

ИГЕМ РАН  
СМУиС ИГЕМ РАН



# НОВОЕ В ПОЗНАНИИ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Сборник материалов

VIII Российской молодёжной научно-практической Школы  
с международным участием

Научное электронное издание



26 - 30 ноября 2018 г.  
ИГЕМ РАН, Москва

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)

# **Новое в познании процессов рудобразования**

Восьмая Российская молодёжная научно-практическая школы

*26 – 30 ноября 2018 г.*

Москва-2018

УДК 553+552+548/549+550.4+550.3+502/504+550.93

ББК 26.3

Н 74

Новое в познании процессов рудообразования: Восьмая Российская молодёжная научно-практическая Школа, Москва, 26-30 ноября 2018 г. Сборник материалов - Электрон. дан. (1 файл: 45 Мб) - М.: ИГЕМ РАН, 2018.

В сборнике представлены материалы Восьмой Российской молодежной научно-практической Школы «Новое в познании процессов рудообразования». Пленарные лекции и доклады посвящены изучению различных вопросов геологии, минералогии и геохимии рудных месторождений, а также вопросам геоэкологии. Задача Восьмой Школы – знакомство студентов, аспирантов и молодых специалистов с новейшими достижениями в изучении процессов рудообразования.

Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ).

Редакторы: В.А. Петров, Е.Е. Амплиева, С.А. Устинов, Е.В. Ковальчук

УДК 553+552+548/549+550.4+550.3+502/504+550.93

ББК 26.3

Н 74

ISBN 978-5-88918-053-1

© Коллектив авторов, 2018  
© ИГЕМ РАН, 2018  
© СМУиС ИГЕМ РАН, 2018

## Структурно-химическое состояние примеси серебра и индия в синтетических сфалеритах по данным рентгеновской спектроскопии поглощения.

Трофимов Н.Д.<sup>1,2</sup>, Филимонова О.Н.<sup>1</sup>, Ковальчук Е.В.<sup>1</sup>, Абрамова В.Д.<sup>1</sup>, Квашина К.О.<sup>3</sup>, Чареев Д.А.<sup>4</sup>, Никольский М.С.<sup>1</sup>, Евстигнеева П.В.<sup>1</sup>, Згурский Н.А.<sup>5</sup>, Тагиров Б.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИГЕМ РАН, г. Москва, [trofim-kol@mail.ru](mailto:trofim-kol@mail.ru)

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

<sup>3</sup>Европейский источник синхротронного излучения (ESRF), г. Гренобль, Франция

<sup>4</sup>ИЭМ РАН г. Черногоровка

<sup>5</sup>Международный университет «Дубна», г. Дубна

### Введение

За последние десятилетия In стал одним из наиболее востребованных элементов, используемых в области высоких технологий. Главным источником In является сфалерит - основной минерал колчеданных Zn и Zn-Cu руд, при переработке которых попутно извлекается In. Содержание In в сфалерите коррелирует с концентрацией Cu: концентрация обоих металлов может достигать десятых долей масс.% при их совместном нахождении. Повышенные концентрации In и Cu в сфалерите связывают с образованием изоморфного твёрдого раствора с компенсацией заряда по схеме:  $Cu^{+} + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$  (Cook et. al., 2009). Другим элементом 1b подгруппы периодической системы, встречающимся в сфалерите, является Ag. На основании схожих химических свойств Cu и Ag можно предположить, что аналогичный механизм замещения с образованием твёрдого раствора в In-содержащем сфалерите реализуется и для Ag. Задачей данной работы является определение структурнохимического состояния (степени окисления, позиции в структуре, межатомных расстояний) Ag и In при совместном присутствии в синтетических кристаллах сфалерита методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS). Экспериментальные и аналитические методы

Легированные Ag и In кристаллы сфалерита были синтезированы методом газового транспорта (образцы № 4152 и 4169) в печах сопротивления с горизонтальным температурным градиентом. Порошкообразная шихта, состоящая из 0,5 г. ZnS и примесей Ag<sub>2</sub>S и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, вместе с 10 мг транспортного реагента (кристаллический I<sub>2</sub>) были помещены в ампулы из кварцевого стекла (8 мм внутренний диаметр, 11 мм внешний диаметр, 110 мм длина). Ампулы с образцами № 4152 и 4169 были запаяны под вакуумом в пламени кислородной горелки и на 20 дней помещены в печи. Температура на горячем (шихта) и холодном (кристаллы) концах составила соответственно 850 и 750°C. Порошкообразный образец № 4197 был приготовлен методом сухого синтеза в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла из сульфидов, взвешенных в необходимых мольных соотношениях, при температуре 550°C в течение четырёх недель с одним промежуточным перетирированием. По окончании эксперимента ампулы были закалены в холодной воде. По данным рентгеноструктурного фазового анализа фазовый состав кристаллов отвечал чистому сфалериту (предел обнаружения ~5 об.%). Полученные кристаллы были исследованы методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС) и методом рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и EXAFS (спектроскопия околоразовой и дальней тонкой структуры соответственно)

### Результаты и обсуждение

Химический состав синтезированных сфалеритов приведён в табл.1. СЭМ-изображения не выявили металлического Ag в синтезированных кристаллах. Данные ЛА-ИСП-МС

подтвердили гомогенность распределения  $^{113}\text{In}$  и  $^{107}\text{Ag}$  вдоль профиля относительно основных компонентов (Zn, S).

Таблица 1 Состав шихты и результаты анализов РСМА и ЛА-ИСП-МС

№ образца	Состав стартовой смеси	РСМА масс.%±2σ					ЛА-ИСП-МС ppm±2σ	
		Zn	S	In	Ag	Всего	$^{107}\text{Ag}$	$^{113}\text{In}$
4152	ZnS+1% Ag <sub>2</sub> S	66,43± 0,54	33,77± 0,37	-	н.п.о.	100,2±0,9 0	23± 1	-
4169	ZnS+0.125% Ag <sub>2</sub> S+ 0.125% In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	65.76± 0.050	33.90± 0.32	0.02± 0.01	0.03± 0.02	99.71± 0.84	180±7	160±8
4197	ZnS+6% Ag <sub>2</sub> S+ 8% In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Состав образца соответствует составу исходной шихты.						

Измерения рентгеновских спектров поглощения для Ag K-края и In K-края проводились на линии BM20 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Спектры XANES для Ag и In в синтетических сфалеритах и в стандартах (Ag, AgInS<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) показаны на рис. 1а и б соответственно. Форма спектров XANES K-края поглощения Ag (рис. 1а) указывает на присутствие двух форм нахождения серебра: Ag<sup>0</sup> (является основной в Обр. № 4152, 4169) и Ag<sup>+</sup> (Обр. № 4197). При этом наблюдается закономерное смещение положения первого интенсивного пика (белой линии, БЛ) в ряду образцов и стандартов: БЛ<sub>AgInS<sub>2</sub></sub><БЛ<sub>4197</sub><БЛ<sub>4169</sub><БЛ<sub>4152</sub><БЛ<sub>Ag</sub>. Эта зависимость связана с увеличением доли металлического Ag<sup>0</sup> в этом ряду. Отметим, что спектр XANES K-края поглощения Ag для образца № 4197, в котором Ag находится в степени окисления +1, отличается от спектра стандарта AgInS<sub>2</sub>. Этот факт свидетельствует в пользу того, что в образце № 4197 Ag находится в виде твёрдого раствора в сфалерите. Форма спектров K-края поглощения In в образцах отличается от In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (рис. 1б). В то же время, спектры образцов близки по форме и по положению края поглощения (КП) и БЛ к спектру AgInS<sub>2</sub>. Таким образом, «формальная» степень окисления In отвечает +3, а локальное атомное окружение In в образцах сфалерита близко к фазе AgInS<sub>2</sub>.

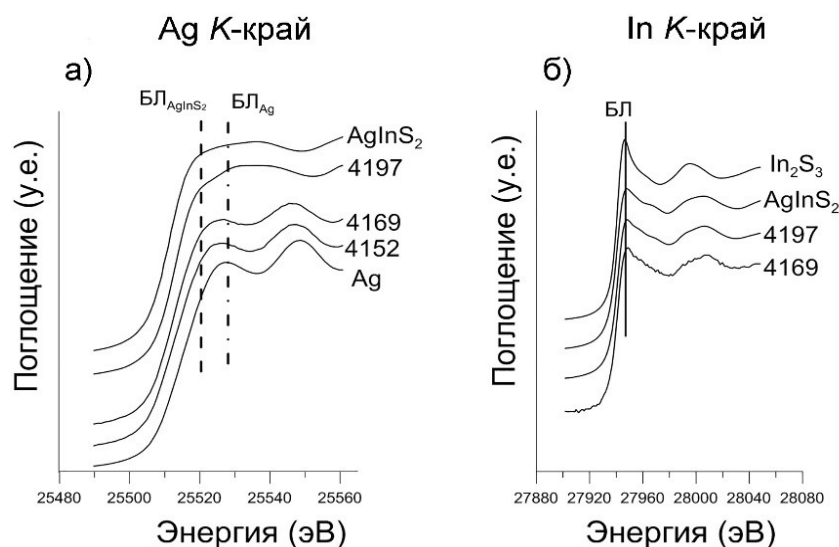
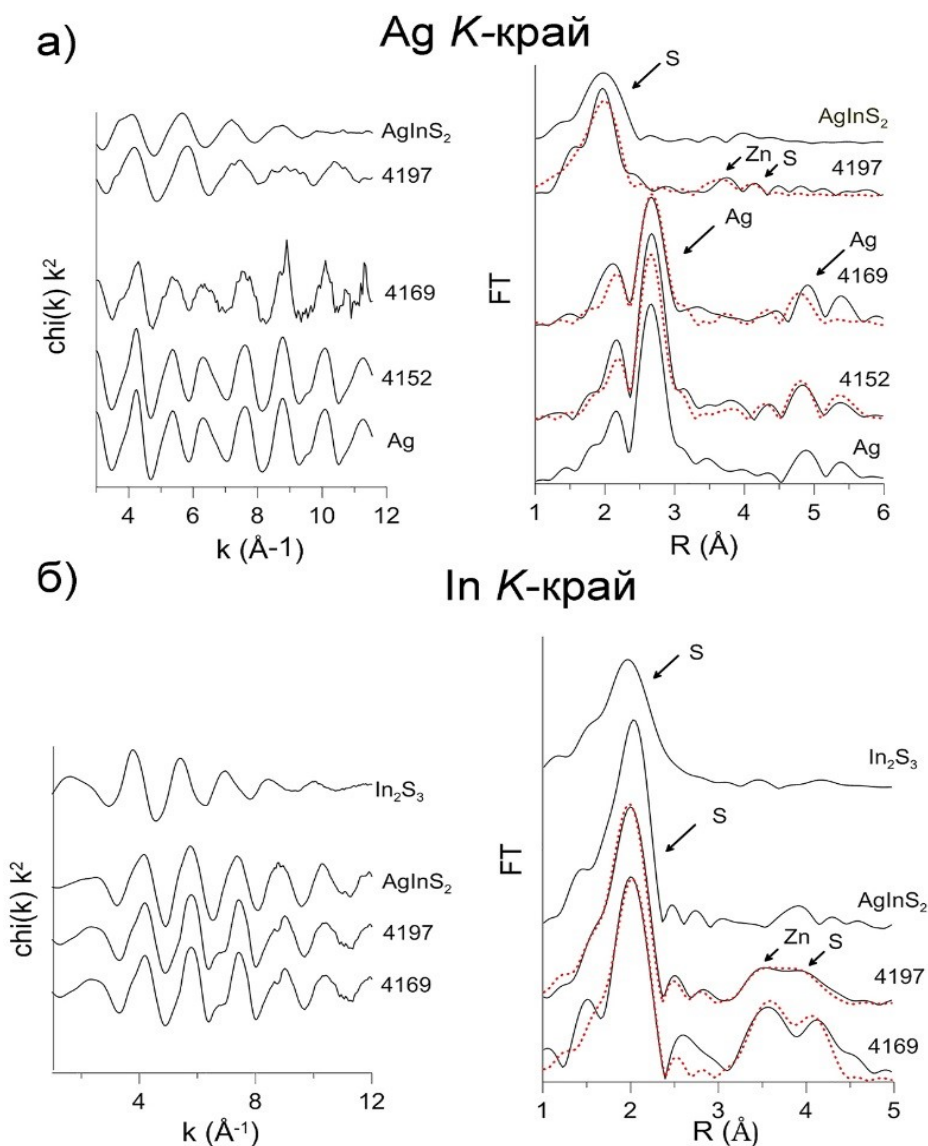


Рисунок. 1. Околокраевая структура рентгеновских спектров поглощения Ag K-края (а) и In K-края (б) в сфалеритах и стандартах (AgInS<sub>2</sub>, Ag, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

Вертикальными линиями отмечены максимумы белой линии (БЛ) в стандартах (для Ag K-края) и синтезированных образцах (для In K-края).

Анализ EXAFS-спектров, записанных на Ag K-крае поглощения (рис. 2 а) показал, что в образце № 4197 Ag изоморфно замещает Zn в катионной позиции. Ag находится в тетраэдрическом окружении атомов серы, расположенных на расстоянии  $2.49 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Вторая координационная сфера незначительно расширяется ( $N_{\text{Zn}} \sim 12$ ,  $R_{\text{Ag-Zn}} \sim 3.91 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ), а межатомные расстояния в третьей координационной сфере ( $N_s \sim 12$ ,  $R_{\text{Ag-S}} \sim 4.19 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ) существенно занижены относительно чистого сфалерита ( $R_{\text{Zn-S}} \sim 4.43 \text{ \AA}$ ). В образце № 4152 большая часть Ag присутствует в форме  $\text{Ag}^0$  ( $N_{\text{Ag}} \sim 8.3 \pm 1.5$ ,  $R_{\text{Ag-Ag}} = 2.86 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ; параметры локального атомного окружения для металлического Ag:  $N_{\text{Ag}} = 12$ ,  $R_{\text{Ag-Ag}} = 2.88 \text{ \AA}$ ). В образце сфалерита № 4169 локальное окружение Ag наследуется от металлического серебра и Ag, находящегося в твёрдом растворе в катионной позиции Zn.



**Рисунок 2. Сравнение осциллирующих частей EXAFS спектров (слева) и их Фурье-трансформант (справа) для Ag K-края (а) и In K-края поглощения (б).**

Сплошные линии – эксперимент, пунктир – результат подгонки.

Наилучшее описание EXAFS-спектров, записанных на K-крае поглощения In (рис. 2б), достигается при изоморфном замещении в катионной позиции  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{In}$ . Локальное атомное окружение In в образцах № 4197 и 4169 идентично независимо от концентрации Ag (для первой сферы  $N_s \sim 4$ ,  $R_{\text{In-S}} \sim 2.48 \text{ \AA}$ ). Отметим, что межатомное расстояние In-S существенно возрастает относительно расстояния Zn-S в чистом сфалерите ( $2.31 \text{ \AA}$ ). В образце № 4197 (Ag в виде твёрдого раствора) вторая координационная сфера In состоит из 12 атомов Zn ( $R_{\text{InZn}} \sim 3.93 \pm 0.01$ ), а третья

из 12 атомов S ( $R_{In-S} \sim 4.48 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ). В образце № 4169, содержащем  $Ag^0$ , во второй координационной сфере In наблюдается вклад тяжёлого атома Ag. Таким образом, нами показано, что в случае совместного присутствия Ag и In в сфалерите происходит образование твёрдого раствора с компенсацией заряда:  $Ag^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ . Образование твёрдого раствора приводит к изменению межатомных расстояний, а симметрия координационных полиэдров наследуется от сфалерита. Эта схема идентична для Cu и Ag. В образце, не содержащем In, доминирующей формой Ag становится металл ( $Ag^0$ ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-77-00078) и ESRF (эксперимент ES-703).*

Cook N. J., Ciobanu C. L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. Т. 73. №. 16. С. 4761-4791.