

ФОРМЫ ЗАХВАТА ПРИМЕСЕЙ КАДМИЯ И РТУТИ РАСТУЩИМИ КРИСТАЛЛАМИ ГАЛЕНИТА

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

Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск

vltauson@igc.irk.ru

Факс: (3952) 46-40-50; тел.: (3952) 46-59-67

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ проекта 02-05-64297)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-1

Три важнейших механизма поглощения примеси реальными кристаллами связаны с явлениями изоморфизма, эндокриптии и сорбции. Без детальных исследований в области химии поверхности минералов трудно понять характер взаимоотношений в этой триаде. На основе общих соображений можно допустить, что несовместимые элементы предпочтительно находятся на поверхности растущего кристалла и стремятся образовать на ней собственные минеральные формы. Если на поверхности сорбируется несовместимый элемент, то это требует ее структурной и химической перестройки, чтобы создались благоприятные позиции для его удержания. Поглощение совместимого элемента обычно не приводит к существенной реконструкции поверхности (см. пример Sr на кальците [1]). Но надо учитывать, что понятие совместимых и несовместимых элементов в значительной степени условно и зависит от реальной структуры матричного кристалла. Так, из-за взаимодействия со стехиометрическими вакансиями пирротина растворимость в нем кадмия может увеличиться на два порядка величины; при этом Cd ведет себя как совместимый элемент, не обнаруживая поверхностного обогащения. В отличие от этого, в стехиометрический пирротин Cd входит плохо и поэтому легко обнаруживается в поверхности [2]. Очень важно выяснить, как поверхностные механизмы поглощения элементов работают при повышенных P, T - параметрах в динамических условиях роста кристаллов. Хотя вопрос представляется очень важным для эндогенного рудообразования, в литературе он почти не освещен. Мы приступили к экспериментальному изучению этой проблемы на примере тяжелых металлов-экоотоксикантов (Hg, Cd) в галените. Данные по сорбции этих элементов на сульфидах имеются только для близких к комнатным параметров и к тому же они довольно противоречивы [3-5], по-видимому, из-за небольших величин химических сдвигов для основных форм Hg и Cd. К тому же, методы спектроскопии поверхности (РФЭС, ОЭС) имеют невысокую чувствительность и не могут использоваться в случае совместимых элементов, для которых изоморфный захват превалирует над сорбционным. Поэтому мы применили эффективную комбинацию методов ЭСХА и термического атомно-абсорбционного анализа (ТАА), позволяющего определять форму нахождения элемента по температуре его выхода из образца [6]. Чувствительность ТАА составляет 0.1 нг для Cd и 1 нг для Hg, что позволяет анализировать формы элементов при содержаниях $>10^{-7}$ - $10^{-6}\%$.

Синтез галенита с примесями Hg и Cd выполнен в запаянных пробирках из кварцевого стекла оптического качества в растворах NH_4Cl при температуре 400°C и давлении 500 бар. Шихта состояла из PbS с добавками от 0.1 до 0.5 мас.% каждого из примесных компонентов (в форме сульфидов). Ампулы помещали в стандартные автоклавы из нержавеющей стали. Градиент температуры по внешней стенке автоклава составлял 10 - 15°C , продолжительность опытов – 8 сут. Активности серы и кислорода в опытах поддерживались буферными смесями, помещенными в золотые пробирки, которые пережимали, но не заваривали. Для получения пробы высокотемпературного флюида использовали ловушки, изготовленные из кварцевого стекла. В опытах получены, в основном, кубические кристаллы галенита размером до 3 мм. Их исследование методами ЭСХА показало, что Hg и Cd ведут себя совершенно по-разному. Ртуть обнаруживается в верхнем этаже поверхностного слоя в довольно высокой концентрации и полностью уходит с поверхности после непродолжительного (10 мин) ионного травления (рис.1.). Это сопровождается десорбцией кислорода и отчасти хлора, который довольно глубоко проникает в кристалл (рис.1 б-в). Метод ТАА показывает, что температура выхода Hg более высокая, чем у физически сорбированной формы и, по-видимому (в соответствии с данными оже-спектроскопии, (рис.1 а-б), она десорбируется в форме оксихлорида. Положение пика Hg $4f_{7/2}$ в РФЭ-спектре (100,0 эВ) ближе к кластерной группировке Hg_2^{2+} , чем к солям

Hg^{2+} . Cd в поверхности не обнаруживается спектроскопическими методами, его валовая концентрация в кристаллах составляет $1-2 \cdot 10^{-4}\%$, что гораздо ниже порога чувствительности ЭСХА, но позволяет уверенно диагностировать его формы с помощью ТАА. Эти исследования показали, что Cd представлен, в основном, изоморфной (структурной) формой, составляющей в общем, балансе форм от 42 до 95% в разных опытах. В подчиненном количестве присутствуют минеральная и сорбционная формы. Важно заметить, что набор форм и их соотношение довольно сильно варьируют от опыта к опыту, хотя физико-химические параметры среды роста меняются незначительно (табл.1): летучесть SO_2 изменяется не более чем на порядок величины. Это может свидетельствовать в пользу высокой чувствительности механизмов захвата микропримеси к незначительным флуктуациям условий роста.

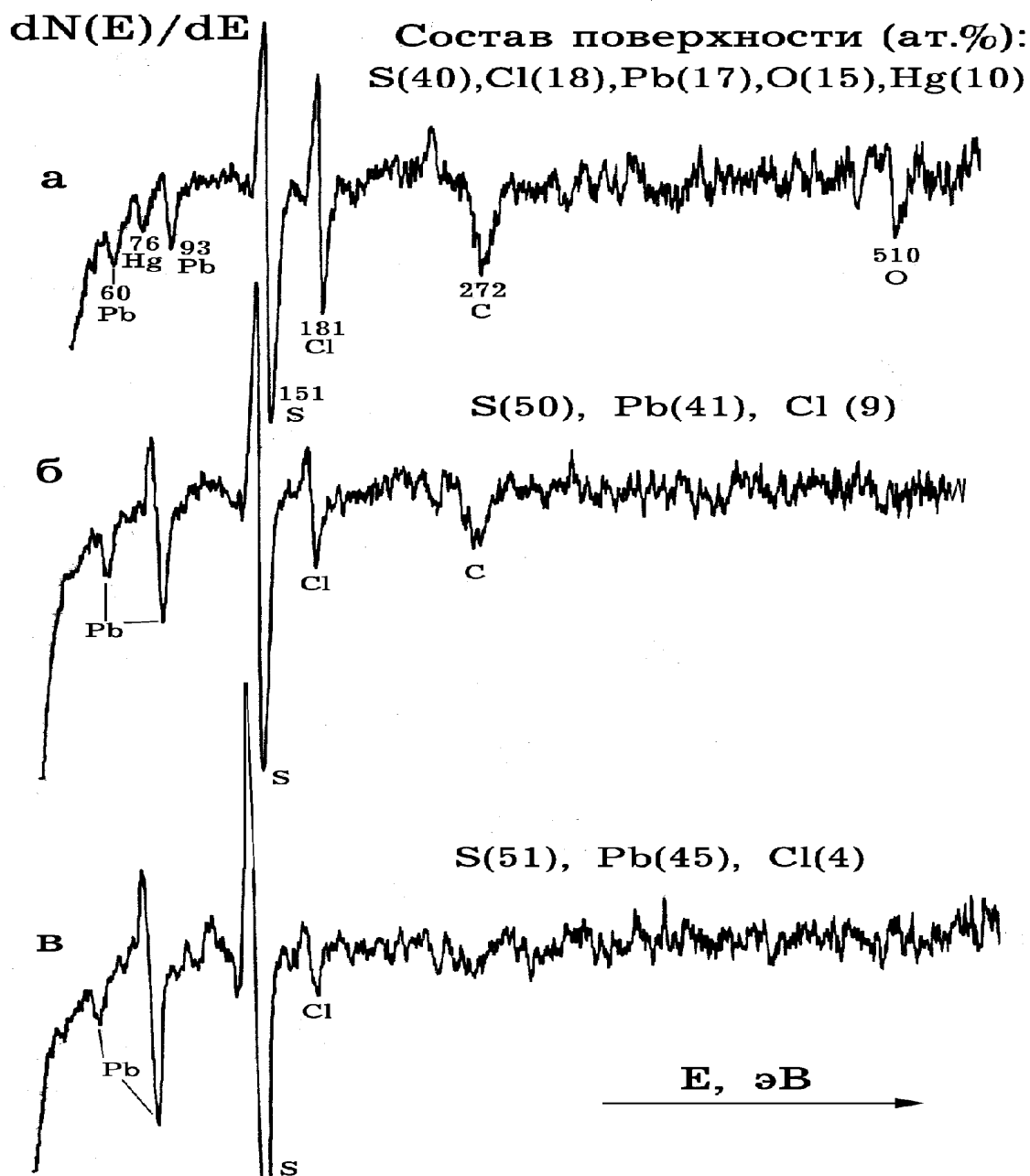


Рис.1. Дифференциальные оже-спектры галенита с примесями Hg и Cd.
 а - исходный (без ионного травления);
 б - травление в течение 10 мин;
 в - травление 40 мин.

Таблица 1

**Активность летучих компонентов в опытах
и относительные количества форм Cd в полученных кристаллах PbS**

№ оп.	Летучести газов, бар			Относит. содержания форм Cd	
	$-\lg f_{S_2}^*$	$-\lg f_{SO_2}^{**}$	$-\lg f_{O_2}^{***}$	мин.,%	струк./сорб.
СБМ1-1	>7.08	не опр.	не опр.	0	15.7
СБМ1-2	7.08	2.95	23.67	30	9.0
СБМ1-3	7.32	3.29	23.89	34	6.3
СБМ2-1	7.56	3.62	24.10	40	2.3
СБМ2-2	7.80	3.94	24.30	35	3.3
СБМ2-3	7.56	3.62	24.10	0	4.3
СБМ2-4	7.80	3.94	24.30	0	6.7
СБМ2-6	7.80	3.94	24.30	0	19.0

*По составу пирротина. **По реакции $Fe_3O_4 + \frac{5}{2}S_2 = \frac{3}{x}Fe_xS + 2SO_2$.

***По реакции $\frac{1}{2}S_2 + O_2 = SO_2$.

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

Литература

1. Parkman R.H., Charnock J.M., Livens F.R. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V.62. N9. P.1481-1492.
2. Акимов В.В., Таусон В.Л., Пархоменко И.Ю. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. №6. С.31-37.
3. Jean G.E., Bancroft G.M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. V.50. N7. P.1455-1463.
4. Hyland M.M., Jean G.E., Bancroft G.M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V.54. N7. P.1957-1967.
5. Bostick B.C., Fendorf S., Fendorf M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V.64. N2. P.247-255.
6. Таусон В.Л., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И. // Геология и геофизика. 1998. Т.39. №4. С.469-474.