

## ПРОТОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СИНТЕТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДАХ ЦИНКА

А.М.Бондарь, С.В.Козеренко\*, А.И.Ребров\*

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва

\*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-65372)

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dggms/5-2000/hydroterm5](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/5-2000/hydroterm5)

Обширный класс сульфидных соединений обладает широким спектром полезных свойств: от ценных электрофизических, оптических, полупроводниковых (термо-э.д.с., фото- и рентгенолюминесцентных и пр.) до важнейших для геохимиков и минералогов типоморфных признаков используемых при поисках и оценке редкометальных рудопоявлений. Традиционные дифракционные структурно-кристаллохимические исследования не дают прямого ответа на вопрос о причинах широкой вариабельности физико-химических и электрофизических свойств этого класса минералов. Использование прямых радиоспектрометрических методов, таких, как ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и в частности протонного магнитного резонанса (ПМР) широких линий позволило доказать наличие водородосодержащих группировок в составе этих минералов и их искусственных аналогов а также показать возможность существования гетеровалентного изоморфизма в анионной подрешетке, при котором часть атомов  $S^{2-}$  могут замещаться гидроксильными и/или гидросульфидными группировками, что существенно расширяет возможности изменения составов и свойств соединений этого класса (Г.Б.Бокий, А.М.Бондарь, 1978; А.М.Калиниченко и др., 1981; С.В.Козеренко и др. 1995) [1-3].

Вместе с тем, дифференциальная диагностика протонсодержащих группировок, образующих различный характер химической связи в составе этих соединений, оказалась возможной лишь с привлечением для исследования твердых тел специальной техники ПМР высокого разрешения, при которой усредняется сильное диполь-дипольное взаимодействие и удается выделить различные типы химически неэквивалентных протонов в составе исследуемых образцов.

Были получены спектры ПМР высокого разрешения образцов синтетических сфалеритов (ZnS), синтезированных при различных температурах гидротермального синтеза, обнаруживших присутствие нескольких типов водородосодержащих группировок. Спектры ПМР были записаны при комнатной температуре на спектрометре MSL-300 фирмы «Bruker» на частоте 300,130 МГц с использованием специального датчика CRAMPS (Combination Rotation and Multiple Pulse Sequence), позволившим реализовывать импульсную последовательность MREV-8 для устранения гомоядерного  $^1H$  диполь-дипольного взаимодействия совместно с вращением образца под маг-

ческим углом ( $54.4^\circ$ ) для усреднения анизотропии тензора химического сдвига а также усреднения более слабого гетероядерного магнитного диполь-дипольного взаимодействия (скорость вращения образца составляла 2.5-3 кГц, длительность  $90^\circ$  импульса - 1.5 мкс). Химические сдвиги  $\delta$  в спектрах ПМР измерялись относительно тетраметилсилана.

На спектрах отчетливо проявляется присутствие до пяти типов химически неэквивалентных протонсодержащих группировок, которые могут относиться как к гидроксильным, так и к гидросульфидным группировкам. При сопоставлении данных ПМР, полученных для образцов ZnS, синтезированных при низкой температуре ( $25^\circ C$ ), обнаруживается, что в общем содержании протонов существенна доля протонов, которые вероятно связаны в основном с атомами кислорода гидроксидов и/или кристаллизационной воды, имеющих как правило, химический сдвиг в области  $\delta = 4.3-4.8$  м.д. В спектрах же образцов, полученных при более высоких температурах синтеза ( $50, 100, 150, 200$  и  $250^\circ C$ ) по мере увеличения температуры синтеза общее содержание протонов в образцах падает в основном за счет падения интенсивности широкой компоненты сигнала с  $\delta = 4.3$  м.д.. В пределах от 4.3 до 0.27 м.д. отчетливо наблюдаются компоненты сигнала с химическими сдвигами от разных химически неэквивалентных протонов, входящих в состав кислородо- и серосодержащих группировок. По мере увеличения температуры синтеза от  $25$  до  $150^\circ C$  (см. рис.1) с резким падением интенсивности широкой компоненты линии ( $\delta \sim 4.3$  м.д.) возрастают относительные интенсивности узких компонент ( $\delta = 3.1; 1.74; 0.75$  и  $0.27$  м.д.), обусловленных вероятно изолированными и локализованными в структуре протонами.

Вариации химических сдвигов и ширины компонент спектра по мере возрастания температуры синтеза указывают на существование химически неэквивалентных (до пяти типов) атомов водорода, участвующих в различных водородных связях, за счет гетеровалентного изоморфизма в анионной подрешетке. Вхождение протонов в структуру очевидно существенно влияет на электрофизические (полупроводниковые) и оптические (люминесцентные) свойства получаемых сульфидов цинка.

1. Бокий Г.Б., Бондарь А.М. О роли водорода в структуре сульфидов // Докл. АН СССР, 1979, Т.248, № 4, С.956.
2. Калиниченко А.М., Матяш И.В., Галий С.А. и др. Протонный магнитный резонанс в пиритах различного генезиса // Геохимия, 1982, № 5, С.765.
3. Козеренко С.В., Храмов Д.А., Фадеев В.В. и др. Исследование механизмов образования пирита в водных растворах при низких температурах и давлениях // Геохимия, 1995, №9, С.1352.

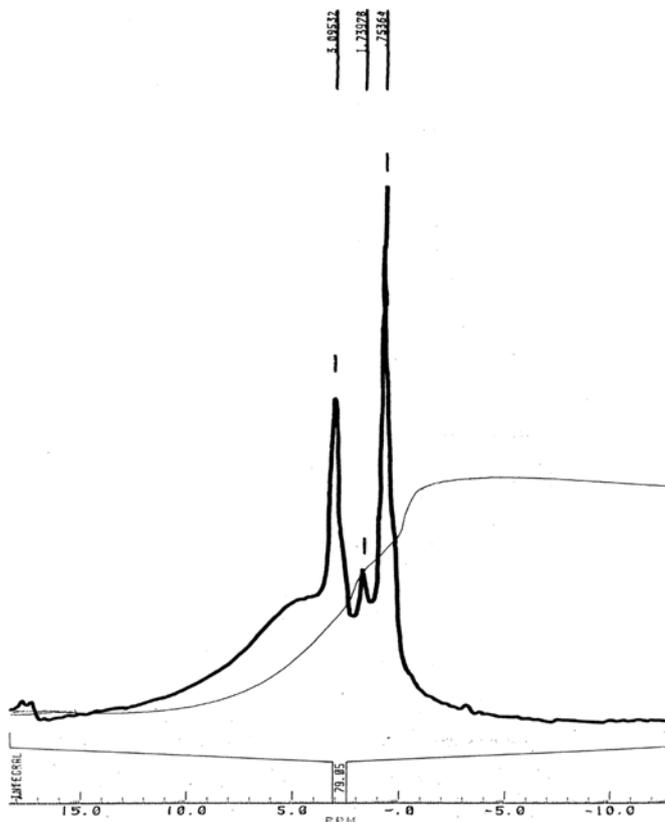


Рис.1. Спектр протонного магнитного резонанса высокого разрешения в твердом теле, записанный при комнатной температуре на спектрометре фирмы «Bruker» MSL-300 на частоте 300,130 МГц по методике CRAMPS для порошкообразного образца сульфида цинка, синтезированного при температуре 150°C