

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗОМОРФИЗМА

В СИСТЕМАХ $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ И $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$

Евстигнеева Т.Л.^{*}, Русаков В.С.^{**}, Кабалов Ю.К.^{***}

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

^{**}Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет
rusakov@moss.phys.msu.ru

^{***}Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет
kabalov@geol.msu.ru

Работа выполнена при 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-5

Минерал станнин обладает структурой, производной от структуры ZnS (сфалерита), и характеризуется пр. гр. $\bar{4}2m$, и тетрагональной элементарной ячейкой, удвоенной по «с» по сравнению с ZnS : $a = 5.449$, $c = 10.757$ (4) Å, $Z=2$. Атомы металлов занимают все обращенные в одну сторону тетрагональные позиции в кубической плотнейшей упаковке из атомов серы: Fe – 2a (000), Sn – 2b (1/2 1/2 0), Cu – 4d (0 1/2 1/4), S – 8i (xxz, $x=0.7551$ $z=0.8702$). Среди минералов этого семейства – курамит (Cu_3SnS_4), кестерит ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), окартит ($\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$), великит ($\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$), черниит ($\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$) и др. Состав минералов семейства станнина обычно характеризуется наличием большого числа изоморфных примесей, среди которых наиболее типичными являются железо в курамите (Cu_3SnS_4) [1] и кестерите ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) [2]. Рентгенограммы всех этих минералов практически идентичны рентгенограмме станнина, отличаясь лишь параметрами эл. ячеек. Монокристалльным методом исследовались лишь структуры кестерита и черниита [3]. Оказалось, что они отличаются от станниновой распределением атомов металлов по тетраэдрическим позициям и отсутствием диагональных зеркальных плоскостей симметрии. Тем не менее, на основании близости размеров двухвалентных ионов железа, меди и цинка сходства считалось, что в структуре кестерита железо замещает атомы цинка. Сопоставление составов, рентгенограмм и свойств курамита и станнина также позволило сделать вывод, что в курамите двухвалентное железо замещает двухвалентную медь [1].

Для проверки этих положений были изучены особенности изоморфизма, валентности и координации атомов железа и олова в структурах соединений семейства станнина. В качестве объектов исследования были выбраны система курамит-станнин и минерал кестерит. 11 членов серии курамит - станнин, $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ при $0 < x < 1$ с интервалом $x \sim 0.1$ ф.е., были синтезированы из чистых элементов в вакуумированных кварцевых ампулах (нагрев до 1150°C , отжиг при 400°C , 960 час.; закалка в ледяной воде). Состав кестерита из месторождения Кестер (Чукотка) (образец О. Ставрова) (среднее из 10 анализов, мас.%): Cu – 28.79 ± 28.98 ; Zn – 12.06 ± 12.21 ; Fe – 2.28 ± 2.21 ; Sn – 27.09 ± 27.15 ; S – 28.96 ± 28.29 ; Σ – 99.18 ± 98.84 , что соответствует $\text{Cu}_{2.00 \pm 2.03}(\text{Zn}_{0.81-0.83}\text{Fe}_{0.18})\text{Sn}_{2.00-2.03}\text{S}_{3.99-3.94}$.

Использовался комплекс методов: микрорентгеноспектральный [MS-46 Cameca (ИГЕМ РАН) Camebax Microbeam (Институт вулканологии ДО РАН), 20 kV-10 nA; эталоны – CuFeS_2 (Cu, Fe), Sn_{met} (Sn), FeS_2 (Fe)]; профильный анализ (метод Ритвельда) - ADP-2 дифрактометр ($\text{CuK}\alpha$, Ni фильтр), расчеты велись по программе WIRIET (версия 3.3); мессбауэровская спектроскопия (MS1001E; ^{57}Co в Rh и $^{119\text{m}}\text{Sn}$ в BaSnO_3 ; программный комплекс MStools); сканирующая (JSM-5300 + Link ISIS) и просвечивающая (JEM-100C + KeveX 5100 EDD) электронная микроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [LAS-3000 “Riber” + OPX-150 полусферический фотоэлектронный анализатор, $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV) при $U=12\text{ kV}$ и $I=20\text{ mA}$, калибровка - по линии 1s углерода (энергия связи = 285 kV)].

Согласно данным СЭМ и просвечивающей электронной микроскопии все промежуточные члены изученного ряда курамит-станнин представляют собой структурно однотипные гомогенные фазы тетрагональной симметрии с закономерно меняющимися параметрами элементарных ячеек ($c/a \sim 2$). Результаты структурного анализа четырех промежуточных соединений $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ с $x=0.3, 0.6, 0.8$ и 1.0 соответствуют тетрагональным структурам, отличающимся от станнина ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, $\bar{4}2m$) более низкой симметрией ($\bar{4}$) и распределением атомов металлов по тетраэдрическим позициям [4]. Следует отметить, что в промежуточных

соединениях ряда курамит-станнин, попытки установить, как происходит замещение меди в различных тетраэдрических позициях, приводили к неоднозначным результатам при хороших значениях R-фактора (<3.8%).

По данным мессбауэровского анализа в соединениях ряда присутствуют атомы железа в двух- и трехвалентном состоянии. Существует предельная концентрация атомов Fe (x) = 0.45 ± 0.02 , ниже которой эти атомы находятся только в трехвалентном состоянии в октаэдрическом окружении атомов S.

При $0 < x_0 < 0.5$ процесс замещения и изменение структурного и валентного состояния атомов происходят по схеме $2\text{Cu}^{2+}(\text{Td}) \rightarrow \text{Cu}^{1+}(\text{Td}) + \square(\text{Td}) + \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$, а формула промежуточных соединений соответствует $\text{Cu}^{1+}_x(\text{Cu}^{2+}_{1-2x}\text{Fe}^{3+}_x\text{Cu}^{1+}_x)\text{Sn}^{4+}_4\text{S}_4$. При полном исчерпании Cu^{2+} конечная фаза отвечает $\text{Cu}^{1+}_{2.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Sn}^{4+}_4\text{S}_4$. Выше предельной концентрации $x_0 = 0.5$ схема изоморфизма меняется: $\text{Cu}^{1+}(\text{Td}) + \text{Fe}^{3+}(\text{Oh}) + \square(\text{Td}) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{Td})$, и конечной фазой этого процесса будет «нормальный» станнин, $\text{Cu}^{1+}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Sn}^{4+}_4\text{S}_4$ [4].

Во всем изученном ряду атомы Sn находятся в четырехвалентном состоянии в тетраэдрических позициях структуры с высокой степенью ковалентности связей с атомами S. С увеличением концентрации атомов железа степень ковалентности связей Fe^{2+} -S и Sn^{4+} -S падает, а связей Fe^{3+} -S - растет. Величина эффективного заряда атомов Sn в тетраэдрических позициях структуры составляет $Q_{\text{Sn}} = 3.38 \pm 0.08$.

На основании данных мессбауэровского анализа была уточнена структура промежуточной фазы $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ с $x \sim 0.6$. Наилучшие результаты получены при распределении Fe^{3+} в октаэдрических позициях, свободных в «нормальной» упорядоченной структуре сфалерита: $8j - \text{xxz}$ ($x\text{Fe}^{3+} \sim 1/4$, $z\text{Fe}^{3+} \sim 0.126-0.128$, $z\text{Fe}^{3+} = z\text{S}/3 + 5/12$) $z\text{S} = z$ атомов S в структуре. При этом $\text{Me}_{\text{Oh}} - \text{Me}_{\text{Td}} = 2.31-2.34$ Å, что сопоставимо с расстояниями $\text{Me}_{\text{Td}} - \text{S}$, но меньше, чем $\text{Me}_{\text{Oh}} - \text{S}$ (2.57-2.81 Å) (Td и Oh – соответственно тетраэдрические и октаэдрические позиции).

Данные РФЭС косвенно подтверждают предложенную схему изоморфизма: наблюдается уменьшение содержания двухвалентной меди по отношению к одновалентной с ростом содержания железа в соединениях ряда.

Для кестерита изомерный сдвиг мессбауэровской линии ^{119}Sn равен - 0.012(3) мм/сек относительно BaSnO_3 и SnO_2 ; квадрупольное смещение - 0.283(3) мм/сек. Это соответствует Sn^{4+} в тетраэдрическом окружении атомов серы. Мессбауэровский спектр ^{57}Fe несколько асимметричен. Изомерный сдвиг равен 0.361(9) мм/сек относительно $\alpha\text{-Fe}$, квадрупольное смещение - 0.346(9) мм/сек, что характерно для ионов Fe^{3+} (высокоспиновое состояние) в октаэдрическом окружении атомов серы в структуре минерала [5].

Присутствие ионов трехвалентного железа в октаэдрических позициях хорошо согласуется со схемой изоморфных замещений для бедных железом членов изоморфного ряда $\text{Cu}_3\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, что позволяет предложить для бедного железом кестерита аналогичную схему изоморфизма с освобождением тетраэдрических позиций в структуре: $\text{Zn}^{2+}(\text{Td}) \rightarrow \square(\text{Td}) + \text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$, и соответственной формулой промежуточных фаз - $\text{Cu}^{2+}(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x)\text{Sn}^{4+}_4\text{S}_4$.

Литература

1. Коваленкер В.А., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Вьяльсов Л.Н. (1979). Курамит, Cu_3SnS_4 , новый минерал группы станнина // ЗВМО. Ч.108. №5. С.564-569.
2. Орлова З.В. (1958). Кестерит, новый минерал // ЗВМО. Ч.87. №1.
3. Hall S.R., Szymanski J.T. & Stewart J.M. (1978). Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Fe})\text{SnS}_4$, and stannite, $\text{Cu}_2(\text{FeZn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals // Canad.Mineral. V.16. P.131-137.
4. Evstigneeva T., Rusakov V., Burkovsky I., Kabalov Y. (2001). New data on the isomorphism Cu-Fe in sulphides of stannite family. Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century (Piestrzynski et al. eds.) // Zwets & Zeitlinger B.V. Lisse. The Netherlands. P.1075-1078.
5. Русаков В.С., Евстигнеева Т.Л., Бурковский И.А. (2001). Мессбауэровская спектроскопия кестерита, $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe}) \text{SnS}_4$. Традиционные и новые направления в минералогических исследованиях // Труды годичной сессии МО ВМО, ИГЕМ РАН, ВИМС МПР РФ. (Ред. В.В. Матиас, В.Л. Русинов, Р.А. Амосов). С.132.