

НЕАВТОНОМНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФАЗЫ ПРИ СИНТЕЗЕ СУЛЬФИДОВ И ИХ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Таусон В.Л., Пархоменко И.Ю., Смагунов Н.В., Бабкин Д.Н., Меньшиков В.И.

Институт геохимии СО РАН. 664033, Иркутск-33, п/я 4019. vltauson@igc.irk.ru

Ключевые слова: гидротермальный синтез, поверхность минералов, галенит, пирротин, кадмий, неавтономные фазы, оже- электронная спектроскопия

Поверхностные слои минералов претерпевают изменения в зависимости от условий, в которые они попадают. Это следствие релаксации поверхности, то есть приспособления минерала к новым условиям его существования. Значительные изменения поверхности сульфидных минералов возникают под воздействием неокисляющих минеральных кислот. В результате формируется нестехиометрический металлдефицитный слой, причем структура минералов искажается на глубину в несколько десятков нанометров и более [1,2]. Химически модифицированные поверхностные слои появляются и при гидротермальном росте кристаллов. Благодаря своим необычным свойствам вследствие как особенностей электронного строения, так и наличия химических связей S-S и S-O, такие слои могут сильно влиять на распределение примесных элементов.

Заметим, что поверхностный слой представляет собой по сути дела неавтономную поверхностную фазу по определению Р.Дефэя и И.Пригожина. Неавтономность означает возможность существования данной фазы только в ансамбле с другими фазами, в данном случае – с объемной фазой того же кристалла [3]. Существуют экспериментальные основания для более широкой трактовки неавтономных фаз. Учитывая высокую концентрацию дефектов в поверхности и их роль в адсорбции примесных компонентов, мы полагаем, что в поверхности формируется определенная конфигурация дефектов и связанных с ними адатомов, в результате чего и образуется неавтономная фаза, не способная существовать изолированно, вне данного дефектного комплекса. Неавтономные фазы являются принципиально важной и ранее не учитываемой частью геохимической среды. Их заметная роль обнаруживается при изучении поглощения микроэлементов реальными кристаллами сульфидных минералов.

Методика эксперимента представлена в нашем предыдущем сообщении [4]. Опыты выполнены при $T=400$ и 450°C , давлениях 0,5 и 1 кбар методом термоградиентного синтеза в растворах NH_4Cl . Изучение форм кадмия в галените методами термического атомно-абсорбционного анализа и спектроскопии поверхности показало, что при высоких летучестях серы почти отсутствует сорбционная форма, но фиксируется минеральная и появляется раздвоение пика структурной формы, обоснованное нами ранее как появление дислокационной формы [5]. Действительно, коэффициент распределения кадмия при появлении дислокационной формы возрастает в несколько раз, как и предсказывает теория [3]. Увеличивает этот коэффициент и появление минеральной формы. Сравнение с термоспектром PbSO_4 показывает, что она, возможно, является сульфатной. Изучение методами поверхностной спектроскопии указывает на ее сульфатно-хлоридный состав. Два факта указывают на то, что она является неавтономной поверхностной фазой. Во-первых, кристаллы сильно недосыщены примесью кадмия. Во-вторых, в тех случаях, когда в опыте образуется автономная сульфатная фаза – минерал англезит – эта форма отсутствует. Логично поэтому допустить, что она образуется не из раствора в поле преобладания SO_4^{2-} , а вблизи границы этого поля за счет взаимодействия Cd с окисленной поверхностью галенита. Таким образом, неавтономные фазы активно участвуют в поглощении минералами микроэлементов. Механизм поглощения примесей с участием неавтономных фаз представляет геохимический интерес. Они гораздо устойчивее по сравнению с поверхностными комплексами и поэтому могут использоваться для получения генетической информации от минеральных поверхностей. Дополнительные доказательства в пользу этого мы получили при изучении примеси кадмия в пирротине. Пирротин кристаллизовался в ассоциации с железистым гринокитом и, казалось бы, включения в нем должны иметь соответствующий состав и стехиометрию металл к сере, близкую к единице. Но детальные исследования пирротинов различного состава методом оже-спектроскопии с ионным травлением показало

иную картину. Исследование по глубине поверхностного слоя кристаллов обнаружили, что кристаллы различной морфологии имеют различный состав поверхностных и подповерхностных слоев. В соответствии с этим и неавтономные фазы располагаются в определенных плоскостях. Для примера на рис.1 представлены данные для пирротина состава $\text{Fe}_{0.87}\text{S}$. Сплошными линиями показано изменение стехиометрии, то есть отношения суммы неметаллов к сумме металлов (левая шкала), пунктиром – содержания кадмия в слоях кристаллов по мере ионного травления со скоростью порядка 0.1 нм/с пучком ионов аргона при энергии 2 кэВ. В изометричных кристаллах либо совсем не фиксируется кадмий (случай а – слабо магнитный тип), либо наблюдается включение с высоким кадмием (б - сильно магнитный тип), причем состав слоя близок к стехиометрии MeS . В пластинчатом кристалле (в) появление Cd в слое толщиной ~100 нм сопровождается изменением состава от стехиометрического Me_4SO_3 до металлдефицитного и вновь стехиометрического $\text{Me}_5\text{S}_3\text{O}_2$, когда содержание Cd становится равным нулю. Таким образом, примесь кадмия поглощается металлдефицитной неавтономной фазой. Но особо важно для нас то обстоятельство, что эта фаза оказывается как бы захороненной в глубине окисленного поверхностного слоя. Если это явление наблюдается и в природе, то оно может иметь исключительно большое значение как единственный источник информации об истории происходивших на поверхности минерала физико-химических процессов и их механизмах.

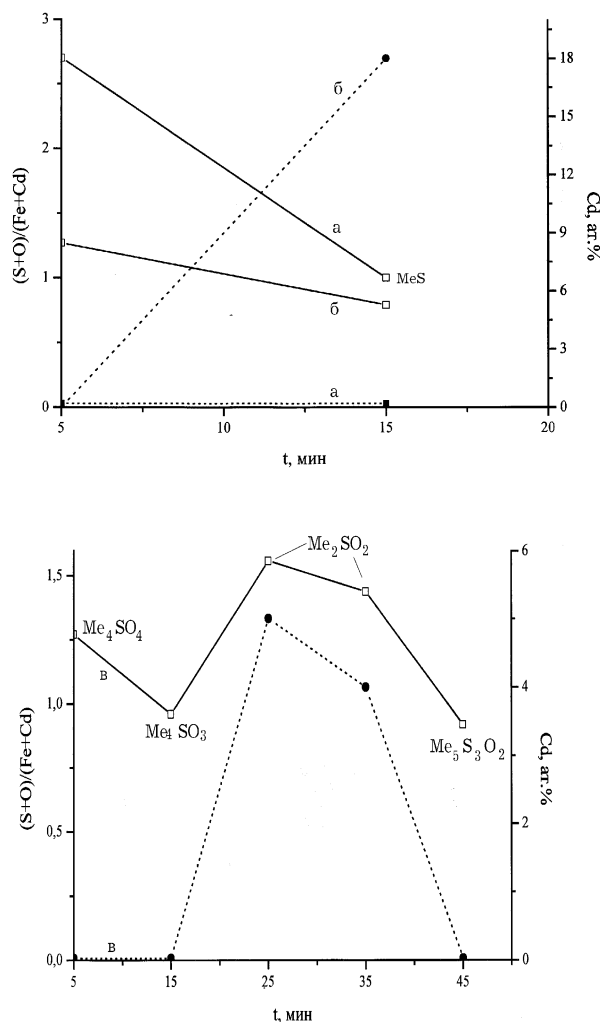


Рис.1 Изменение стехиометрии (сплошные линии) и содержания кадмия (пунктир) в слоях кристаллов пирротина $\text{Fe}_{0.87}\text{S}$ в зависимости от времени ионного травления.

Тип кристаллов: а,б – изометричный (призматический), слабо (а) и сильно (б) магнитный, в – пластинчатый.

Для изометричного кристалла появление высокой концентрации Cd приходится на близкий к стехиометрии состав слоя и скорее всего связано с включением равновесной фазы $(\text{Cd,Fe})\text{S}$. В пластинчатом кристалле появление Cd в слое толщиной ~ 100 нм сопровождается отклонением от стехиометрии слоя. Таким образом, примесь кадмия поглощается металлдефицитной неавтономной фазой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проектам № 02-05-64297, №03-05-06218).

Авторы благодарны Ю.В.Щеголькову за помощь в спектроскопических исследованиях поверхности.

Литература

1. Mikhlin Yu.L., Tomashevich Ye.V., Pashkov G.L. et al. // Appl. Surf. Sci. 1998. V.125. P.73-84.
2. Mikhlin Yu.L., Kuklinskiy A.V., Pavlenko N.I. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V.66. No.23. P.4077-4087.
3. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
4. Бабкин Д.Н., Таусон В.Л., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И. // Электр.науч.-инф. журн. "Вестник Отделения наук о Земле РАН", 2002, № 1 (20).
5. Таусон В.Л., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И. // Геология и геофизика. 1998. Т.39. №4. С.469-474.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-23.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна