

СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАРСЕНИДОВ ЭПГ

Евстигнеева Т.Л., Меркле Р.К.В.*

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва
 evst@igem.ru

*Департамент наук о Земле, Университет Претории, Претория 2002, ЮАР
 rmerkle@postino.up.ac.za

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 00-05-64609).

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

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-4

Сульфосарсениды элементов платиновой группы (ЭПГ) за исключением Pd достаточно известны в природе как минералы переменного состава. Наиболее распространенными среди них являются ирарсит, IrAsS, и холингвортит, RhAsS. Несмотря на большое число опубликованных данных, до сих пор пределы изоморфных замещений ЭПГ-ЭПГ остаются неопределенными из-за неоднородности состава минералов-сульфосарсенидов и частого наличия тонких включений. Чтобы определить вариации состава сульфосарсенидов ЭПГ и попытаться понять поведение Pt, Pd, Ru, Os и Ir в процессе кристаллизации этих соединений в «сухих» условиях, было проведено экспериментальное изучение двойных систем RhAsS-PtAsS, RhAsS-RuAsS, OsAsS-IrAsS, PtAsS-IrAsS и RhAsS-PdAsS.

Синтез проводился в вакуумированных кварцевых ампулах. Каждая серия состояла из 11 образцов (через 10 мол.% «ЭПГ»AsS). Навески (100 мГ) химически чистых элементов предварительно сушили в течение двух часов в токе аргона, нагретого до 400°C. Подготовленные образцы постепенно нагревались до 1150°C и выдерживались при этой температуре 8 часов. Затем образцы отжигались при 760°C в течение 21 суток и закаливались в ледяной воде. Исключение представляли образцы системы RhAsS-PdAsS, которые медленно охлаждались от температуры отжига вместе с печью.

На основании присутствия во всех ампулах тонкой пудры S (и в большинстве ампул AsS), можно заключить, что синтез осуществлялся в среде, насыщенной парами серы и мышьяка (рис.1а). Синтезированные образцы представлены мелкими кристаллами (1- 20 мкм), для изучения которых использовались оптический, микрорентгеноспектральный (SX-500)

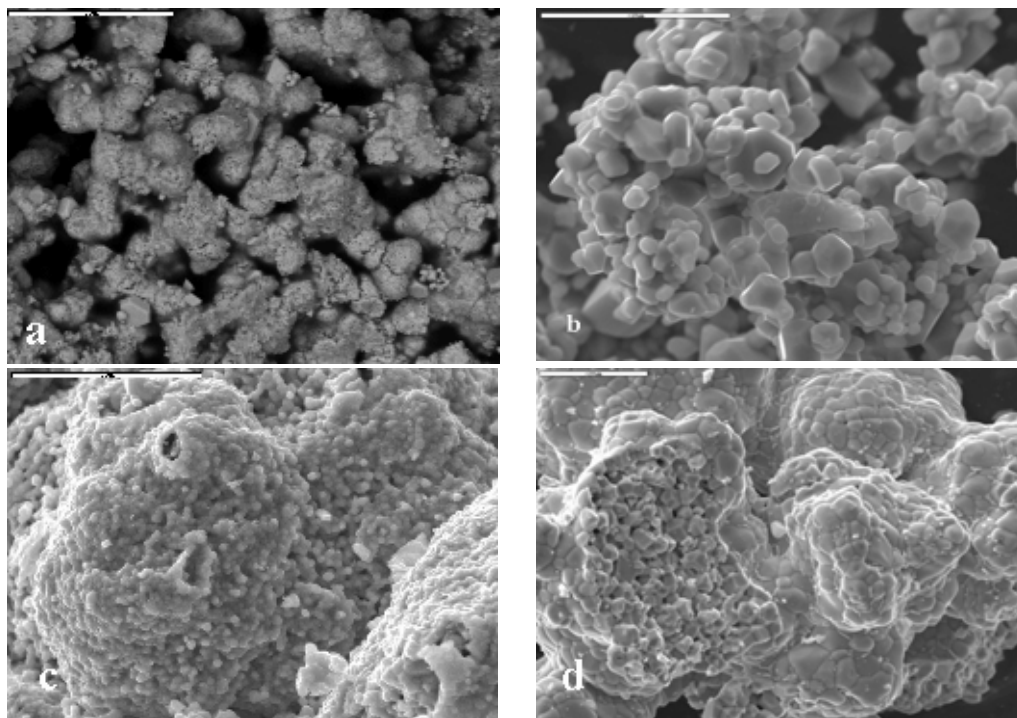


Рис.1. Сульфосарсениды ЭПГ, синтезированные в псевдобинарных системах: а) PtAsS с 18.1 мас.% Ir; “почки” – AsS. Масштабная линейка – 20 мкм; б) RuAsS с 5.77 мас.% Rh, масштабная линейка – 10 мкм; в) RhAsS с 5.6 мас.% Ir, мелкие кристаллики - IrAsS с 12.75 мас.% Rh, масштабная линейка – 10 мкм; г) RhAsS с 15.06 мас.% Pt, масштабная линейка – 10 мкм.

анализы и сканирующая электронная микроскопия (JSM-5300 + LINK ISIS). Размер синтезированных кристалликов зависит от ЭПГ (Рис.1а-г). Например, сульфоарсениды, обогащенные Rh, образуют более мелкие зерна по сравнению с остальными.

Во всех изученных системах установлены твердые растворы различной протяженности. В холлингвортит-ирарситовой серии - $\text{RhAsS} - (\text{Rh}_{0.75}\text{Ir}_{0.25})\text{AsS}$ и $\text{IrAsS} - (\text{Ir}_{0.5}\text{Rh}_{0.5})\text{AsS}$. Твердые растворы RhAsS-PtAsS ограничены 20 мол. % RhAsS в PtAsS , и 52 мол. % PtAsS в RhAsS . В системе $\text{RhAsS} - \text{RuAsS}$ также установлены ограниченные твердые растворы: $\text{RuAsS} - (\text{Ru}_{0.8}\text{Rh}_{0.2})\text{AsS}$ и $\text{RhAsS} - (\text{Rh}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{AsS}$. Наиболее узкие области составов конечных членов в системе $\text{OsAsS} - \text{IrAsS}$: $(\text{Os},\text{Ir})\text{AsS}$ с ~ 3.5 mol.% IrAsS и $(\text{Ir},\text{Os})\text{AsS}$ с ~ 5 mol.% OsAsS . $\text{PdAsS} - \text{RhAsS}$ характеризуется двумя узкими (~ 10 мол. %) разрывами смесимости: при ~ 30 and 70 мол. % RhAsS . Прямая корреляция Pt-As и Rh-As в сульфарсенидах с высоким содержанием Rh и Pt может быть связана с субмикроскопическими включениями PtAs_2 или Rh_2As . Повышенные концентрации серы в составе наиболее мелких кристалликов ЭПГ-сульфоарсенидов объясняются присутствием тончайшей (пудрообразной) серы.

Сопоставление экспериментальных данных с составами минералов – сульфоарсенидов ЭПГ выявляет расхождения в составах синтезированных и природных фаз, особенно в рядах PtAsS-RhAsS и IrAsS-RhAsS (Рис.2). Составы природных сульфарсенидов ЭПГ соответствуют более широким рядам твердых растворов: $(\text{Pt}_{0.7}\text{Rh}_{0.3})\text{AsS} - \text{RhAsS}$ и $(\text{Pt}_{0.8}\text{Ir}_{0.2})\text{AsS} - \text{IrAsS}$. В то же время одним из конечных членов синтезированных твердых растворов является PtAsS . Этот факт объясняется, скорее всего, неоднородностью природных минералов и несовершенством аналитических методов (низкое разрешение микроанализаторов). Большинство опубликованных данных по составу минералов требует проверки. Необходимо одновременно с определением состава контролировать однородность минералов, например, с помощью СЭМ + ISIS.

Эксперименты проводились в Лаборатории Департамента Наук о Земле Университета Претории (ЮАР).