

УДК 549.321 : 548.32

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В МИНЕРАЛАХ
СУЛЬФИДА ЦИНКАТАУСОН В. Л., МАКЕЕВ А. Б., АКИМОВ В. В.,
ПАРАДИНА Л. Ф.

Кристаллы сфалерита, полученные методом гидротермального синтеза при 400 и 330°С, давления 100 МПа в ассоциации с дигенитом или ковеллином, содержат микронеоднородности в виде включений медьсодержащих фаз различного размера, а также областей равномерного распределения меди, но повышенных ее содержаний (до 0,4–0,5 мас.%), превосходящих равновесную растворимость Си в безжелезистом сфалерите в данном температурном интервале. Существование этих областей, имеющих линейные размеры до 40–50 мкм, связывается с увеличением растворимости меди в локальных областях кристалла с повышенной плотностью дислокаций. Охарактеризованы кристаллохимические особенности природных ассоциаций «вюрцит 4Н+сфалерит (вюрцит 2Н)». Показано, что вюрцит 4Н отличается от сосуществующего сфалерита (или вюрцита 2Н) повышенными содержаниями меди, распределенной в кристаллах неравномерно: фиксируются обогащенные медью участки (до 2 мас.%), состоящие из узких зон, чередующихся перпендикулярно с-оси кристалла.

В свете полученных данных обсуждается возможный механизм стабилизации полнитопа 4Н и генетическая природа включений медьсодержащих фаз в минералах сульфида цинка.

Среди элементов-примесей сульфида цинка медь занимает особое положение. Способность замещать цинк как в форме Cu^+ , так и Cu^{2+} [1] или занимать октаэдрические пустоты структуры [2] отличают медь от таких обычных изоморфных примесей сульфида цинка, как Cd, Mn, Fe. С медью в ZnS связаны некоторые проблемы, и наиболее интересная из них заключается в аномалиях растворимости Си. В чистом сульфиде цинка растворимость CuS в зависимости от температуры описывается выражением¹

$$\lg (\text{мол. \% CuS}) = -\frac{4033}{T, \text{ К}} + 3,269, \quad (1)$$

которое, как предполагают [3], правомерно в интервале температур от 1100 до, по крайней мере, 500°С. В железистом сфалерите, ассоциирующем с пирротинном, пиритом и промежуточным твердым раствором, близким по составу к кубаниту, растворимость CuS представляется уравнением [4]

$$\lg (\text{мол. \% CuS}) = -\frac{3735}{T, \text{ К}} + 4,202. \quad (2)$$

При температурах ниже 500°С и атмосферном давлении предельные концентрации CuS в сфалерите не должны превышать 0,01 мол. % по (1) или 0,2 мол. % по (2).

В последнее время Коджима и Сугаки [5] выполнили детальное исследование состава сфалерита в различных минеральных ассоциациях системы Cu-Fe-Zn-S , полученных в гидротермальных условиях при 300–500°С, и установили, что растворимость CuS в сфалерите не превосходит 2,4 мол. % и не зависит от отсутствия серы в системе.

В большинстве своем природные безжелезистые сфалериты действительно содержат очень мало меди, но имеются удивительные и пока необъясненные исключения из этого правила. Так, гипергенный медистый сфалерит, содержащий по данным микрозондового анализа 2–4, а в отдельных участках даже 15 мас. % Си (23 мол. % CuS) и возникший как

¹ В оригинальной работе [3] концентрация выражена в мол. % Cu_2S .

промежуточная фаза при замещении сфалерита джарлентом ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$), был обнаружен Кларком и Силлитом [6] в сульфидных рудопроявлениях на севере Чили. Обратная корреляция меди с цинком, переменный состав минерала и близкая к единице величина отношения суммы металлов к сере дают основание предполагать образование твердого раствора (Zn, Cu) S. Позднее сходный медно-цинковый сульфид, тесно ассоциирующий с ковеллином, был установлен в качестве вторичного минерала в полиметаллической руде Риддер—Сокольного месторождения [7]. Содержания меди в нем оказались еще выше — до $23,5 \pm 2$ мас. %.

Обсуждаемые находки явно приурочены к относительно низкотемпературным минеральным образованиям. В подобных условиях может формироваться не только медистый сфалерит, но и медистый вюрцит. Фрэнцель и Оттемаш [8] описали парагенезис вюрцита, сфалерита, пирита, марказита, идаита, лузонита и галенита из медно-цинкового месторождения Нукундаму (Фиджи), в котором вюрцит был представлен практически безжелезистой медьсодержащей разновидью (2,8 мас. % Cu). Ассоциирующей с ним сфалерит содержал лишь 0,2 мас. % Cu. По мнению авторов [8], данный парагенезис образовался при очень низкой температуре в эпитермальной области. Особенности структуры вюрцита не были исследованы из-за недостатка материала.

При изучении образцов ZnS из рудопроявлений и минерализованных зон каменноугольных отложений на северо-восточном крыле Пайхойского антиклинория (Полярный Урал) было выявлено широкое распространение медьсодержащего вюрцита, представляющего политипный модификацией 4II [9, 10]. Содержания меди в кристаллах достигали 3,3 мас. % (5,1 мол. % CuS) и не могли быть объяснены ни присутствием в пробах халькопирита ($\leq 0,1$ мас. % Fe), ни включениями иногда наблюдававшегося в парагенетической ассоциации сульванита (содержания ванадия от 0,01 до 0,08 мас. %). Оценки термодинамических параметров образования кристаллов приводят к следующим значениям: T 150—240° C, P 50—70 МПа [9]. Установление причин повышенных против равновесной растворимости содержаний меди в ZnS требует анализа кристаллохимических особенностей вюрцита 4II и сосуществующего с ним сфалерита, особенно с точки зрения распределения меди и, кроме того, экспериментального уточнения характера и пределов вхождения меди в ZnS при относительно низких температурах, чему и посвящена предлагаемая работа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

Опыты проведены в автоклавах из нержавеющей стали объемом 200 см³ с винтовым затвором, оснащенных вкладышами плавающего типа из титанового сплава ВТ-8. Технические вопросы гидротермальных экспериментов по синтезу сульфидов ранее подробно рассматривались [11]. Опыты проводили градиентным методом при температурах в зоне роста 330 и 400° C и давлении 100 МПа. Градиент температуры по внешней стенке автоклава составлял 0,6 и 0,4 град/см, продолжительность экспериментов — 17 и 10 сут. Опыты закапчивали погружением автоклавов в холодную проточную воду. Для приготовления шихты и растворов использовали следующие реактивы: ZnS (х. ч.), Zn, NaCl, NaOH (ч. д. а.), Cu, S, NH_4Cl (ос. ч.), Cu_2S , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.).

Кристаллические фазы, полученные в опытах, а также природные образцы вюрцита (4II, 2II) и сфалерита изучали с помощью микрорентгеноспектрального, рентгеноструктурного и атомно-абсорбционного методов анализа.

Микроанализ выполнен на приборе JСХА-733 фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе и диаметре зонда 30 нА и 3 мкм соответственно. Кристалл-анализаторами служили LiF , (CuK_α , ZnK_α , MnK_α) и PET (SK_α , CdL_α). В каждом зерне пробы было проанализировано от трех до десяти точек при числе параллельных определений не менее

трех. Управление микрозондом и расчет концентраций осуществляли с помощью мини-ЭВМ PDP-11/04. Вычисления проведены ZAF-методом по общепринятым формулам Данкамба, Филибера, Рида.

При анализе фаз на основные компоненты и определении Cu в синтетических и природных кристаллах ZnS в качестве стандартных образцов использовали халькопирит и сфалерит. Природный материал анализировали также на Cd и Mn (стандарты — синтетические гринокит и твердый раствор $(\text{Zn}, \text{Mn}) \text{S}$). Предельное обнаружение меди определено как 0,08 мас.%. Железо и ванадий в природных минералах, а также цинк в дигените и ковеллине не обнаружены ($< \sim 0,1$ мас.%). Относительные погрешности микроанализа в дигените и ковеллине: Cu — 0,2, S — 0,7%, в сфалерите и вюрцитите: Zn — 0,5, S — 1,5, Cu (в участках равномерного распределения) — 2, Mn и Cd — 4%.

При анализе природного материала применен также атомно-абсорбционный метод (спектрофотометр Перкин — Элмер-403)². Контроль осуществляли по стандартным образцам ВНИИСО им. И. П. Бардина. Относительная ошибка определения Cd — 5%, Mn и Fe — не более 2%. Погрешность анализа Cu установить трудно из-за ее неравномерного распределения в пробах (см. ниже). Воспроизводимость определений была порядка ± 20 отн. %.

Диагностика фаз и измерения параметров элементарных ячеек сфалерита и вюрцита (4H, 2H) выполнены на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ (Ni-фильтр) и $\text{FeK}\alpha$ -излучении. Методические подробности определения параметров 3С и 2H даны в работе [11]. Здесь уместно остановиться только на измерениях параметров элементарной ячейки вюрцита 4H. Наиболее приемлемым оказалось использование пары рефлексов 10.0 и 10.6, позволившее получить воспроизводимые результаты с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ (a) и $\pm (3-4) \cdot 10^{-4}$ нм (c). Измерения выполнены в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Внутренние стандарты KCl и NaCl готовили из чистых монокристаллов. Использовали отражения 222 KCl и 111 NaCl , которые записывали на диаграммную ленту самописца вместе с определяемыми рефлексами 4H при сканировании со скоростями $1/4$ (отражение 10.6) и $1/8$ (10.0) град/мин. Применяли четырехкратную запись рефлексов образца и стандарта при чередовании направлений вращения детектора. Скорость движения диаграммной ленты — 600 мм/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ОПЫТОВ

В опытах при 400°С в 2*m* NH_4Cl получены довольно крупные (до 2 мм) иссиня-черные кристаллы дигенита в форме неправильных октаэдров. Сфалерит образовывал поликристаллические агрегаты, как правило, темноокрашенные из-за многочисленных включений дигенита, но в тонких слоях — прозрачные, светло-коричневые, иногда с голубоватым или зеленоватым оттенком. Размер отдельных зерен сфалеритовых агрегатов достигал 1 мм, но чаще был $\sim 0,5$ мм и менее. Из шихты $\text{Zn} + \text{Cu} + \text{S}$ дигенит рос в виде поликристаллических пленок с размером отдельных кристаллов 0,1—0,5 мм, в растворе NaCl отмечался незначительный перенос вещества, кристаллы в среднем были более мелкими, чем выросшие из раствора NH_4Cl , хотя отдельные зерна дигенита достигали 0,5 мм. При 330°С из шихты Cu_2S получена ассоциация дигенит + ковеллин, а из шихты ZnS при введении CuCl_2 в раствор хлористого аммония — ассоциация сфалерит + ковеллин. Ковеллин образует тонкие гексагональные пластинки шириной до 0,8 мм, синие, часто с побелалостью красноватого цвета. Сфалерит темный, с красноватыми и синими внутренними рефлексами (следствие прорастания тонких пластинок ковеллина), в малых кристаллах — светло-желтый, иногда с голубоватым или зеленоватым оттенком. Размер кристаллов сфалерита — до 0,8 мм. Минералы диагностированы методами рентгенофазового и микрорентгено-спектрального анализа. Условия опытов и их результаты даны в табл. 1.

² Анализ выполняла Т. М. Пастушкова.

Таблица 1

Результаты опытов в системе Zn—Cu—S при P 100 МПа

№ опыта	Состав исходной шихты			Состав и свойства раствора-минерализатора			T, °C	Продолжительность опыта, сут	Полученные фазы	Составы фаз по данным рентгено-спектрального микроанализа	
	качественный	Cu ₂ S или 2Cu+S, мас.%	избыток Cu, по отношению к стехиометрии Cu ₂ S мас.%	концентрации солей	pH исходного раствора	pH раствора после опыта				содержание Cu в сфалерите, мас. % (мол. % CuS)	формула сосуществующего дигенита (ковеллина)
Cu 1-1	Cu ₂ S	100	0	2 m NH ₄ Cl	4,8	1,6	330	10	Dg + Cv	—	Не опр.
Cu 2-1	Cu ₂ S + ZnS	50	0	То же	4,8	2,0	400	10	Sp + Dg	<0,08—0,2 (0,3)	Cu _{1,74} S
Cu 2-2	Cu ₂ S + ZnS	50	0	2 m NaCl	6,2	1,7	400	10	То же	<0,08—0,5 (0,8)	Cu _{1,81} S
Cu 2-3	То же	50	0	2 m NH ₄ Cl + 0,2 m NaOH	8,7	8,4	400	10	»	<0,08—0,2 (0,3)	Cu _{1,78} S
Cu 2-5	Zn + Cu + S	50	0	2 m NH ₄ Cl	4,8	6,5	400	10	»	<0,08—0,4 (0,6)	Cu _{1,78} S
Cu 2-6	То же	20	30	То же	4,8	6,1	400	10	»	<0,08—0,4 (0,6)	Cu _{1,93} S
Cu 3-1	ZnS	0	0	2 m NH ₄ Cl + 0,05 m CuCl ₂	3,2	2,2	330	17	Sp + Cv	<0,08—0,2 (0,3)	Не опр.
Cu 3-2	ZnS	0	0	2 m NH ₄ Cl + 0,2 m CuCl ₂	2,8	1,6	330	17	То же	<0,08—0,2 (0,3)	Cu _{1,00} S

Примечание. Dg — дигенит, Cv — ковеллин, Sp — сфалерит.

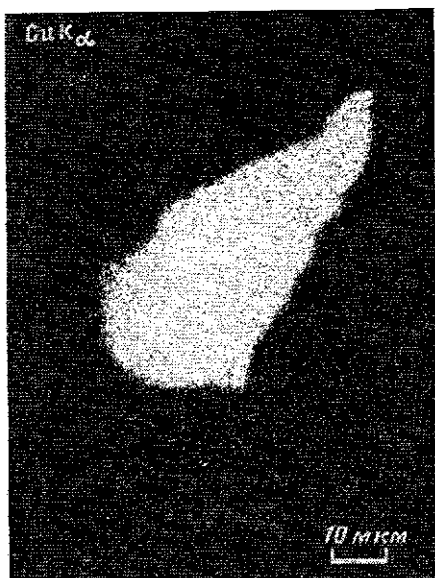


Рис. 1

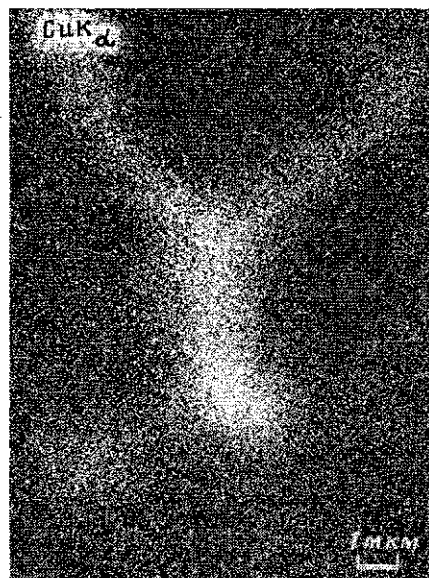


Рис. 2

Рис. 1. Растровое изображение включения дигенита в сфалерите в характеристическом излучении $\text{CuK}\alpha$ (оп. Си 2—3)

Рис. 2. Неоднородность II типа в медьсодержащем сфалерите. (оп. Си 2—6)

При электронно-зондовом исследовании синтетического сфалерита устанавливается три вида микронеоднородности его кристаллов: относительно крупные (20—50 мкм) включения дигенита неправильной формы (рис. 1); микровключения Си-содержащей фазы неустоявшегося состава размером 2—4 мкм, в окрестностях которых сформированы зоны повышенных концентраций меди (рис. 2); участки с равномерным, но повышенным по сравнению с основным объемом кристалла содержанием меди. Эти участки или зоны хорошо обнаруживаются, так как исследуемые кристаллы люминесцируют под зондом: синий и фиолетовый тона свечения характерны для областей, в которых концентрация Си ниже предела обнаружения, тогда как в областях с ярким зеленым свечением содержания Си постоянно выше этого предела и достигают 0,4—0,5 мас. % (табл. 1). Размеры обогащенных медью участков до 40—50 мкм, их распределение по кристаллам носит случайный характер и не обнаруживает какой-либо зависимости от других типов неоднородности, рассмотренных выше. В пределах этих областей микровключений не наблюдается, границы их диффузные и имеют неправильную форму (рис. 3). Выяснилось также, что в обогащенных Си зонах повышено содержание хлора (рис. 4), но количественно определить Cl не удалось. Параметр элементарной ячейки сфалерита составляет $0,54083\text{—}0,54088 \pm \pm 0,00005$ нм, т. е. в пределах ошибки измерения остается постоянным. Концентрации Си в обогащенных ею зонах не обнаруживают четкой корреляции с составом сосуществующей фазы меди, хотя, по-видимому, имеется слабая тенденция к увеличению аномальных содержаний Си в сфалерите при переходе от ассоциации $\text{ZnS} + \text{CuS}$ к $\text{ZnS} + \text{Cu}_2\text{S}$ (табл. 1). Надо, впрочем, иметь в виду, что эти ассоциации получены при разных температурах.

ДАННЫЕ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА

В подавляющем большинстве образцов присутствуют два типа (I и II) кристаллов сульфида цинка. Тип I характеризуется гексагональными габитусными формами — пирамидальными и призматическими, удлиненными по оси *c*. Устанавливается зональность в окраске в виде полос, перпендикулярных к оси удлинения (рис. 5, темные полосы на светлом фоне

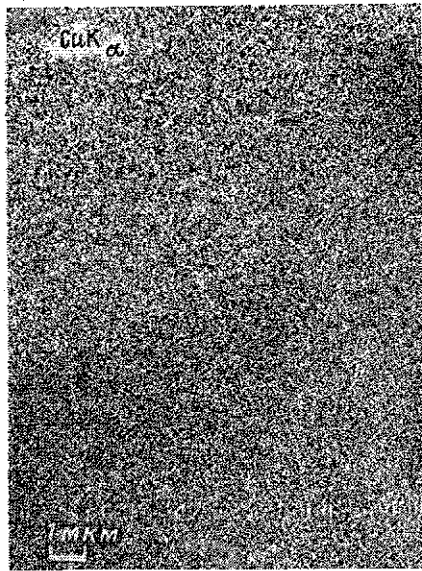


Рис. 3

Рис. 3. Неоднородность III типа в медьсодержащем сфалерите (оп. Cu 2—6). Граница зоны с повышенным содержанием меди (0,4 мас.%)

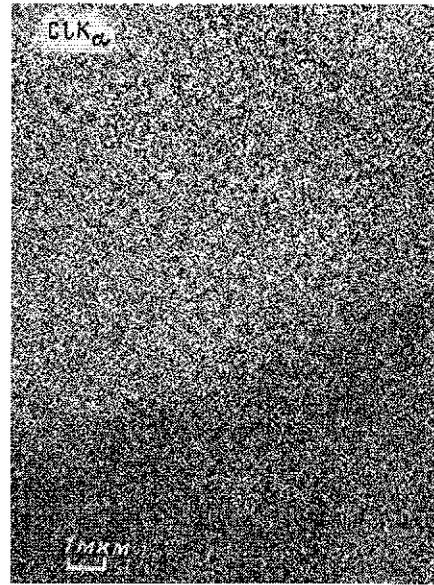


Рис. 4

Рис. 4. Граница обогащенной медью зоны в характеристическом излучении SiK_{α} . Оп. Cu 2—6

в правой части кристалла). Кристаллы размером 1 мм темноокрашены, но в тонких слоях — прозрачны, бурого, иногда красноватого цвета. Тип II представлен как гексагональными, так реже и кубическими (сфалеритовыми) формами роста и резко отличается от типа I прозрачностью (независимо от размера) и окраской, варьирующей от светло-желтой до светло-коричневой, иногда розовой. Наблюдались случаи тесного контакта I и II с образованием сростаний и прослоек I в II, но чаще зерна были представлены только одним типом. Согласно рентгенофазовому анализу, тип I является вюртцитом 4Н, как правило, с примесью сфалерита, тогда как тип II — сфалеритом или (в единственном случае) вюртцитом 2Н. Дифракционные данные для образца вюртцита 4Н, содержащего 5 мас. % Cu (по результатам валового анализа методом атомной абсорбции), представлены в табл. 2 в сопоставлении с данными расчетов Ф. Г. Смита [12]. Табл. 2 не только не оставляет сомнений в правильности диагностики, но и показывает отсутствие каких-либо других фаз³ кроме 4Н и 3С. Специальные исследования показали, что при определенном режиме съемки в смеси со сфалеритом или вюртцитом можно надежно определить дигенит или ковеллин при их содержаниях $\geq 2-3$ мас.%. В образцах вюртцита 4Н с высокими содержаниями меди ни эти, ни другие возможные фазы Cu не были обнаружены при самом тщательном изучении. Данные по составам сосуществующих вюртцита 4Н (I) и сфалерита (вюртцита 2Н в одном случае) (II), а также по параметрам их элементарных ячеек представлены в табл. 3. Определения элементов выполнены атомно-абсорбционным методом; содержания в кристаллах Fe и V, с которыми в принципе могла быть связана медь, ниже 0,1 мас.%, что подтвердил и микроанализ. Данные табл. 3 использованы для нахождения зависимостей параметров элементарной ячейки 4Н от состава кристаллов. Эти зависимости задавались в линейной форме:

$$a(c) = a_0(c_0) + K_1 C_{Mns} + K_2 C_{Cds} + K_3 C_{Cus},$$

³ В настоящей работе не проводится разницы между сфалеритом 3С и его микродвойниковой структурой 3С/3С' [10].

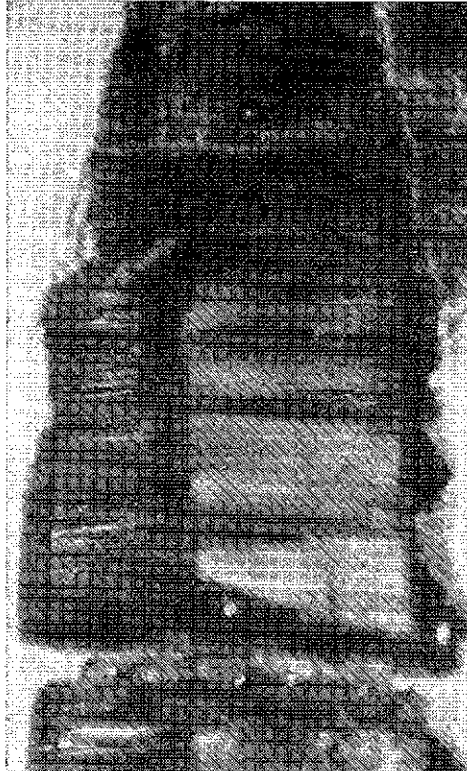


Рис. 5

Рис. 5. Кристалл вюрцита 4Н
Видна зональность в виде полос, чередующихся в направлении оси *c*.
Аншлиф, темнопольное изображение,
увел. 150

Рис. 6. Зоны повышенных содержания меди в вюрците 4Н образец М643 (I)

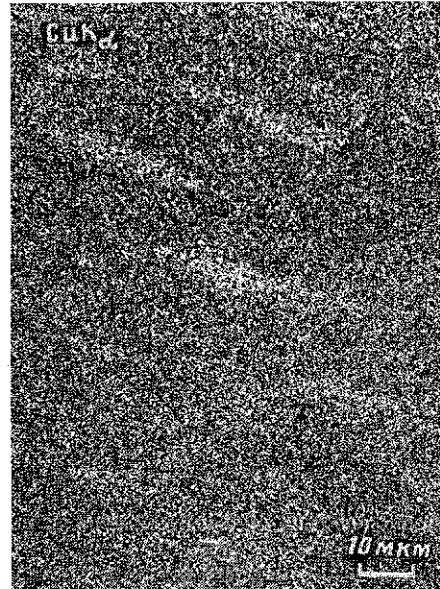


Рис. 6

где $a(c)$ — параметры ячейки (a или c); $a_0(c_0)$ — те же параметры чистого вюрцита 4Н (полагали $a_0^{4H} = a_0^{2H}$, $c_0^{4H} = 2c_0^{2H}$); C_{MeS} — концентрации компонентов в мол.%. Коэффициенты K_1 , K_2 , K_3 находили методом наименьших квадратов путем решения составленной по данным табл. 3 переопределенной системы уравнений с применением преобразования Хаусхолдера [13]. При расчетах на ЭВМ М4030 использовали подпрограмму «решение линейных задач МНК» из работы [14]. Получены следующие уравнения:

$$a_{4H}(\text{нм}) = 0,3823 + 0,00019C_{MnS} + 0,00018C_{CdS} + 0,00001C_{CuS}, \quad (3)$$

$$c_{4H}(\text{нм}) = 1,2513 + 0,00061C_{MnS} + 0,00085C_{CdS} + 0,00016C_{CuS}. \quad (4)$$

Несмотря на ограниченность численных данных (табл. 3) и, как следствие, — невысокую надежность выражений (3, 4) (хотя они и описывают искомые зависимости в пределах экспериментальных ошибок измерения параметров), видно, что Cu не влияет на параметр a ячейки 4Н, но несколько увеличивает параметр c . Сравнивая уравнения (3, 4) с аналогичными зависимостями для Mn , Cd — содержащего вюрцита 2Н [15] и учитывая, что $c_{4H} = 2c_{2H}$, можно убедиться в удовлетворительном их согласии, хотя K_2 в (3) несколько ниже (0,00031 для 2Н), а K_1 в (4) — выше ($2K_1^{2H} = 0,00042$).

При анализе табл. 3 обращают на себя внимание следующие факты. В большинстве проб содержания CuS в вюрците 4Н выше, чем в сосуществующем 3С (2Н), причем иногда значительно: в 34—35 раз (М643, М630). Сосуществующие 4Н и 3С практически не отличаются по содержаниям MnS и CdS и, таким образом, выполненное в настоящей работе более детальное исследование не подтверждает однозначной связи структурного типа с этими примесями, вытекающей как из более ранних данных [10], так и из теоретической модели [16]. Причина расхождения

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рефлексов
образца медистого вюртцита 4Н (образец М630(І) (Пай-Хой)

№ линии	Образец		4Н [12]		3С [12]	
	I/I_0	d_n , нм	d_n , нм	hkl	d_n , нм	hkl
1	2	0,332	0,3309	10.0	—	—
2	5	0,320	0,3202	10.1	—	—
3	10	0,312	0,3121	00.4	0,3121	111
4	2	0,293	0,2927	10.2	—	—
5	<1	0,2705	—	—	0,2703	200
6	<1	0,2597	0,2591	10.3	—	—
7	<1	0,2276	0,2271	10.4	—	—
8	1	0,1998	0,1995	10.5	—	—
9	9	0,1915	0,1911	11.0	0,1911	220
10	1	0,1766	0,1762	10.6	—	—
11	4	0,1632	0,1631	11.4	0,1631	311
12	<1	0,1603	0,1599	20.2	—	—
13	<1	0,1564	0,1571	10.7	0,1560	222
			0,1560	00.8		
14	<1	0,1381	0,1380	20.5	—	—
15	<1	0,1354	—	—	0,1352	400
16	<1	0,1298	0,1296	20.6	—	—
17	1	0,1245	0,1251	21.0	0,1241	331
18	<1	0,1231	0,1227	21.2	—	—
19	<1	0,1213	—	—	0,1209	420
20	<1	0,1173	0,1168	10.10	—	—
21	1	0,1106	0,1104	30.0	0,1104	422
22	<1	0,1076	0,1072	21.6	—	—
23	<1	0,1043	0,1041	30.4	0,1041	333+511
24	<1	0,1000	0,0997	20.10	—	—
25	<1	0,0958	0,0956	22.0	0,0956	440
26	1	0,0916	0,0914	11.12	0,0914	531
27	<1	0,0886	0,0884	21.10	—	—
28	<1	0,0856	—	—	0,0855	620
29	<1	0,0842	0,0840	31.6	—	—

Примечание. ДРОН-3, Си K_{α} , Ni-фильтр. Скорость сканирования 1 град/мин. Уточнение по реперным рефлексам, взятым по эталонам КСІ (222) и SiO₂ (α , 302).

Таблица 3

Фазовый и химический состав, параметры элементарных ячеек минералов ZnS
(Пай-Хой)

№ пробы	Преобладающая фаза	Химический состав, мол.%			Параметры элементарных ячеек, нм		
		MnS	CdS	CuS	4Н (или 2Н)		3С
					$a \pm \Delta \cdot 10^4$	$c \pm \Delta \cdot 10^4$	$a \pm 0,0001$
M630(І)	4Н	0,80	1,78	7,65	0,3829±2	1,2548±5	—
M630(ІІ)	3С	0,64	1,84	0,22	—	—	0,5419
M455(І)	4Н	1,97	2,27	0,73	0,3829±2	1,2548±3	—
M455(ІІ)	3С	Не определяли			—	—	0,5423
M719	4Н	7,64	1,52	0,34	0,3839±3	1,2579±3	—
M721(І)	4Н	2,39	1,84	0,40	0,3832±2	1,2543±4	—
M721(ІІ)	3С	2,60	1,58	0,15	—	—	0,5424
M732(І)	4Н	1,74	2,24	0,40	0,3833±2	1,2549±3	—
M732(ІІ)	3С	1,68	2,11	0,19	—	—	0,5423
M708(І)	4Н	6,23	1,48	0,40	0,3837±2	Не опр.	—
M708(ІІ)	3С	6,82	1,42	0,10	—	—	0,5434
M468(І)	4Н	6,95	2,05	0,43	0,3843±2	1,2570±3	—
M468(ІІ)	3С	6,53	2,11	0,18	—	—	0,5435
M643(І)	4Н	6,27	2,38	4,46	0,3838±2	1,2574±4	—
M643(ІІ)	2Н	9,78	3,60	0,13	0,3852±1	0,6302±2	—

с [10] объясняется тем, что в этой работе химический анализ проводился без выделения типов І и ІІ.

Результаты электронно-зондового микроанализа вюртцита 4Н показали значительную неоднородность в распределении меди при полной однородности по Cd и Mn. Фиксируется два типа неоднородности; зоны по-

вышенных концентраций меди, вытянутые в направлении, перпендикулярном c -оси кристалла и отстоящие друг от друга на 10—15 мкм (рис. 6), и обогащенные медью участки значительной протяженности (несколько десятков микрометров), которые, как иногда удается наблюдать, возникают за счет перекрытия отмеченных выше зон (рис. 7). В этих участках концентрации Cu превышают ее содержания в окружающих областях кристалла в 5—10 раз, достигая 2 мас. %.

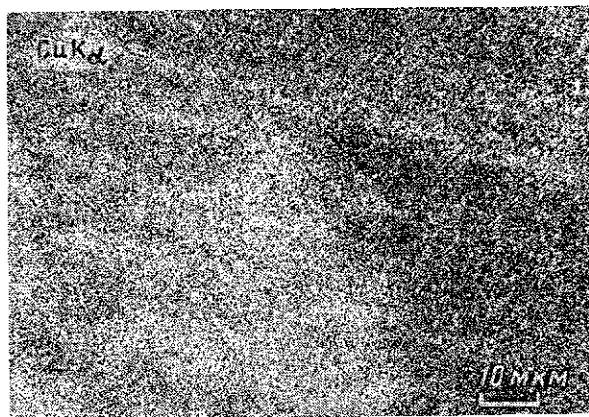


Рис. 7. Перекрытие зон с образованием области высокой концентрации меди (до 2 мас. %). Образец М630 (I)

Обогащенные медью участки, показанные на рис. 6 и 7, на растровых изображениях в лучах MnK_{α} , CdK_{α} не выявляются, так как по содержанию этих элементов они не отличаются от окружающих областей кристалла (см. также табл. 4, зоны A и B зерна 2).

К сожалению, в изученных зернах из проб М630 и М643 нам не удалось обнаружить аномально высоких содержаний меди, выявленных при атомно-абсорбционном анализе (табл. 3). Это еще раз подтверждает крайне неоднородное ее распределение не только в пределах монокристалла, но и между отдельными кристаллами и позволяет предполагать, что в некоторых зернах существуют области с весьма высокими содержаниями меди.

Результаты количественного рентгеноспектрального микроанализа вюртцита 4Н (обр. М630(I), табл. 3) в отдельных точках кристаллов представлены в табл. 4. Статистический анализ приводит к выражению ат. % $Zn=49-1,2$ ат. % Cu , практически означающему замещение «атом на атом». В ходе микроанализа нам не удалось обнаружить явных свидетельств присутствия меди в виде собственной фазы. Если такие включения существуют, они должны быть по размеру $<0,1$ мкм и обнаруживаться с помощью более высокоразрешающих методов, чем примененный в настоящей работе. Однако, вся совокупность представленных данных даст основание полагать, что подобные субмикровключения по крайней мере не являются преобладающей формой нахождения меди в вюртците 4Н. Завершая описание экспериментальных результатов, отметим, что количественный микроанализ сосуществующего с 4Н сфалерита (обр. М630(II)) и вюртцита 2Н (М643(II)) полностью подтвердил данные атомной абсорбции (табл. 3), а попытки качественно обнаружить хлор в обогащенных медью областях кристаллов вюртцита 4Н не дали положительного результата.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система Zn — Cu — S. Прежде всего заметим, что наблюдавшиеся участки с повышенным содержанием меди в синтетических кристаллах сфалерита едва ли могут сформироваться только вследствие флуктуаций

Таблица 4

Результаты количественного рентгеноспектрального микроанализа медьсодержащего вюртцита 4Н в отдельных точках зерен образца М630(1), ат. %

№ зерна	Zn	Cd	Mn	Cu	(Σ Me/S) _{ат}
1	48,1	1,1	0,5	0,4	1,00
	47,6	0,9	0,4	0,6	0,99
2 (зона А)	48,7	0,9	0,4	0,2	1,00
	48,9	1,0	0,4	0,2	1,01
2 (зона Б)	48,4	1,0	0,4	0,9	1,02
	47,7	0,9	0,5	1,2	1,00
	48,8	0,9	0,5	1,0	1,02
3 (зона А)	48,9	1,1	0,4	0,6	1,02
	49,2	0,9	0,5	0,6	1,02
	49,0	0,9	0,4	0,7	1,02
3 (зона Б)	46,2	1,0	0,4	1,0	0,97
	47,1	1,0	0,5	1,4	1,00
	47,4	1,0	0,5	1,4	1,00
4	48,1	1,1	0,4	0,3	1,00
	48,4	1,0	0,5	0,6	1,01

условий роста, вызванных градиентом температуры в опытах. Коэффициент диффузии Cu в монокристаллах ZnS ($D_{Cu, ZnS}$) при 500°С составляет $1,5 \cdot 10^{-9}$ см²с⁻¹ [17]. На основании отмеченной в [17] аналогии с ZnSe при 400°С $D_{Cu, ZnS} \approx 5 \cdot 10^{-10}$ см²с⁻¹ — довольно велик; обычно в сульфиде Zn, Cd и родственных соединениях такой порядок D отвечает гораздо более высоким температурам. Если учесть, что при 400°С опыт длился 10 сут и допустить, что указанные неоднородности существовали при этой температуре по крайней мере 1 сут (иначе бы они не наблюдались в теле кристалла), то расстояние, на которое могла продиффундировать медь (0,1 мм), оказывается соизмеримым с величиной полученных кристаллов. Трудно ожидать, что зоны размером в несколько десятков микрон могут сохраниться в таких условиях: они должны распаться еще в процессе роста. Следовательно, обсуждаемые неоднородности должны каким-то образом закрепиться в кристалле еще на стадии его образования. Механизм подобного закрепления известен — он связан с формированием примесных атмосфер вблизи дислокаций и представляет собой один из механизмов релаксации поля напряжений, создаваемого дислокацией и примесными атомами [18]. Можно ожидать (по аналогии, например, с арсенидом индия [19]), что растворимость Cu зависит от плотности дислокаций в кристаллах (ρ), существенно увеличиваясь в локальных участках с повышенной плотностью. По данным [20], плотность хаотически распределенных дислокаций в полученных гидротермальным методом в аналогичных условиях кристаллах сфалерита составляет $8 \cdot 10^9$ — $3 \cdot 10^{10}$ см⁻². В кристаллах с такой плотностью дефектов реально значительное увеличение растворимости атомов примеси, вызванное наличием случайных полей внутренних напряжений. Для случая ансамбля независимо расположенных прямолинейных дислокаций это увеличение можно количественно оценить по следующей формуле [21]:

$$\ln C^*/C = \frac{(\Delta V_0)^2 G^2 b^2 \rho}{2k^2 T^2}, \quad (5)$$

где C^* и C — растворимости атомов примеси в кристалле со случайными полями внутренних напряжений и без таковых; ΔV_0 — локальное изменение объема при замене атома матрицы атомом примеси; G — модуль сдвига; b — вектор Бюргера наиболее устойчивых в данной структуре дислокаций; k — постоянная Больцмана; T — температура, К.

При расчете по (5) существует неопределенность в оценке ΔV_0 . Использование атомных или ионных радиусов является слишком грубым приближением, поскольку следует ожидать значительных отличий табличных радиусов от действительных размеров ионов в кристаллах соеди-

нений с промежуточным между ионным и ковалентным характером связи, к которым принадлежит ZnS [22]. Для оценки ΔV_0 мы воспользовались данными по параметру элементарной ячейки твердого раствора (Zn, Cu, Fe)S со структурой сфалерита [23]. При постоянном содержании FeS (например, 40 мол.%) в области невысоких концентраций CuS параметр уменьшается на $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ нм на каждый 1 мол.% CuS. Отсюда разница в атомных объемах Zn и Cu в структуре сфалерита может быть приблизительно оценена в $4 \cdot 10^{-24}$ см³. Вектор Бюргера определен для наиболее устойчивых в ГЦК-решетке дислокаций $1/2 \langle 110 \rangle$. Величина $\ln C^*/C$ составляет в нашем случае 5—6 или 2—3, если ориентироваться на уравнения (1) или (2) и использовать данные табл. 1. Плотность дислокаций по (5) в среднем составляет соответственно $4 \cdot 10^{10}$ и $2 \cdot 10^{10}$ см⁻², что выглядит вполне реальным в свете упомянутых выше данных [20].

В вопросе о причинах неравномерности в распределении дислокаций нет полной ясности. Понижение однородности кристалла, возникновение ростовых напряжений связывают с вхождением среды в состав кристалла [24]. Действительно, в участках с повышенными содержаниями меди обнаруживается хлор — единственный «перудный» компонент раствора — минерализатора, который мог быть уверенно обнаружен в кристаллах с помощью микроанализа. Источниками дислокаций являются и микровключения фаз [25]: деформация решетки кристалла вблизи них также приводит к внутренним напряжениям и к изменению предельной локальной концентрации примеси. Это соответствует второму типу неоднородности в Cu-содержащем сфалерите (рис. 2). Но в отличие от только что рассмотренного случая здесь появляется локализованная микро-неоднородность распределения, так как направления сдвиговых напряжений вокруг включений, по-видимому, совпадают с осями $\langle 110 \rangle$ наиболее легкого скольжения в сфалерите. Картина типа рис. 2 будет наблюдаться в том случае, если включение ориентировано приблизительно по направлению [100] матричного кристалла сфалерита. Таким образом, характер распределения Cu в синтетическом медьсодержащем сфалерите объясним из дислокационных представлений, прямое же доказательство связи наблюдаемых особенностей с дислокациями является самостоятельной и достаточно сложной задачей ввиду малых размеров неоднородностей и ожидаемых высоких плотностей дислокаций в кристаллах [20].

Представленная информация может быть полезной при выяснении особенностей фазовых преобразований в более сложной системе Zn — Fe — Cu — S, имеющей большое практическое значение. Существует очевидное противоречие между упоминавшейся низкой растворимостью меди в сфалерите и нередко наблюдаемыми в нем обильными ориентированными микровключениями халькопирита. Ранее считали, что выделение халькопирита происходит в результате распада твердого раствора в системе ZnS — CuFeS₂ при его охлаждении. Хатчисон и Скотт [4] отмечают, что осуществление такого механизма потребовало бы гораздо более высоких исходных содержаний Cu в сфалерите, чем определяемые экспериментально в геологически реальной области температур образования халькопиритсодержащих сфалерит-пирит-пирротиновых ассоциаций (см. также [5]). В противовес распаду выдвигается предположение о выделении халькопирита в результате реакции между находящейся в водном растворе медью и FeS в сфалерите на поздних стадиях образования руд [4]. Такой механизм, безусловно, возможен и естественным его следствием будут халькопиритовые оторочки зерен сфалерита, возникшие за счет высокой скорости реакции на поверхности или выделения халькопирита по трещинам кристалла, но никак не строго ориентированные его микровключения в участках, не содержащих крупных механических нарушений.

В свете полученных нами данных по распределению меди в синтетических и природных минералах ZnS представляется возможным, что даже кристаллы, сформировавшиеся в относительно низкотемпературных условиях, могли изначально содержать медь в более высоких (по

сравнению с равновесной) концентрациях, зависящих от характеристик их реальной структуры. К массовому осаждению в них медьсодержащих фаз, и прежде всего халькопирита, мог приводить, например, термический метаморфизм руд, в результате которого происходили отжиг дислокаций и выделение избыточной против равновесной растворимости меди в виде собственной фазы по направлениям наиболее легкой деформации матричного кристалла. В дальнейшем рост выделений осуществлялся уже обычным путем, за счет снижения растворимости меди при охлаждении системы. Для того чтобы такой механизм образования халькопиритовых включений оказался действенным, плотность дислокаций в исходном сфалерите (Zn, Fe, Cu)S, образовавшемся при $400^\circ C$ в ассоциации с пиритом и пирротинном, должна быть на уровне $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Медистый вюртцит 4Н. Имеющиеся модели образования некоторых короткопериодных политипов в твердых растворах (Zn, Mn, Cd)S предполагают их стабилизацию (в кинетическом смысле) в процессе твердофазового превращения $2Н - 3С$ [10, 16]. Представленные в настоящей работе данные не вполне с этим согласуются. Так же как вюртцит 4Н, тесно ассоциирующий с ним сфалерит характеризуется гексагональными формами роста кристаллов и, возможно, в самом деле является параморфозой по первоначально образовавшемуся вюртциту. Топотаксическая природа микродвойникового сфалерита предполагалась ранее на основании монокристалльных исследований [10, 11]. Вюртцит 2Н сохраняется только при самых высоких концентрациях Mn и Cd [10], что хорошо видно на примере обр. М643 (табл. 3). С другой стороны, вюртцит 4Н отличается от сосуществующего сфалерита (вюртцита 2Н) только повышенными содержаниями меди, в остальном их химические составы весьма близки (табл. 3). Последнее и особенно текстурные отношения, обнаруживаемые как визуально, так и при рентгеноструктурном исследовании методом монокристалла [11], показывают, что мы имеем дело с ZnS одной генерации. Эволюция фаз, однако, была до некоторой степени различной, поскольку структура 4Н оказалась благоприятной для принятия довольно больших количеств примеси меди. Причина этого до конца не установлена и здесь можно лишь указать на существование элементов структурного подобия политипа вюртцита 4Н и ковеллина (CuS). Структура ковеллина относится к пространственной группе симметрии $C6_3/mmc$. Атомы серы образуют параллельно плоскости (001) слои, чередующиеся в порядке $АВААС...$. Атомы Cu_{II} находятся между слоями A и B , B и A в тетраэдрических пустотах, атомы Cu_I — в слоях B и C в треугольной координации. Две трети атомов серы, именно находящиеся в слоях AA , сгруппированы парами и образуют молекулярные ионы. Поэтому структуру ковеллина можно рассматривать как плотную упаковку атомных слоев серы в порядке $АВАС...$, в которой слои A представлены гантелями S_2 . Структура политипа ZnS 4Н относится к пространственной группе $C6_3/mc$ и отличается от ковеллина отсутствием зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной винтовой оси 6_3 . Атомы серы в структуре 4Н образуют плотную упаковку с чередованием слоев $АВСВ...$, схожую с таковой в ковеллине, но в то же время отличающуюся тем, что в ковеллине слои A образованы гантелями S_2 (в 4Н одинарными атомами S), а атомы Zn в 4Н и Cu_{II} в CuS находятся в разных тетраэдрических пустотах. Параметры элементарной ячейки ковеллина ($a=0,379$; $c=1,634$ нм) близки к параметрам 4Н ($a=0,382$; $c=1,251$ нм), если же мысленно заменить слои S_2 в CuS слоями S , то параметры c станут практически одинаковыми. Как в таком случае и должно быть, параметр a элементарной ячейки 4Н не зависит от содержания CuS , тогда как параметр c возрастает с его увеличением (уравнения 3, 4). Стоит отметить, что другие политипы ZnS (например, 3С и 2Н) лишены указанного сходства как в отношении характера расположения плотноупакованных слоев серы, так и размера ячейки по оси c (0,939 и 0,626 нм для 3С и 2Н соответственно). Вюртцит 4Н не был устойчив в отношении перехода в сфалерит, о чем свидетельствует появление областей сфалеритовой структуры и высокая концентрация дефектов упаков-

ки (ДУ) в кристаллах 4Н даже в тех случаях, когда они содержат медь [10, 11]. Но если эволюция исходных безмедистых кристаллов 4Н и 2Н во многих случаях завершалась образованием микродвойниковой структуры сфалерита [26], то в медьсодержащем 4Н исходная структура в значительной степени сохраняется. По-видимому, причина состоит в том, что области с достаточно высокой концентрацией дефектов упаковки, появляющиеся при частичном превращении 4Н—3С, фактически являются участками другой структуры, в которой Си не может присутствовать (низкая растворимость Си в сфалерите). В частично трансформированном в 3С кристалле блоки структуры 4Н можно формально рассматривать как широкоис (многослойные) дефекты упаковки в ГЦК-решетке. Тогда концентрирование в них меди подобно образованию атмосфер Судзуки [25, 27], поскольку в 3С медь не может присутствовать в таких высоких концентрациях, как в 4Н. Это и порождает неоднородность ее распределения (рис. 6, 7), а также делает вюртцит 4Н кинетически устойчивым к дальнейшему превращению в 3С, так как осуществление чисто твердофазового перехода типа смещения слоя потребовало бы вывода меди из структуры. Емкость 4Н в отношении меди ограничена: она составляет, по-видимому, несколько первых процентов. Увеличение степени превращения кристалла с неизбежностью приведет к образованию собственной фазы Си, сегрегация которой на ДУ и связанных с ними дислокациях также затруднит дальнейший переход. Нам не удалось установить явных следов этой стадии превращения; возможно, они будут обнаружены при более детальных исследованиях.

Полученные данные в принципе объясняют приведенные в начале статьи факты аномальных содержаний меди в природных сфалеритах, связывая их с повышенной растворимостью Си в областях кристалла с высокой плотностью дефектов и способностью меди довольно быстро диффундировать в ZnS, достигая дислокаций и закрепляясь вблизи них с образованием примесных атмосфер. Медистый вюртцит, описанный в [8], возможно, был представлен модификацией 4Н, и в таком случае его генезис мог быть сходным с описанным выше Пайхойским вюртцитом 4Н. Сложнее обстоит дело со сфалеритами, содержащими медь уже в качестве основного компонента [7]. Мы склонны предполагать, что они образуются в сильно неравновесных условиях или фиксируют аномалии изоморфной смесимости в малых частицах при низкотемпературном микралообразовании [28].

ВЫВОДЫ

При температурах 400 и 330°С и давлении 100 МПа получены ассоциации сфалерит+дигенит, сфалерит+ковеллин. Установлено три типа микрон неоднородности кристаллов сфалерита: относительно крупные (20—50 мкм) включения Cu_2S (1), микровключения Си-содержащей фазы размером 2—4 мкм, в окрестностях которых сформированы зоны повышенных концентраций Си (2), участки с равномерным распределением Си, но повышенным ее содержанием — до 0,4—0,5 мас. % (3). Неоднородность типа (3) связывается с увеличением растворимости меди в участках кристалла с повышенной плотностью дислокаций, тип (2) возникает вследствие деформации решетки и появления внутренних напряжений вблизи микровключений, приводящих локализованной по осям наиболее легкого скольжения микрон неоднородности распределения.

Охарактеризованы кристаллохимические особенности природных ассоциаций вюртцит 4Н+сфалерит (вюртцит 2Н). Показано, что вюртцит 4Н отличается от сосуществующего сфалерита повышенными содержаниями меди, распределенной в кристаллах неравномерно, хотя включения медьсодержащих фаз не обнаружено. Сделан вывод, что Си изоморфно входит в вюртцит 4Н, но частичный переход 4Н—3С приводит к ее перераспределению и накоплению в нетрансформированных блоках структуры 4Н, что обуславливает их устойчивость к дальнейшему превращению.

Полученные результаты показывают, что кристаллы, сформировавшиеся при относительно низких температурах, могут содержать медь в более высоких по сравнению с равновесной концентрациях, зависящих от особенностей их реальной структуры. Это следует учитывать при выяснении генетической природы выделений медьсодержащих фаз в минералах сульфида цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бергунас Ф. И., Лурье В. И., Кононенко В. И. // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы. 1977. Т. 13. № 10. С. 1744.
2. Manning P. G. // Can. Miner. 1966. V. 8. Pt 5. P. 567.
3. Бундель А. А., Вишняков А. В., Зубковская В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы. 1970. Т. 6. № 7. С. 1248.
4. Hutchison M. N., Scott S. D. // Econ. Geol. 1981. V. 76. № 1. P. 143.
5. Kojima S., Suguki A. // Econ. Geol. 1985. V. 80 № 1. P. 158.
6. Clark A. H., Sillitoe R. H. // Amer. Miner. 1970. V. 55. № 5—6. P. 1021.
7. Покровская И. В., Муратов Э. М., Ляпичев И. Г. // Изв. АН КазССР. Сер. геол. 1980. № 2. С. 38.
8. Frenzel G., Ottemann J. // Miner. Deposita. 1967. V. 1. № 4. P. 307.
9. Makeev A. B. // Проблемы генетической информации в минералогии. Тез. докл. II Всесоюз. минералогического семинара. Сыктывкар: Изд-во Коми ФАН СССР. 1980. С. 32.
10. Makeev A. B., Таусон В. Л. // Кристаллохимия и структурная минералогия. Л.: Наука. 1979. С. 18.
11. Таусон В. Л., Чернышев Л. В. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка. Новосибирск: Наука. 1981. 190 с.
12. Smith F. G. // Amer. Miner. 1955. V. 40. № 7—8. P. 658.
13. Стренг Г. Линейная алгебра и ее приложения. М.: Мир, 1980. 454 с.
14. Сборник научных программ на фортране. Вып. 2. Матричная алгебра и линейная алгебра. М.: Статистика, 1974. 223 с.
15. Skinner B. J., Bethke P. M. // Amer. Miner. 1961. V. 46. № 11—12. P. 1382.
16. Geilikman M. B. // Phys. Chem. Miner. 1982. V. 8. № 7. P. 2.
17. Aven M., Halsted R. E. // Phys. Rev. A. 1965. V. 137. № 1. P. 228.
18. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. М.: Наука. 1979. 344 с.
19. Боллак Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972.
20. Абрамович М. Г. Физико-химические превращения в кристаллических фазах системы $ZnS-CdS-IgS$: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1983. 24 с.
21. Алексеев А. А., Струнин Б. М. // ФТТ. 1974. Т. 16. Вып. 12. С. 3671.
22. Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
23. Wiggins J. B., Craig J. R. // Econ. Geol. 1980. V. 75. № 5. P. 742.
24. Шефгаль Н. Н. // Кристаллография. 1980. Т. 25. Вып. 5. С. 1017.
25. Ван Бюрен Х. Г. Дефекты в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 584 с.
26. Таусон В. Л. // Минерал. журн. 1983. Т. 5. № 6. С. 23.
27. Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С. и др. Современная кристаллография. Т. 4. М.: Наука, 1981. 496 с.
28. Таусон В. Л., Абрамович М. Г. // Тез. докл. 27-й Междунар. геол. конгр. Секц. 10—11, т. 5. М.: Наука, 1984. С. 185.

Институт геохимии СО АН СССР,
Иркутск

Поступила в редакцию
2.VII.1986

COPPER DISTRIBUTION IN MINERALS OF ZINC SULFIDE

TAUSON V. L., MAKEYEV A. B., AKIMOV V. V., PARADINA L. F.

Crystals of sphalerite obtained by the hydrothermal synthesis technique at 400 and 330°C and 100 MPa in association with digenite or covellite contain the microinhomogeneities such as the inclusions of copper-bearing phases of various size as well as areas of uniform copper distribution with Cu content up to 0.4—0.5 wt. % i. e. higher than the equilibrium solubility of Cu in iron-free sphalerite at the given temperature range. An existence of these areas which are up to 40 to 50 μm across is due probably to the increase of copper solubility within local parts of the crystal with the increased density of dislocations. Crystallochemical peculiarities of natural associations «wurtzite 4H + sphalerite (wurtzite 2H)» are characterized. It has been shown that wurtzite 4H differs from the coexisting sphalerite (or wurtzite 2H) in the increased content of copper distributed in the crystals irregularly: areas enriched in copper (up to 2 wt. %) are observed being the narrow zones alternating perpendicularly to c-axis of the crystal. In the light of the data obtained a possible mechanism of stabilization of polytype 4H and genetic nature of inclusions of copper-bearing phases in minerals of zinc sulfide are discussed.