

Л. С. СОЛНЦЕВА, Е. Г. РЯБЕВА

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СФАЛЕРИТОВ

Природные сфалериты, как правило, содержат ряд примесей, среди которых преобладают железо, марганец, кадмий и почти всегда в небольших количествах присутствуют рассеянные элементы — галлий, индий, германий. Содержание железа изменяется от 0 до 20%. Вопрос о том, является ли примесь железа изоморфной, рассматривался разными авторами (Chudoba, Maskowsky, 1939; Ясинская, 1951; Бетехтин, 1950; Нестерова, 1961; Клиентова, Малахов, 1966; Круглякова, Ясинская, 1953; Радкевич, Волкова, 1966 и др.). Большинство исследователей считают, что железо входит в сфалерит изоморфно.

Доказательством изоморфизма является изменение параметра a_0 и ряда физических свойств (удельного веса, твердости, показателя преломления и др.) в зависимости от содержания железа. Однако при изучении сфалеритов под электронным микроскопом наряду с изоморфной примесью железа в них отмечена примесь пирита (Шадлун, 1967).

Для выявления влияния примеси железа в сфалеритах на характер их кривых поглощения были получены ИК-спектры различных сфалеритов в области $500—60\text{ см}^{-1}$ на спектрометре Fis-1.

ИК-спектры сняты с 12 природных образцов сфалерита с различными содержаниями железа и с одного искусственного (настыль, образовавшаяся в трубчатой печи при выплавке цинка). Характеристика сфалеритов приведена в таблице.

Обнаружено, что все исследованные образцы имеют одну широкую полосу поглощения с максимумами в области $270—320\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). При этом максимумы поглощения по мере увеличения содержания железа смещаются в более длинноволновую область (см. таблицу).

Выделяются три группы сфалеритов. ИК-спектры сфалеритов первой группы, к которой относятся образцы с содержанием железа до 1,25%, имеют два максимума поглощения в области $270—300\text{ см}^{-1}$ и дополнительную полосу (на плече основной полосы) с максимумом $335—340\text{ см}^{-1}$. В спектрах поглощения второй группы сфалеритов (с содержанием железа более 10%) проявляется дополнительная четкая полоса поглощения с максимумом $370—375\text{ см}^{-1}$. В сфалеритах промежуточной группы проявляется лишь один широкий максимум поглощения.

Выделение по ИК-спектрам трех групп сфалеритов, вероятно, свидетельствует об искажении их структуры под влиянием примеси железа. При этом первые две группы, имеющие четкие максимумы полос поглощения, обладают, по-видимому, более совершенными структурами, чем промежуточная группа, где ширина полос поглощения говорит о «несовершенстве» структур сфалеритов. Для образцов этой группы характерно также расширение полос дифракции рентгеновских лучей, что проявляется в менее точном определении параметра a_0 (см. таблицу). В одном из образцов этой группы (из месторождения Гюдюрска река) отмечается оптически анизотропия.

Характеристика сфалеритов и положение максимумов полос поглощения

№ образца	Местонахождение	Содержание Fe, %	Коэффициенты при ионах кристаллохимической формулы						Минералы, ассоциирующие в шлифе со сфалеритом	Положение полос поглощения, см ⁻¹		a ₀ , Å
			Zn	Fe	Mn	Cd	Σ	S		основные	дополнительные	
1	Акджал	0,21	—	—	—	—	—	—	—	278,298	340	5,409±0,001
2	Нагольный кряж	0,35	—	—	—	—	—	—	—	278,294	338	5,411±0,001
3	Хапунваара	1,20	0,976	0,020	0,001	0,001	0,998	1,0	—	278,298	340	5,411±0,003
4	Шамлуг	1,90	0,967	0,034	—	0,003	1,004	1,0	Халькопирит	296 ш	375 (нечеткая)	5,412±0,001
5	Ново-Ивановское	3,18	0,926	0,051	0,003	0,002	0,982	1,0	»	294ш	375	5,410±0,002
6	Такели	5,08	—	—	—	—	—	—	—	276,294	370	5,415±0,003
7	Гюдюрска река (НРБ)	6,46	0,868	0,108	0,009	0,003	0,988	1,0	Галенит, халькопирит, пирит	276,295	—	5,412±0,005
8	Страшимир (НРБ)	8,17	0,816	0,149	0,012	0,002	0,979	1,0	Халькопирит, галенит, кварц, слюды	287,294ш	—	5,413±0,003
9	Акатуй	9,17	0,816	0,155	0,006	0,001	0,978	1,0	Пирит, кварц	296	—	5,415±0,001
10	Бориева река (НРБ)	10,66	0,801	0,180	0,007	0,001	0,988	1,0	—	287,320	375	5,420±0,003
11	Хапчеранга	14,24	0,751	0,242	0,005	0,003	1,001	1,0	Пирротин, галенит, пирит	287,316	375	5,421±0,002
12	Савинское	14,8	0,754	0,247	0,005	0,002	1,008	1,0	Пирротин, аксинит	290,315	375	5,423±0,004
13	Настыль	15	—	—	—	—	—	—	Пирротин, цинкит	288,315	375	5,421±0,002

Примечание. 1. Обр. 1—11 получены из литотеки ВИМС, обр. 12 принадлежит авторам; обр. 13 получен от В. А. Зориной.
 2. Формулы вычислены по химическим анализам, выполненным Н. Т. Худяковой, Т. А. Львовой, В. М. Лурье. Материал для исследования отбирали под бинокуляр, брикеты из анализируемого материала просматривали под микроскопом. Чистота материала подтверждается совпадением рассчитанного и экспериментально определенного удельного веса (кроме образца из Такели, у которого эти величины не совпадают).

Рис. 1. ИК-спектры поглощения сфалеритов из различных месторождений (номера соответствуют номерам в таблице, см. текст)

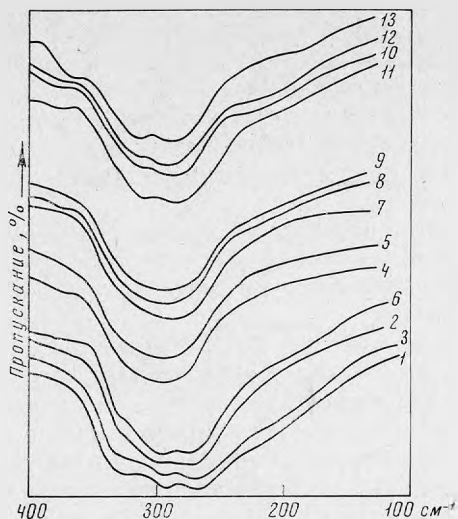


Рис. 2. ИК-спектры поглощения пирита (1), пирротина (2) и халькопирита (3)

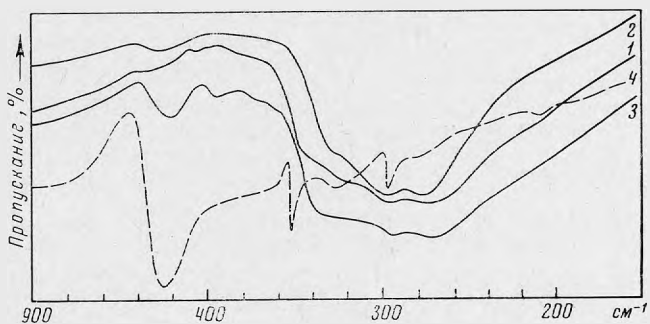
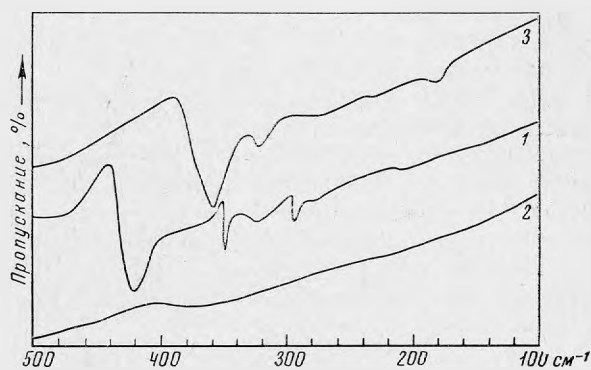


Рис. 3. ИК-спектры поглощения сфалеритов

1 — чистый сфалерит из Такели; 2 — сфалерит с механической примесью 1% пирита из Акджала; 3 — то же, с 8% пирита; 4 — пирит

Искажение кристаллической структуры под влиянием примеси железа позволяет допустить изоморфное вхождение этого элемента в сфалерит.

В ИК-спектре образца из месторождения Такели обнаружена дополнительная полоса поглощения, не соответствующая описанным ранее. Был сделан вывод, что эта полоса соответствует механическим примесям каких-то минералов. Так как наиболее частыми примесями в сфалеритах являются пирит, халькопирит и пирротин, то были исследованы ИК-спектры этих минералов (рис. 2).

Обнаружено, что пирит и халькопирит имеют узкие характерные полосы поглощения с максимумами: 422, 349, 325 и 294 см^{-1} (пирит) и 359, 324 см^{-1} (халькопирит). Пирротин не имеет в исследованной области характерных полос поглощения.

Полоса, обнаруженная в ИК-спектре сфалерита из месторождения Такели (рис. 3), может быть отнесена к пириту. Следовательно, часть железа в этом образце объясняется механической примесью пирита. К тому же рассчитанный по кристаллохимической формуле удельный вес этого образца не совпал с установленным экспериментально.

Для определения чувствительности обнаружения механической примеси пирита были исследованы ИК-спектры маложелезистого сфалерита из месторождения Акджал с различным количеством механической примеси пирита (см. рис. 3). Было установлено, что чувствительность обнаружения механической примеси пирита в сфалерите по ИК-спектрам в данных условиях опыта составляет $\sim 1\%$. Поэтому все исследованные сфалериты (за исключением сфалерита из Такели) можно считать свободными от примеси пирита в количестве более 1%.

Результаты изучения ИК-спектров сфалеритов в области 500—60 см^{-1} позволяют сделать следующие выводы.

1. Для сфалеритов характерна широкая полоса поглощения с максимумами в области 270—320 см^{-1} .

2. Исследованные образцы по ИК-спектрам разбиваются на три группы, две из которых — сфалериты с содержаниями железа 0—1,5 и свыше 10% — имеют более совершенную кристаллическую структуру, чем группа образцов с промежуточным содержанием железа.

3. Искажение кристаллической структуры под влиянием примеси железа может свидетельствовать об изоморфном вхождении этого элемента в сфалерит.

4. По ИК-спектру в сфалеритах можно обнаружить механическую примесь пирита в количестве более 1%. Поскольку присутствие пирита отмечается только в одном образце, во всех остальных примесь железа, определенную химическим методом, можно считать изоморфно входящей в сфалерит.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Изд-во АН СССР, 1950.
- Клиентова Г. П., Малахов А. А. К вопросу об изменении параметра кристаллической решетки сфалерита в зависимости от содержания железа, кадмия и марганца. — Рентгенография мин. сырья, 1966, № 5.
- Круглякова Г. И., Ясинская А. А. О зависимости магнитной восприимчивости цинковых обманок от замещения в них цинка железом. — Изв. АН СССР, серия геофиз., 1953, № 3.
- Нестерова Ю. С. Химический состав сфалеритов. — Труды Мин. музея АН СССР, 1961, № 11.
- Радкевич Р. О., Волкова А. Я. Эффект увеличения параметра кристаллической решетки железосодержащих сфалеритов и его геохимическое значение. — Геохимия, 1966, № 1.
- Шадлун Т. Н. Некоторые результаты изучения состава сфалерита как «геотермометра». — Вестник ЛГУ, 1967, № 6.
- Ясинская А. А. О зависимости главнейших физических свойств цинковых обманок от их химического состава. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1951, № 5.
- Chudoba K., Mackowsky M. T. Über die Isomorphie von Eisen und Zink in der Zinkblende. — Zentrallblatt Mill., 1939, Abt. A. 1.