

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИГЕМ РАН)

На правах рукописи



Тонкачев Дмитрий Евгеньевич

Геохимические аспекты вхождения Hg и Au в сфалерит

Специальность

25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных
ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.г.-м.н., профессор

Макеев А.Б.

Москва - 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ:

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Актуальность работы.....	6
Цели и задачи работы.....	6
Научная новизна.....	7
Научная и практическая значимость полученных результатов.....	7
Личный вклад автора.....	8
Методология и методы исследования.....	9
Фактический материал.....	10
Основные защищаемые положения.....	10
Публикации и апробация работы.....	11
Структура и объем работы.....	11
Благодарности.....	11
ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СУЛЬФИДЕ ЦИНКА И	
ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В СФАЛЕРИТЕ.....	13
1.1.1. Кристаллическая структура.....	14
1.1.2 Твердые растворы.....	16
1.1.3 Электронная структура.....	16
1.1.4 Люминесценция.....	17
1.1.5 Электрические и магнитные свойства.....	17
1.1.6 Происхождение.....	18
1.2.1 Элементы-примеси в сфалерите.....	20
1.2.2 Ag в сфалерите.....	21
1.2.3 Au в сфалерите.....	23
1.2.4 Cu в сфалерите.....	24
1.2.5 Hg в сфалерите.....	26
1.2.6 Tl в сфалерите.....	27
1.2.7 Fe в сфалерите.....	28
1.2.8 Mn в сфалерите.....	29

1.2.9 Cd в сфалерите.....	31
1.2.10 Co и Ni в сфалерите.....	32
1.2.11 Se в сфалерите.....	33
1.2.12 Ga в сфалерите.....	34
1.2.13 Ge в сфалерите.....	36
1.2.14 In в сфалерите.....	38
1.2.15 Pb, Bi, Sb в сфалерите.....	43
1.2.16 As в сфалерите.....	45
1.2.17 Sn в сфалерите.....	46
1.3.1 Выводы по элементам-примесям в сфалерите.....	47
ГЛАВА 2. ФАЗЫ И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ.....	52
2.1 Система Fe-S.....	52
2.2 Система ZnS+Fe.....	54
2.3 Система ZnS-In.....	56
2.3.1 ZnS-In.....	56
2.3.2 ZnS-In ₂ S ₃	56
2.3.3 ZnIn ₂ S ₄	58
2.4 Система ZnS-HgS.....	59
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	61
3.1 Методы синтеза.....	61
3.2.1 Методы аналитических исследований.....	63
3.2.2 Рентгеноспектральный анализ.....	63
3.2.3 Индуктивно-связанная плазма масс-спектрометрия с лазерным пробоотбором.....	64
3.2.4 Рентгеновская спектроскопия поглощения.....	68
3.2.4.1 EXAFS.....	71
3.2.4.2 XANES.....	72
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ВХОЖДЕНИЯ Au В СФАЛЕРИТ.....	73

4.1 Цели и задачи исследования.....	73
4.2 Результаты исследования и дискуссии.....	75
4.2.1. Эксперименты с различными элементами-примесями и золотом.....	75
4.2.2. Эксперименты в системе ZnS с примесью Au без добавления дополнительных компонентов.....	78
4.2.3 Эксперименты в системе ZnS-In ₂ S ₃ с примесью Au.....	79
4.2.4 Эксперименты в системе ZnS-FeS с примесью Au.....	88
4.2.5 Эксперименты в системе ZnS-In ₂ S ₃ -FeS с примесью Au.....	91
4.2.6 Эксперименты в системе ZnS-In ₂ S ₃ с примесью Au. Серия образцов с доменами вюртцитовой структуры.....	92
4.2.7 Эксперименты в системе ZnS-In ₂ S ₃ с примесью Au. Съемка рентгеновских спектров в высокотемпературной камере.....	93
4.3 Выводы и защищаемые положения.....	94
4.3.1 Выводы.....	94
4.3.2 Защищаемые положения.....	96
ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РТУТИ В КРИСТАЛЛАХ Hg- СФАЛЕРИТ-МЕТАЦИННАБАРИТОВОГО РЯДА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ.....	97
5.1 Цели и задачи исследования.....	97
5.2 Результаты.....	98
5.2.1 Синтез, химический состав, параметры ячейки и условия съемки образцов.....	98
5.2.2 Анализ XAFS спектров в программном пакете IFFEFIT...101	
5.2.3 Результаты подгонки EXAFS спектров.....	102
5.2.4 Результаты анализа спектров XANES.....	105
5.3 Обсуждение результатов.....	107
5.4 Третье защищаемое положение.....	110
ГЛАВА 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ.....	111

6.1 Температурные условия синтеза.....	111
6.2 Au, Cu, Ag и In в природных и синтетических кристаллах.....	112
6.3 Особенности синтеза кристаллов ZnS, легированных примесями Au, Ag, Cu.....	113
6.4 Рентгеновская спектроскопия поглощения элементов подгруппы меди в сфалерите.....	113
6.5 Вклад автора диссертации.....	116
6.6 Проблема наличия сфалеритовой и вюрцитовой компонент в природных и синтетических кристаллах ZnS.....	116
6.7 Попытки определения доли Fe ³⁺ в синтетических кристаллах сфалерита.....	118
6.8 Рентгеновская спектроскопия образцов сфалерит (Zn,Hg)S-метациннабаритового (Hg,Zn)S ряда.....	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Сфалерит является широко распространённым и одним из самых информативных рудных минералов на множестве рудных месторождений. Он способен накапливать большое число примесных компонентов: Ag, Au, As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl и др. (Cook et al., 2009; Lockington et al., 2014; Frenzel et al., 2016 и др.), а его состав очень чувствителен к химии флюидов и физико-химическим условиям кристаллизации (например, Воган, Крейг., 1981). Для некоторых из них (например, In, Tl, Cd и др.) сфалеритовый концентрат является главным источником извлечения в промышленности. Кроме того, сульфид цинка обладает множеством ценных свойств (полупроводниковые, люминофорные, пьезоэлектрические и др.) и используется при производстве лазерной техники, регистрации элементарных частиц, в инфракрасной оптике и др. областях. Все эти факторы обуславливают интерес к нему не только со стороны минералогов и геологов, но и технологов-обогащителей, материаловедов, физиков, химиков и др. специалистов. Существует довольно много исследований, посвящённых элементам-примесям в сфалерите. В них рассматриваются условия их накопления, форма нахождения (в виде твёрдого раствора, в виде наночастиц, сложных кластеров, микровключений собственных минеральных фаз), максимальные концентрации в природных и экспериментальных обстановках. Между тем эта информация для Au, Hg и некоторых элементов охарактеризована фрагментарно, т.к. основное внимание уделялось Fe, Cd, In и некоторым другим элементам. Для изучения в рамках работы выбрано два контрастных элемента, для которых предполагается различная форма их нахождения, а также растворимость в сфалерите.

Цели и задачи работы

Цель настоящего исследования заключается в определении максимально возможных концентраций и структурных положений Hg и Au в сфалерите. Это достигалось с помощью синтеза его синтетических кристаллов, легированных этими и некоторыми дополнительными примесными компонентами, которые могут быть встречены в природных системах, или без них.

В рамках сформулированной проблемы решались следующие основные задачи:

- (1) Определить форму нахождения Au и условия, благоприятствующие его накоплению в сфалерите;

- (2) Определить максимальную ёмкость сфалерита по отношению к Au при добавлении различных элементов-примесей, при варьировании фугитивности серы в системе;
- (3) Охарактеризовать форму нахождения и валентность Hg, а также структурные параметры для Hg-сфалерит - метациннабаритового твёрдого раствора.

Научная новизна

- (1) Были синтезированы гомогенные кристаллы сфалерита (в редких случаях сфалерит включал домены вюртцитовой структуры) с Au и набором различных дополнительных микропримесей или без них, которые были изучены комплексом современных аналитических методов;
- (2) Показана тесная связь повышенных содержаний Au с наличием примеси In (и, в меньшей степени, Fe). Предложена схема изоморфного замещения: $Au^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$;
- (3) Найдена чёткая положительная корреляция между фугитивностью серы и содержанием Au в серии In-содержащих сфалеритов;
- (4) Были получены и обработаны результаты рентгеновской спектроскопии Hg L₃-края поглощения и сделан вывод о структурном положении и параметрах первых трёх координационных сфер вокруг атома Hg в серии образцов сульфидов сфалерит-метациннабаритового ряда.

Научная и практическая значимость полученных результатов

Данное исследование подтвердило возможность существования «невидимой» формы Au в сфалерите. Установлена положительная корреляция между содержанием In и Au в синтезированном сфалерите при их равномерном распределении в кристаллах, что соответствует изоморфному замещению по схеме $Au^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$. Увеличение фугитивности серы, как и активности примесных компонентов, таких, как In, Fe и, возможно, других трёхвалентных элементов, способствует вхождению Au в состав сфалерита (Тонкачев и др., 2019).

Другим важным выводом является то, что сфалерит может сохранять золото в «невидимой» форме после закалки, в отличие от Au-содержащих Cu-Fe-сульфидов, охлаждение которых приводит к распаду твёрдого раствора с выделением самородного Au. Именно поэтому в природных сульфидных ассоциациях концентрация химически

связанного «невидимого» золота в сфалерите может быть выше, чем концентрация Au, равномерно распределённого в матрице сосуществующих Cu-Fe-сульфидов.

В диссертации показано, что в сфалерит с доменами вюртцитовой структуры входит намного меньше золота, чем в однофазные кубические кристаллы. Таким образом, незначительные концентрации Au, входящего в сфалерит, в числе прочих факторов могут быть объяснены тем, что в природных кристаллах некоторая доля ZnS находится в форме вюртцита. С помощью рентгенофазового анализа в высокотемпературной ячейке (в Институте физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина) было показано, что медленное нагревание и (или) охлаждение кристаллов не влияет на их фазовый состав.

Синтезированные гомогенные образцы In-содержащего сфалерита с Au могут быть использованы в качестве внешнего стандарта для проведения РСМА и ЛА-ИСП-МС анализов примесных компонентов в природных сфалеритах.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что ртуть является высокотоксичным элементом, поэтому новые данные о её форме нахождения в структуре сфалерита могут быть полезны экологам при разработке плана рекультивации отвалов рудников, изоляции хвосто - и шламохранилищ.

Новые данные о химическом состоянии элементов-примесей в сфалерите, как и о механизмах происходящих в нём замещений, могут помочь разработать наиболее эффективные технологии их извлечения на горно-обогатительных и металлургических комбинатах.

Выводы, полученные в ходе исследования, соответствуют областям исследований (подпунктам 4 и 6) паспорта специальности 25.00.09 кандидатов, претендующих на степень в области химических наук.

Научная и практическая значимость выполненных автором исследований подтверждается их поддержкой проектами РФФИ (№16-05-00938, 20-05-00849) и РНФ (№14-07-00693, 14-07-00693-П и 17-17-01220).

Личный вклад автора

- (1) Участие в постановке задачи исследования; в процедурах, сопровождающих синтез (расчёт и подготовка навесок, очистка кристаллов от соляной смеси после синтеза и др.) большого количества кристаллов сфалерита и некоторых др. сульфидов, легированных различными примесями;
- (2) Изучение продуктов синтеза методами оптической микроскопии (минеральный состав, характеристика морфологии и сростаний);

- (3) Отбор выращенных кристаллов, монтировка зёрен, составление карт шашек и помощь в проведении анализов сфалерита методом ЛА-ИСП-МС (личное участие в проведении анализов, в т.ч. самостоятельная работа на приборе);
- (4) Автор освоил метод ИСП-МС с лазерным пробоотбором (включая способы приготовления стандартов для измерений). Произвёл обработку всех данных ЛА-ИСП-МС в специализированном приложении Iolite программы Igor Pro;
- (5) Участие в пробоподготовке, измерениях на установке рентгеновской спектроскопии поглощения в НИЦ «Курчатовский Институт»; расчёт спектров с помощью программного пакета IFFEFIT;
- (6) Расчёт параметров ячейки образцов в серии Hg-сфалерит-метациннабарит по данным метода порошковой рентгенографии;
- (7) Анализ цифровых и графических данных, интерпретация полученных результатов.

Методология и методы исследования

Для решения задач, поставленных в исследовании, было синтезировано более десяти серий кристаллов сфалерита, легированных одной или несколькими примесями в стационарном температурном градиенте методом газового транспорта (в том числе при различной фугитивности серы) или в солевом расплаве.

Исследования химического состава, распределения примесных компонентов и структурного положения элементов-примесей в синтетических кристаллах сфалерита проводились методами РСМА, ЛА-ИСП-МС в ИГЕМ РАН и с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения в НИЦ «Курчатовский Институт». При этом микрорентгеноспектральный анализ использовался, в основном для определения «макросостава» выращенных кристаллов, а метод ЛА-ИСП-МС - для анализа состава и распределения микрокомпонентов – прожигом линий длиной около 300-400 мкм в наиболее крупных из получившихся кристаллов. По данным обоих методов, распределение элементов-примесей во всех образцах сфалерита оказалось гомогенным. Фазовый состав кристаллов проверялся методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Некоторые из них в дальнейшем изучались методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Необходимо отметить, что однозначные и наиболее полные данные о структурном положении микропримесей даёт лишь метод рентгеновской спектроскопии поглощения. Однако его применение ограничено относительно небольшим количеством источников синхротронного излучения и стоимостью экспериментов. При его использовании надёжные данные можно получить только для концентраций

элементов-примесей в первые сотни г/т, которые для Au крайне редко встречаются в природе. Кроме того, особенности пробоподготовки на некоторых аналитических линиях требуют, чтобы изучаемое вещество было однородно по фазовому и химическому составу. Следовательно, использование синтетических кристаллов позволяет получать более надёжные результаты. К числу более доступных методов, однако, дающих косвенные выводы, относится РСМА и ЛА-ИСП-МС. С их помощью автором были подтверждены недавно опубликованные данные о структурном положении Au в сфалерите, которые были получены с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения.

Фактический материал

Фактический материал включает исследование более 10 серий сфалерита, легированных примесями (Au, Fe, Mn, Cd, Se, In и др.). В каждой из серий было изучено от 5 до 10 образцов (из каждой ампулы изучалось не менее 5 кристаллов). Всего было синтезировано более 100 образцов. На каждый из них приходилось не менее 5 ЛА-ИСП-МС и не менее 10 РСМА анализов. Спектры рентгеновской спектроскопии поглощения представляют собой усреднённый вариант 5 измерений.

Основные защищаемые положения

1. Примесь In (до 2.3 мас.%) увеличивает растворимость в сфалерите Au (C_{Au} до 1 мас. %). Концентрация Au в сфалерите выше (до 1000 раз) в образцах, синтезированных при большей (до 10 бар) фугитивности серы в системе. Примесь Fe, в значительно меньшей степени, но тоже способствует вхождению Au в структуру сфалерита (C_{Au} до сотых долей мас. %). В синтезированном при тех же условиях сфалерите без примесей In и Fe концентрация Au не превышает 0.001 мас.% и почти не зависит от фугитивности серы в системе.

2. Микрорентгеноспектральный и ЛА-ИСП-МС анализы, обнаруживающие гомогенный характер распределения всех изученных элементов, устойчивая положительная корреляция между содержаниями In, Fe и Au в сфалерите, а также данные рентгеновской спектроскопии поглощения подтверждают механизм изоморфного вхождения этих элементов в структуру сфалерита согласно следующей схеме: $Au^+ + In^{3+}(Fe^{3+}) \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$. Увеличение степени вхождения Au вслед за фугитивностью серы свидетельствует об образовании вакансий в катионной подрешётке и доказывает существование также следующей изоморфной схемы: $3Zn^{2+} \leftrightarrow 2In^{3+} + \square$, с которой и связано аномальное содержание золота.

3. По данным рентгеновской спектроскопии поглощения образцов сфалерит - метациннабаритового ряда (концентрация HgS от 2 до 82 мол.%) вся ртуть в этих сульфидах, синтезированных при 650-605°C, находится в изоморфной форме. EXAFS спектры подтверждают, что из-за большего, по сравнению с цинком, ионного радиуса ртути, координационные сферы в кристаллической структуре метациннабарита - Hg-сфалерита увеличиваются (на 0.14-0.28 Å в зависимости от используемой модели расчёта и координационной сферы) в сравнении с расстояниями в чистом сфалерите, однако тип структуры остаётся прежним. Анализ XANES области рентгеновских спектров поглощения показал, что ртуть, входящая в сфалерит, двухвалентная.

Публикации и апробация работы

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в научных журналах, индексируемых в реферируемых международных базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК Минобразования РФ, и 11 работ, опубликованных в других изданиях, включая сборники и материалы конференций.

Материалы по теме диссертации были представлены в виде устных докладов на следующих конференциях: Goldschmidt (Прага, 2015, Париж, 2017, Бостон 2018); SGA Biennial Meeting (Нанси, 2015); Fifteenth International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry (Цюрих, 2016); European Geosciences Union General Assembly (Вена, 2016), Всероссийский Ежегодный Семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ, Москва, 2019), Российская Молодёжная научно-практическая школа с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2018). На конференциях «Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования» (Москва, 2015), «XV Курчатовской междисциплинарной молодёжной научной школе» (Москва, 2017), конференции «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2015) и др.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения. Объём работы составляет 140 стр. Работа содержит 39 рисунков и 14 таблиц. Список литературы включает 398 наименований.

Благодарности

Данная работа выполнена в лаборатории геохимии ИГЕМ РАН. Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю диссертационной работы доктору геолого-минералогических наук А.Б.Макееву, а также доктору геолого-минералогических наук И.В.Викентьеву за конструктивную помощь и советы на протяжении всех этапов исследования. Синтез кристаллов был бы невозможен без участия доктора химических наук Д.А.Чареева (ИЭМ РАН). Постановка задачи и некоторые измерения были бы невозможны без исключительной поддержки доктора геолого-минералогических наук Б.Р. Тагирова (ИГЕМ РАН). Большую помощь в подготовке работы оказали аналитики: Е.В. Ковальчук и В.Д. Абрамова (ИГЕМ РАН), А.Л. Тригуб (НИЦ «Курчатовский институт»), М.С. Никольский (ИГЕМ РАН) и А.Н. Некрасов (ИЭМ РАН). Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. А.А. Ширяеву (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина) за проведение рентгенофазового анализа в высокотемпературной ячейке. М.В. Меркулова (PProGRess-UGCT, Geology Department, Ghent University, Ghent, Бельгия) дала ценные советы по интерпретации данных рентгеновской спектроскопии поглощения. Отдельная благодарность сотрудникам лаборатории геохимии ИГЕМ РАН доктору химических наук Н.Н. Акинфиеву и канд. геол.-мин. наук А.В. Зотову, коллегам по работе канд. геол.-мин. О.Н. Филимоновой, Н.Д. Трофимову, а также Е.Д.Вальковой (ИрНИТУ) и канд. геол.-мин. наук Н.Н. Кошляковой (МГУ имени М.В.Ломоносова).

ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СУЛЬФИДЕ ЦИНКА И ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В СФАЛЕРИТЕ

В первой части главы приведена некоторая общая информация о свойствах сфалерита, раскрывающая важность его изучения в ряде естественно-научных, точных и технических науках.

Сфалерит (α -ZnS) является самым распространённым Zn-содержащим минералом и главным источником извлечения этого металла, хотя в качестве попутных компонентов из него также добываются In, Cd, значительная доля Tl, Ag, Ga, Ge и другие ценные химические элементы. Чистый сфалерит – бесцветный, но подавляющее большинство природных образцов окрашены примесями в различные цвета. Иногда для этого минерала используют термин цинковая обманка, а некоторые из его разновидностей получили собственные названия, например, марматит – для сильножелезистого, тёмно-бурого, почти чёрного сфалерита. Он обладает необычным для минералов класса сульфидов алмазным блеском, поэтому иногда используется ювелирами для огранки, несмотря на низкую твёрдость. Гексагональная форма сфалерита называется вюрцитом (β -ZnS). Сообщения о существовании третьей полиморфной модификации ZnS – матраита (Sasvari, 1958) оказались ошибочными т.к. Нитта с соавторами (Nitta et al., 2008) показали, что она является на самом деле разновидностью сфалерита, которая представлена его сдвойникованными кристаллами, имеющими столбчатый облик.

Вопросам образования различных полиморфных модификаций сфалерита посвящено большое количество работ (например, Бортников, Евстигнеева, 2003; Мозгова и др., 2004; Бородаев и др., 2010).

Название «сфалерит» имеет греческие корни и в переводе означает «обманчивый, коварный, ненадёжный», т. к. в Средние века ещё не были известны надёжные способы добычи ценных металлов из этого минерала, в отличие от галенита (PbS), с которым он часто встречается в одних и тех же образцах. В настоящее время такое название кажется немного ироничным, т.к. по выражению доктора Поля Бартона сфалерит является, чуть ли не самым информативным рудным минералом-индикатором изменений физико-химических параметров минералообразования (Barton, Skinner, 1979)

1.1 Кристаллическая структура

Кристаллическая структура сфалерита была впервые определена Брэггом в 1913 году (Bragg, 1913). Она аналогична структуре алмаза. Подобное строение имеет халькопирит, станнин и многие другие важные рудные минералы. Кубическая модификация ZnS имеет в основе не двухслойную, как в гексагональном вюртците, а трёхслойную плотнейшую упаковку из атомов серы (рис. 1). В обеих модификациях катионы Zn заполняют половину тетраэдрических пустот одной ориентации, что объясняет полярность одного направления (оси 3-его порядка) в структуре вюртцита и наличие четырёх полярных направлений – осей третьего порядка (вдоль телесных диагоналей куба) – в кубическом ZnS. Такое заполнение тетраэдрических пустот снижает симметрию всей пространственной группы сфалерита от голоэдрической, характерной для «чистой» трёхслойной плотнейшей упаковки атомов, до её гемиедрической подгруппы, но оставляет неизменным число формульных единиц и тип решётки Браве (Егоров-Тисменко, 2005).

Подобную кристаллическую структуру имеют хаулеит (CdS), метациннабарит (HgS), тиманнит (HgSe), колорадоит (HgTe), штиллеит (ZnSe) и др.

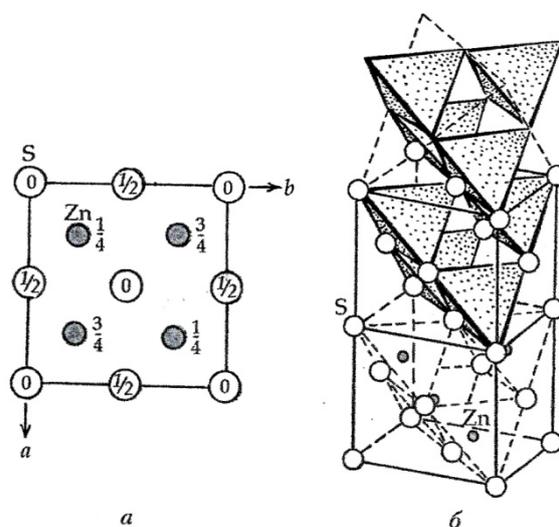


Рис. 1. Кристаллическая структура сфалерита: а) план структуры в проекции на плоскость xy ; б) общий вид структуры в шариковом и полиэдрическом исполнении. Выделены координационные полиэдры – тетраэдры – вокруг атомов Zn (Егоров-Тисменко, 2005).

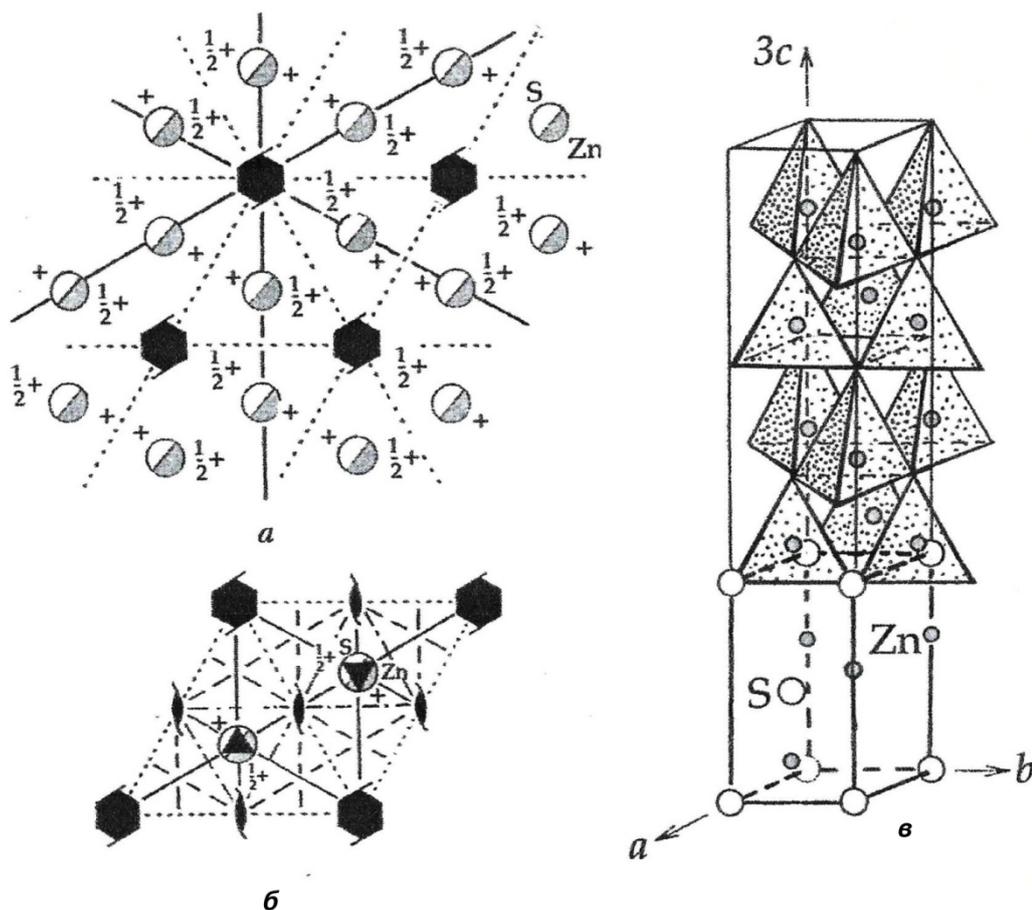


Рис.2. Кристаллическая структура вюртцита: а) проекция структуры на плоскость xy (показано расположение элементов симметрии пространственной группы); б) график пространственной группы $R\bar{3}c$ с нанесёнными на него атомами Zn и S; в) общий вид структуры в шариковом и полиэдрическом исполнении. Выделены тетраэдры вокруг атомов Zn. Элементарная ячейка выделена по атомам S (Егоров-Тисменко, 2005).

Вюртцит (β -ZnS) имеет очень близкий к сфалериту тип структуры (Aminoff, 1922). Как и в сфалерите, каждый атом связан через тетраэдр с четырьмя атомами другого сорта (расстояния Zn-S для трёх из них 2.31 Å, а для четвёртого 2.32 Å), но они расположены таким образом, что формируется не кубический, а гексагональный тип плотнейшей упаковки атомов. Причём все занятые тетраэдрические пустоты оказываются одинаково ориентированными относительно главной оси гексагональной структуры минерала. Тетраэдры, ориентированные одной из своих вершин вдоль координатной оси с элементарной ячейкой в одну сторону заполнены, в другую – вакантны (рис. 2). Такое заполнение тетраэдрических пустот делает направление, параллельное главной оси структуры минерала, полярным (Егоров-Тисменко, 2005).

Параметры структуры (a) сфалерита меняются при вхождении некоторых примесных компонентов. Наибольшее количество работ посвящено влиянию железа (см.,

например, Chareev et al., 2017). Бартон и Скиннер (Barton, Skinner 1979) предложили использовать следующее соотношение для его определения:

$$a = 5.4093 + 0.000546 (\text{мол.}\% \text{ FeS}) + 0.00424 (\text{мол.}\% \text{ CdS}) + 0.00202 (\text{мол.}\% \text{ MnS}) - 0.00070 (\text{мол.}\% \text{ CoS}) + 0.00259 (\text{мол.}\% \text{ ZnSe}) - 0.003 (\text{мол.}\% \text{ ZnO})$$

Однако и некоторые другие элементы (например, In или Hg) тоже влияют на эту величину (Koelmans, 1960; Charbonnier et al. 1974).

1.2 Твёрдые растворы

Общеизвестно, что главной изоморфной примесью в сфалерите является Fe, и его содержание в сфалерите может достигать 56 мол.% в экспериментальных системах (Barton and Toulmin, 1963). Однако природные сфалериты содержат лишь до 26 мас.% Fe. Полные изоморфные ряды наблюдаются в следующих системах: ZnS-ZnSe, ZnS-CdS, ZnS-HgS, а неполный (кроме системы ZnS-FeS) для ZnS-MnS (до 52 мол.% MnS Kroger, 1939) и в системе ZnS-CoS (до 34 мол. % CoS Hall, 1961). Кроме того, довольно много экспериментальных работ посвящено изучению более сложных систем со сфалеритом, например, Fe-Zn-S, Cu-Fe-Zn-S, Fe-Zn-As-S, Tl-Zn-S (Li, 1993), Zn-Fe-Ga-S (Ueno et al., 1996), Cu-Fe-Zn-Sn-S (Moh, 1975), Cu₂SnS₃-ZnS-CdS (Osadchii, 1986) и др.). Небольшое количество S может быть даже замещено O как в сфалерите, так и в вюртците (Skinner and Barton, 1960). Некоторые важные для данной работы системы описаны в главе, посвящённой фазовым диаграммам (глава №2).

1.3 Электронная структура

Электронная структура (химическая связь) в ZnS изучалась многими исследователями, т.к. данный вопрос интересен физикам твёрдого тела, материаловедам и минералогам. Первые попытки её изучения были предприняты Воганом и Крейгом (Vaughan and Craig, 1978). Современные исследователи занимаются объяснением природы связи на основе как спектроскопических данных, так и с помощью квантово-механических вычислений (см. например, Tossel and Vaughan, 1992; Vaughan and Rosso, 2006 и др. работы).

1.4 Люминесценция

Сульфиды цинка люминесцируют. Существующие данные по этому вопросу были систематизированы в труде А.С. Марфунина (Marfunin, 1979). В нём автор говорит, что сфалерит является «модельной системой первостепенной важности для теории люминесценции и основных материалов для люминофоров». Спектры излучения зависят от множества факторов, но главным образом от состава минерала и условий возбуждения. Влияние химического состава заключается в степени стехиометрии и присутствия, даже в очень небольшом количестве, широкого спектра примесных элементов – активатора, соактиватора и акцептора (например, Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Sn^{4+} , Cl^- , Br^-). Некоторые элементы, наоборот, подавляют люминесценцию (например, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). В качестве примера одного из таких исследований можно привести работу Шамшурина и других по влиянию примеси Mn^{2+} (Shamshurin et al., 1997).

1.5 Электрические и магнитные свойства

Чистый сульфид цинка является диамагнитным полупроводником, хотя ширина запрещённой зоны довольно велика. Поэтому иногда его называют изолятором. Ширина этой зоны по данным разных авторов варьирует от 3.2 до 3.9 эВ при 300 К в зависимости от метода измерения (Cheroff and Keller, 1958; Fok, 1963). При воздействии на ZnS высокого давления он становится электропроводным (Samara and Drickamer, 1962). Вероятно, это связано с превращением его структуры в тип NaCl с большим количеством дефектов (Rooymans, 1963).

Т.к. структуры сфалерита и вюртцита полярны, они являются пьезоэлектриками. Т.е. при воздействии давления, приложенного перпендикулярно к осям кристалла, на их концах возникают положительные и отрицательные заряды. Близкий к пьезоэффекту пирозэффект (т.е. возникновение зарядов при нагреве кристалла) проявляется только у вюртцита.

Наличие примесей переходных металлов в ZnS оказывает влияние на его магнитные и электрические свойства. Железо (Spokes and Mitchell, 1958), марганец (Brummage et al., 1964) и медь (Holton et al., 1969) делают сфалерит парамагнитным. Ди Бенедетто с соавторами (Di Benedetto et al., 2002) использовали ЭПР для изучения синтетического сфалерита, легированного Mn, и сделали вывод, что существуют два различных типа позиций Mn^{2+} в структуре минерала. Эти примеси изменяют и величину запрещённой зоны в ZnS.

1.6 Происхождение

Сфалерит является одним из наиболее распространённых рудных минералов. Встречается на месторождениях различных типов, но чаще всего в гидротермальных. Часто образует сростания с галенитом, особенно на Pb-Zn месторождениях. Вюртцит встречается гораздо реже, хотя многие сфалериты содержат слои или домены с вюртцитовой структурой, как показывают современные исследования (см. например, Мозгова и др., 2006). Сфалерит редко встречается на магматических месторождениях, хотя в небольшом количестве он был обнаружен на Cu-Ni объектах, например, в Садберри (Канада). Изредка сфалерит можно встретить в метеоритах отдельных типов. Например, существуют работы, описывающие связь состава сфалерита и сосуществующего с ним троилита в определённых хондритах в связи с вопросами космобарометрии (El Goresy and Ehlers, 1989). Сфалерит встречается в большом количестве в некоторых метасоматических образованиях. Характерен для многих скарновых месторождений, например, он встречается в Дальнегорском районе (РФ) или в районе Берслагена (Швеция). Сфалерит был найден и в Cu - Pb - Zn - Ag жилах в средних и кислых магматических породах. В некоторых случаях такие смеси сфалерита и вюртцита имеют полосчатую текстуру, которая прекрасно видна в аншлифах. Зональность кристаллов сфалерита может коррелировать с различными концентрациями железа или других элементов, замещающих цинк, предоставляя ценную информацию о генезисе месторождения. Такой метод иногда называют сфалеритовой стратиграфией по Бартону (Barton et al., 1977). Особенно если такие исследования совместить с изучением флюидных включений, как это было сделано в работе Хайбы (Наува, 1997). На многих месторождениях сфалерит часто содержит микровключения халкопиритовых «капель», возникновение которых подробно обсуждается во второй части этой главы. Сфалерит - чрезвычайно важный и характерный минерал свинцово-цинк-баритовой ассоциации в карбонатных, терригенных или вулканических породах. Сульфид цинка встречается и в тех стратиформных месторождениях, которые подвергались метаморфизму, до амфиболитовой фации. Такие, например, как, Брокен-Хилл (Австралия), Раммельсберг (Германия). Сфалерит таких метаморфизованных месторождений в некоторых случаях подходит в качестве геобарометра. Проблемы с применением подобного барометра обсуждались, например, в статье Боктора (Vostor, 1980) для руд Боденмайса в Баварии, Германия. В колчеданных месторождениях вулканогенной ассоциации типа Куроко или Бесси сфалерит встречается в виде довольно крупнозернистых и зональных кристаллов, которые часто подвержены «халкопиритовой болезни». Ханнингтон и Скотт (Hannington and Scott, 1989) обратили

внимание на удобство изучения состава сфалерита и сосуществующих с ним сульфидов для выявления потенциально золотоносных вулканогенно-колчеданных месторождений. Представленные ими данные показывают значительную корреляцию между высоким содержанием золота и повышенной $f(S_2)$. Стоит отметить, что подобный вывод о связи концентрации золота и фугитивности серы был получен с использованием синтетических кристаллов и в данной работе.

Сфалерит очень легко выветривается, поэтому он обычно не сохраняется в россыпях. Его незначительные количества были встречены в битуминозных сланцах, в углях, в ископаемых остатках в толще известняков, где он, вероятно, является продуктом жизнедеятельности особых бактерий во время диагенеза осадков. Де Вааль и Джонсон, изучавшие рудное тело Брокен-Хилл, обратили внимание на значительное изменение состава сфалерита, которое они связывают с гипергенными процессами (De Waal and Johnson, 1981).

Сфалерит и вюртцит распространены и в современных гидротермальных системах на дне океанов (см. например., Hekinian et al., 1980; Styr et al., 1981; Zierenberg et al., 1984 и др. работы).

Согласно обзору (Posfai and Dunin-Borkowski, 2006), биологическое осаждение сульфида цинка происходит в некоторых природных системах, например в затопленной свинцово-цинковой шахте (Labrenz et al., 2000) или в рудах чёрных курильщиков (Zbingen et al., 2001, 2003).

Таким образом, каждый формационный тип месторождений характеризуется некоторыми особенностями состава или морфологии сфалерита.

Вывод. Сфалерит может образовываться на месторождениях самых различных типов. К числу наиболее важных типоморфных особенностей сфалерита относятся: содержание элементов-примесей, политипия, кристалломорфологические особенности и парагенезисы; эти признаки позволяют выделять формационные типы месторождений. Кроме того, состав сфалерита может быть использован в качестве индикатора физико-химических условий процесса рудообразования ($f(S_2)$, P, t, pH, Eh) (Гинзбург и др., 1989). Внимательное изучение типохимических особенностей сфалерита позволяет не только выявить источники примесных-элементов, но и разработать эффективную технологию извлечения этих ценных примесей. Именно поэтому следующая часть главы посвящена элементам-примесям в нём.

1.7 Элементы примеси в сфалерите

Сфалерит (ZnS) является широко распространенным рудным минералом, способным накапливать целый спектр химических элементов в виде примесей (Ag, Au, As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl). Концентрация и поведение элементов в сфалерите зачастую варьируются в образцах, относящихся даже к одному месторождению. Она может варьироваться от типа месторождения и от таких факторов, как температура кристаллизации, источника металла и т.д. Некоторые из примесей входят в структуру в форме твёрдого раствора (например, Fe, Cd, Co, Ni, Mn, Hg и др.), а другие, скорее всего, образуют в нем микровключения собственных фаз (Pb, Sb, As, Bi и др.). Существует группа элементов, которые могут встречаться в обеих формах (например, Au, Ag, Cu, Sn и нек. др.). Корреляции наблюдаются между такими элементами, как, например, Cu и In; Ag и Sn; Ag и Bi; и т.д., предполагая существование гетеровалентного изоморфизма в сфалерите. Эпитермальное и некоторые скарновые месторождения с поздним сфалеритом обычно насыщены элементами, находящимися в сфалерите в форме твёрдого раствора (Cook et al., 2009). Концентрация элементов, которые, как принято считать, входят в сфалерит в виде микро и нановключений, по мнению Локингтона и др. авторов (Lockington et al., 2014) уменьшаются при увеличении степени метаморфизма, а вот содержания элементов, входящих в структуру ZnS, по его мнению, никак не зависят от температуры или давления. Вторая часть утверждения опровергается многими исследователями. Например, ему можно противопоставить мнение Френзеля (Frenzel et al., 2016), который собрал большое количество аналитических данных по концентрациям элементов-примесей в сфалерите. Он сделал вывод, что для таких элементов, как Ga, Ge, Fe, Mn – содержание примесей сильно зависят от степени метаморфизма, а концентрация In – зависит, но не так отчётливо, как для этих четырёх примесных компонентов.

Ниже приведены краткие сведения по распространённости, максимально возможным концентрациям, форме нахождения и промышленному применению элементов-примесей в природном сфалерите. Детально охарактеризованная в многочисленных работах доля вхождения Fe в сфалерит (Barton et al., 1963, 1966 и др.) в главе не описывается. Первоочередное внимание в данной главе уделено In, во-первых, как одному из критических металлов, чьё потребление с каждым годом только растёт; во-вторых, примесь In способствует вхождению не только Cu, но и, по-видимому, Au и Ag в структуру сфалерита; в-третьих, т.к. более 95% общемирового In добывается из сфалеритового концентрата.

Ag в сфалерите

Некоторые авторы полагают, что довольно значительные количества серебра могут входить в решётку сфалерита (Taylor and Radke, 1969). Хотя сфалерит иногда и отмечается в качестве носителя серебра, практика показывает, что его высокие концентрации связаны, прежде всего, с микроскопическими или субмикроскопическими включениями серебряносодержащих минералов. Хороший разбор возможных форм вхождения Ag в сфалерит представлен в работе Ву с соавторами (Wu et al., 2018). Тем не менее, концентрации до 100г/т, редко больше, отмечаются для многих месторождений (например, на месторождении Ред Дог, Аляска; Kelly et al., 2004). Кабри и другие (Cabri et al. 1985) сообщают о находке Ag-содержащего сфалерита с концентрацией начиная от значений ниже, чем предел обнаружения, до 308 г/т для так называемых руд «С» типа на месторождении Кид Грик. Однако, эти концентрации меньше предела обнаружения методом РСМА для месторождения Маттагами и Геко. Исключительно высокое по отношению к данным других авторов содержание серебра (650-700 г/т) было получено исследователями для сфалерита из Нанисивика (Северо-Западные территории Канады). Хастон и другие (Huston et al., 1995 и 1996) отмечали низкий уровень содержания серебра в сфалерите из Австралии, хотя он и достигал 30 - 110 г/т в сфалерите из месторождения Ангикорт. Хрисоулис и Суржес (Chryssoulis and Surges, 1988) обнаружили с помощью ионного зонда, что содержание серебра в сфалерите на уровне нескольких г/т делает его незначительным носителем Ag при процессах обогащения в Браунсвике, Канада. Ag-содержащий сфалерит часто отмечается в составе руд «чёрных курильщиков» (например, Tivey et al., 1995). Обогащение некоторыми металлами (Pb, Sb, Cd), в том числе Ag, внешних зон подводных гидротермальных построек можно объяснить процессами вторичного осаждения, растворения и перекристаллизации, а также смешения исходных флюидов с морской водой (Houghton et al., 2004). Недавние исследования (Lockington et al., 2014) показали, что концентрация Ag уменьшается при увеличении степени метаморфизма месторождений.

Серебро в сфалерите часто имеет гетерогенное распределение в пределах индивидуальных зёрен, с участками повышенной концентрации, связанными с наличием значимых количеств отдельных серебряносодержащих минералов.

Интересный обзор коллектива японских авторов (Murakami, Ishihara, 2013) на основании анализов, полученных методом ИСП-МС с фемтосекундным лазером, содержит сведения о механизме изоморфного замещения согласно следующим схемам: $2Zn^0_{Zn} \leftrightarrow Cu'_{Zn} + In^{\bullet}_{Zn}$ и $2Zn^0_{Zn} \leftrightarrow Ag'_{Zn} + In^{\bullet}_{Zn}$ делая возможным проводить аналогию между поведением меди и серебра в сфалерите и связи их концентрации с In. Полученные концентрации по Ag в сфалерите месторождений Акенобе и Дулонг варьируют от 13 до 163 г/т. Содержание серебра в сфалерите, по их данным, может служить важным индикатором глубины формирования данной группы месторождений, которая может варьировать от плутонических до субвулканических условий, но причина и механизм этого не объясняются.

Рис. 3. Анилиф. Агрегат колломорфного сфалерита (коричневый), чередующегося с полосами галенита (тёмно-серый), марказита (бледно-серый) и смесью вюртцита и сфалерита (бледно-жёлтого цвета). Образец из коллекции автора. Олькуш, Польша. Размер образца 5 x 3.5 x 0.5 см.

Сравнение разных текстурных типов сфалеритов (рис.3) из месторождений типа долины Миссисипи в окрестностях Виеслоча, Германия, привело к выводу, что такие элементы как As, Pb, Tl накапливаются, главным образом, в колломорфных разновидностях, а такие как Cd, Cu, Sb и Ag - в кристаллических (Pfaff et al, 2011).



Сфалерит вулканогенного месторождения Элтшитца в Болгарии содержит от 13 до 23 г/т Ag. Его содержание коррелирует с Fe (Bogdanov et al., 1997). На другом вулканогенном месторождении Кангару Кейвс сфалерит содержит около 58 г/т Ag (Martindale et al., 2014). В эпитермальном, высокосульфидизированном месторождении Карлтон (Австралия) концентрация Ag в сфалерите варьирует от 82 до 245 г/т (Sahlstrom et al., 2017).

На среднепротерозойском месторождении Пюрселл в Канаде в жилах встречается сфалерит с концентрацией Ag до 0.33 мас.% (Paiement et al., 2012).

Сфалерит из брекчий вблизи разлома Грикатаун Трансваальской Pb-Zn группы месторождений в Южной Африке содержит более чем 1000 г/т Ag (Shafer, 2004).

Аu в сфалерите

Золото в рудах гидротермальных месторождений может присутствовать в двух формах: собственной минеральной («видимое» золото) и рассеянной в сульфидах (тонкодисперсное, «невидимое» золото). Чаще всего «невидимое» золото - это субмикронные и наноразмерные включения его минералов (самородное золото, соединения Au с Те, возможно с другими элементами) в сульфидах; реже оно находится в структуре сульфидов в виде твёрдого раствора (Викентьев и др., 2016). Сфалерит интересен тем, что может содержать золото в обеих формах.

По мнению (Cook et al., 2009) природный сфалерит не является подходящим источником для промышленного извлечения золота. Сфалерит, однако, может содержать микровключения самородного золота или электрума, особенно на тех месторождениях, которые подверглись син-метаморфической ремобилизации (Hurley et al., 1985), и минеральные ассоциации содержат значительное количество сульфосолей и (или) теллуридов. В качестве примера можно привести работу (Ye, 2012) по гидротермальным сульфидам Индийского Хребта, где автор говорит о наличии микровключений Au в порах зёрен сфалерита диаметром до 8 микрон или во внешней, более железистой части кристаллов.

Небольшое количество Au присутствует в сфалерите из руд «чёрных курильщиков» (например, Hannington, 1995; Ye, 2012; Wohlgemuth-Ueberwasser, 2015; Wu et al., 2016); в халькопирите и борните, образующих в сфалерите тонкую эмульсионную вкрапленность. Коллективом сотрудников ИГЕМ РАН изучались, например, сульфидные руды некоторых месторождений Срединно-Океанического Хребта (Бортников и др., 2000); концентрации Au достигали 12 г/т.

Обзор по геологии и минералогии некоторых вулканогенно-колчеданных месторождений Урала (Vikentyev, 2006) содержит сведения о концентрациях Au от 0.3 до ~ 3 г/т и связывается автором с присутствием мельчайших включений золотоносного халькопирита, как и в предыдущем случае.

Однако доказано существование и химически связанной формы Au в сфалерите.

Авторы работы (Moss et al., 2001) изучали корреляцию не между содержаниями элементов в сфалерите, а брали за основу сульфидную ассоциацию целиком. Например, чёткая положительная корреляция между Au и Zn и Cd с одной стороны, и отсутствие таковой с Ag и As, свидетельствует о том, что «невидимое золото» гидротермального поля

Пакманус (Папуа - Новая Гвинея) в минеральной ассоциации с теннантитом $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ и халькопиритом CuFeS_2 заключено в ZnS . К сожалению, попытки подтвердить этот факт ионной масс-спектроскопией оказались неудачными из-за чрезвычайно тонкозернистого характера выделений ZnS (Moss et al., 2001).

На иранском месторождении Заршуран золото встречается в небольшом количестве в самородном виде. Однако при изучении руд методом РСМА его небольшие концентрации в «невидимой» форме были найдены в пирите, мышьяковистом пирите и сфалерите. Сфалерит данного месторождения является самым распространённым сульфидом после аурипигмента, пирита и мышьяковистого пирита. Он встречается в виде одиночных ксеноморфных зёрен как в ассоциации с галенитом, так и в форме массивного колломорфного сфалерита, образующего срастания с массивным мышьяковистым пиритом и мельниковитом. Au было обнаружено в массивном и колломорфном сфалерите в концентрации от 110 до 390 г/т (Asadi, 1999).

С другой стороны (Chiaradia et al, 2008), изучая богатое золотом вулканогенно-колчеданные раннетретичное месторождение Ла Плата в Западных Кордильерах, Эквадор, отмечают находку сфалерита, содержащего до 1200 г/т Au. Однако на самом деле это может быть не Au в сфалерите, а Au, содержащееся в микроворостках халькопирита, т.к. содержания золота прекрасно коррелируют с Cu.

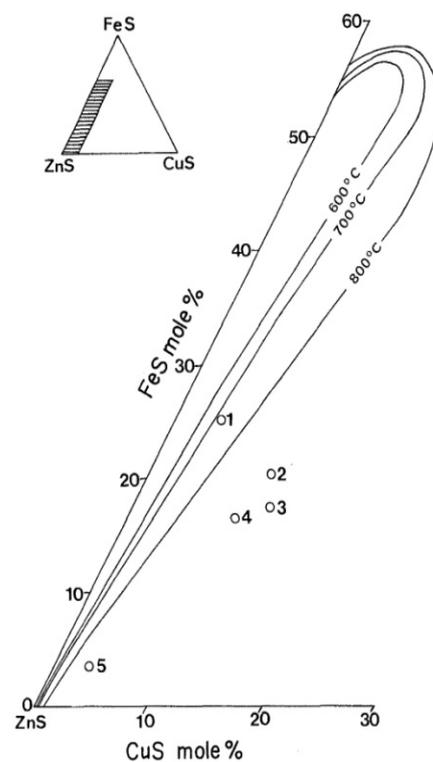
Важную работу по сравнению уровней насыщенности сульфидных руд в вулканогенно-колчеданных месторождениях проделали Ханнингтон с соавторами (Hannington et al., 1989). Они показали, что степень насыщенности руд золотом сильно зависит от состава флюида, температуры, активности серы и железистости сфалерита. Низкожелезистый сфалерит таких месторождений (содержащий не более 5 мол. % Fe) может накапливать от 1 до 3 г/т Au.

Си в сфалерите

Чаще всего, Си в составе сфалерита упоминается в связи с наличием In, в паре с которым легко происходит изоморфизм, согласно схеме $2\text{Zn}_{\text{Zn}}^0 \leftrightarrow \text{Cu}'_{\text{Zn}} + \text{In}^{\bullet}_{\text{Zn}}$. Такие работы рассмотрены в соответствующем разделе по In. Некоторые авторы (Bellisont et al., 2016) отмечают чёткую корреляцию между содержанием Ge и Си в сфалерите и, основываясь на данных химических анализов и рентгеновской спектроскопии, предлагают следующую схему изоморфизма: $3\text{Zn}_{\text{Zn}}^0 \leftrightarrow 2\text{Cu}'_{\text{Zn}} + \text{Ge}^{\bullet\bullet}_{\text{Zn}}$. Детальные кристаллохимические работы свидетельствуют о преобладании в сфалерите меди со степенью окисления +1 (например,

Cook et al., 2012, Bellisont et al., 2016 и др.). Часто примесь меди в сфалерите связана с тончайшими микроворостками халькопирита. Эти выделения обычно наблюдаются вдоль кристаллографических осей или по двойниковым швам. Такой феномен получил название «халькопиритовая болезнь» сфалерита (Barton, 1970 и 1978; Barton et al., 1987). Подобные выделения особенно характерны для гидротермальных месторождений. Первоначально считалось, что подобные структуры возникают только при распаде твёрдого раствора сфалерита. Однако более поздние работы по системам Cu-Fe-Zn-S (Wiggins et al., 1980; Hutchinson et al., 1981) и дальнейшие исследования склоняются к версии происхождения такого халькопирита в результате твердофазной реакции при процессах замещения сфалерита. При высокой фугитивности серы, встречающейся в месторождениях некоторых типов, растворимость CuS в сфалерите очень низка (меньше 1 мас. % ниже 600°C). Таким образом, становится невозможно объяснить появление большого количества микро - и наноразмерных частиц халькопирита. Другой вариант объяснений таких образований, а именно участие меди в растворных реакциях с FeS в сфалерите, был подтверждён гидротермальными экспериментами коллективов авторов (Eldbridge et al., 1988; Vente et al., 1993 и 1995), которые детально занимались диффузией. Дальнейшие текстурные исследования (Bortnikov et al., 1991) и более ранние исследования методами сканирующей электронной микроскопии (Nagase et al., 1977) привели к выводу о существовании двух возможных механизмов возникновения «халькопиритовой болезни». Первый вследствие замещения сфалерита халкопиритом, второй – из-за совместного их отложения. Кстати, подобные сростания однозначно помогают объяснить, почему сфалерит, содержащий такую халькопиритовую вкрапленность, даёт аномальные результаты при геобарометрии. Важные работы по геологической спидометрии на основе включений халькопирита и пирротина в сфалерите позволяют оценить скорость остывания скарновых месторождений (Mizuta, 1997).

Рис.4 Химический состав природного сфалерита, содержащего халкопиритовые включения, нанесённый в координатах CuS-ZnS-FeS. Точки соответствуют составу медьсодержащего сфалерита месторождений: 1) Маруямо (Цумо); 2) Ширагане (Акенобе); 3) Чиёмон (Акенобе); 4) Тойоха; 5) Фурутобе. Сплошные линии



показывают поля сфалеритового твёрдого раствора, определённого экспериментально между 800°C и 600°C (по Sugaki et al., 1987).

Сугаки и другие (Sugaki et al., 1987) показали, что общий химический состав сфалерита с «халькопиритовой болезнью» ложится вне поля твёрдого раствора (Zn,Fe,Cu)S даже при температуре в районе 800°C (рис.4), подтверждая тот факт, что медь находится не в виде нановключений.

Hg в сфалерите

Ртуть легко замещает цинк в кристаллической структуре сфалерита. Более того, вероятно, существует полный изоморфный ряд между сфалеритом и метациннабаритом (например, Васильев, 2011), в котором происходит увеличение параметра решётки от 5.4Å у чистого ZnS до 5.8 Å у чистого HgS.

Поэтому неудивительно, что Hg-содержащий сфалерит был отмечен на множестве месторождений, особенно где предполагается участие мантийного источника вещества (Pavlova et al., 2010). На большинстве из них сульфид цинка является главным носителем ртути, за ним следуют блеклая руда и халькопирит (George et al., 2017). Исключительно высокие содержания ртути от 0.8 до 16.35 мас. % были отмечены на месторождении Эскай Грик, Канада (Grammatikoroulus et al., 2006). Не менее значимые концентрации Hg в сфалерите были обнаружены в различных Pb-Zn-Ag жилах Брокен Хилла, Австралия, где её концентрации варьируются от 1.4 до 19.8 мас.% (Ryalli, 1979). Самые высокие концентрации Hg в сфалерите были обнаружены на китайском месторождении Чашула, где это значение варьируется от 13.36 до 22.26 мас.% Hg (Liu et al., 2017). Образцы с самым высоким содержанием ртути характеризуются наличием в ассоциации высокортутистого тетраэдрита (Cu,Hg)₁₂Sb₄S₁₃, киновари HgS и других сульфидов. При этом максимальные концентрации ртути наблюдаются в низкожелезистом сфалерите. Прямое замещение $Zn^0_{Zn} \leftrightarrow Hg^0_{Zn}$ маловероятно, согласно статье Кука с соавторами (Cook et al., 2009). Однако, автор не приводит доказательств этого тезиса. Не существует очевидной взаимосвязи между концентрацией Hg и содержанием Fe, Zn, Mn. Имеются сведения о влиянии Hg на катодолюминесцентные свойства сфалерита (Ciftci, 2009).

Небольшие количества Cd- и Hg-содержащего сфалерита отмечены на угольных месторождениях (Cahill et al., 1981), где его правильное отделение от полезного ископаемого имеет колоссальное экологическое значение. До 1 мас. % Hg отмечено в сфалерите района Сала в Швеции, где он встречается в ассоциации с дискразитом Ag₃Sb и различными амальгамами (Kieft, 1987). На Pb-Zn месторождении Джиндинг в юго-

западном Китае концентрация Hg в сфалерите меняется от 472 до 1010 г/т. Стратиформное месторождение Hg Хонни Люби в Богемском массиве, Чехия содержит Hg-содержащий сфалерит с концентрацией 11-12 мас.% (Velebil et al., 2013).

Ртуть - легкоподвижный элемент, поэтому её концентрация, как и некоторых других элементов, уменьшается с увеличением степени метаморфизма месторождения. Об этом пишут многие авторы (см., например, Pitcairn et al., 2006; Lockington et al., 2014). Однако ртуть (если она присутствует в районе месторождения), может привноситься метаморфизирующим флюидом. Но это сильно зависит ещё и от формы нахождения и минеральной матрицы (Таусон и др., 1989). В вулканогенном сульфидном месторождении Руттан, Канада концентрация ртути в сфалерите достигает 2300 г/т, при среднем содержании в 229 г/т (Tucker et al., 2005).

Tl в сфалерите

Сведения о примесном таллии в сфалерите довольно скудны. С одной стороны, большая часть мировой продукции этого крайне опасного металла добывается при переработке цинковых руд (Nriagu, 1998), подтверждая, что сфалерит является важным концентратором этого элемента. Кроме того, несколько статей (например, Murcielago et al., 2013) посвящено загрязнению таллием и его экологическому влиянию вблизи свинцово-цинковых месторождений. С другой стороны, концентрация Tl на месторождениях редко превышает предел обнаружения ЛА-ИСП-МС. Например, обзор состава сфалерита из метаморфизованных месторождений (Lockington et al., 2009) Китая показывает, что его концентрация в них не превышает 4 г/т. Тем не менее, она обычно выше, чем в сопутствующем ему галените и пирите (Chen et al., 2012).

Мурао с соавторами (Muraо, et al., 1996) отмечает находку сфалерита, содержащего 13 г/т Tl из руд месторождения Куроко (Япония). Келли с соавторами (Kelley et al., 2004) приводят следующие сведения по концентрации Tl на месторождении Ред Дог (США): для более раннего сфалерита коричневого цвета – 126 г/т, до 355 г/т в более позднем, рыжевато-коричневого цвета. Вероятно, коричневую окраску сфалериту придаёт не только примесь Tl, но и ничтожные количества Se и Cd (Chen et al., 2012). Халбиг (Halbig, 1969) изучал растворимость селена и таллия в сосуществующих сфалерите и галените в рамках своей диссертации. Ксионг (Xiong, 2007) предполагает возможность существования твёрдого раствора ZnS с таллием и мышьяком, где изоморфизм происходит по схеме: $2Zn_{Zn}^0 \leftrightarrow Tl'_{Zn} + As^*_{Zn}$. Таллием обычно слегка обогащены месторождения, богатые Ge. Существует слабая корреляция между этими двумя

элементами. Серия работ (Viets et al., 1996; Schroll 1994; Briskey, 1986) посвящена Tl в рудах месторождений типа Долины Миссисипи. Например (Viets et al., 1996) описывают четыре стадии минерализации крупного польского свинцово-цинкового месторождения и отмечает находку в его рудах Tl-сфалерита; концентрация Tl возрастает как, впрочем, и Ge и As, между второй и третьей стадией минерализации. Кроме того, происходит изменение изотопного состава серы. Они утверждают, что это связано с крупным гидрологическим событием в истории формирования месторождения (сменой типа поступающего флюида).

Fe в сфалерите

Железу в сфалерите посвящено огромное количество работ, т.к. оно практически всегда присутствует в природных сфалеритах. При этом его концентрация меняется от крайне низкой до 15 мас. %. Лепетит и др. (Lepetit et al., 2003) установили предельную растворимость FeS в ZnS как 52, 21, 20 мол. % FeS при 700°C для Fe/FeS, Fe_{0.97}S и Fe_{1-x}S/FeS₂ буфера, соответственно (Barton and Toulmin, 1966). Содержание железа в сфалерите широко использовалось в качестве геологического барометра. Предпосылки к разработке барометра появилась в работе 1953 года (Kullerund, 1953). Куллерунд считал, что увеличение содержания Fe может служить в качестве геотермометра. Однако дальнейшие исследования показали, что растворимость FeS в ZnS связана не только с температурой, но и зависит от активности серы. Система оказалась очень чувствительна к изменениям давления. Широко применяется данный барометр для изучения метаморфогенных месторождений и метеоритов (например, Scott and Barnes, 1971; Scott, 1973; Scott and Kissin, 1973; Czamanske, 1974; Lusk and Ford, 1978; Wiggins and Graig, 1980; Hutchison and Scott, 1983; Kojima and Sugaki, 1984, 1985; Bryandzia et al., 1988; Lusk et al., 1993; Balabin and Urusov, 1995; Mavrogenes et al., 2001; Lusk and Calder, 2004; Martin and Gil, 2005), хотя существуют его ограничения (например, Cook et al., 1994). Большое количество работ посвящено термодинамике Fe-сфалерита в ассоциации с пирротинном и пиритом (например, Einaudi, 1968; Scott, 1976; Hutcheon, 1978, 1980; Barker and Parks, 1986; Banno, 1988; Toulmin et al., 1991; Balabin and Urusov, 1995; Balabin and Sack, 2000; Martin and Gil, 2005). Недавно учёные (Pring et al., 2008) показали, что замещение Zn²⁺ на Fe²⁺ приводит к очень небольшим искажениям в структуре сфалерита, даже если существуют изменения параметров решётки, кластеризации структуры не возникает. Лепетит и др. (Lepetit et al., 2003) обсудили возможную роль трёхвалентного железа и ассоциирующих с ним вакансий в высокожелезистом сфалерите и связали это с высокой фугитивностью серы при концентрациях выше 10 мол.% FeS. Это положение было

опровергнуто в работе Чареева (Chareev et al., 2017). Он с соавторами показал, что все отклонения связаны с неправильно проведенными экспериментами. В той же статье Чареев и др. (Chareev et al., 2017) уточнили влияние железа на параметры решетки ZnS.

Mn в сфалерите

Концентрация марганца в сфалерите варьирует, иногда даже в одном образце от нескольких сотен до нескольких тысяч г/т (например, Graeser, 1969). Замещение марганцем происходит согласно простой схеме изоморфизма $Mn_{Zn}^0 \leftrightarrow Zn_{Zn}^0$. Конечный член ряда - алабандин MnS, однако, не изоструктурен сфалериту. Он имеет галитовый тип структуры. Концентрации марганца больше 2 мас.%, отмеченные на некоторых месторождениях, довольно редки. Они подходят вплотную к пределу возможного замещения цинка марганцем в сфалеритовой структуре (около 7 мол.% MnS, по Sombuthawee et al., 1978). Однако реальный предел растворимости MnS в сфалерите сильно зависит от температуры образования (Tauson et al. 1977). Выше этого лимита, кристаллы адаптируются к вюртцитовому типу структуры, либо содержат отдельные участки как сфалеритовой, так и вюртцитовой структур. При этом предел растворимости MnS в ZnS достигает 50 мол.% (Kaneko et al., 1983). Оливо и Гиббс (Olivo and Gibbs, 2003) описали исключительно богатый марганцем сфалерит ($Zn_{0.67-0.73}Mn_{0.21-0.25}Fe_{0.06-0.09}S$), сосуществующий с алабандином, из Санто-Торибио, Перу. Ди Бенедетто и др. (Di Benedetto et al., 2005), основываясь на более ранних сведениях о наличии нанокластеров в сфалерите, показали, что наличие Cd может влиять на распределение как железа, так и марганца. Mn и Fe обычно обратно коррелируют друг с другом из-за процессов, происходящих на границе раздела флюид и минерал. Бортников с соавторами (Bortnikov et al., 1995) улучшили, существующий к тому моменту, сфалерит-галенитовый геотермометр, основанный на содержании в минералах Cd и Mn. Кристаллы Mn - сфалерита обладают прекрасно выраженной люминесценцией. Примесь Mn в сфалерите увеличивает параметр его структуры (Skinner et al., 1961).

Сфалерит из Cu-Pb-Zn месторождений Австралии содержит в среднем 633 г/т Mn (Brill, 1989). Исследования шотландского сфалерита из окрестностей стратиформного месторождения Фосс района Абелфелди показали широкие вариации его состава как по Fe, так и по Mn (от 0 до 3 мол.%). Авторы статьи (Moles et al., 1983) связывают это явление с многократной перекристаллизацией рудного тела при процессах метаморфизма.

Значительные количества Mn смогут встречаться в скарновых месторождениях. Например, сфалерит месторождения Тумуртиджин-Овоо (Монголия) содержит от 0.01 до

9.32 мас. % Mn (Gottesmann, 2009). От 100 до 500 г/т Mn заключено в сфалерите месторождений Трансваальской группы в Западном Грикуаленде, Южная Африка (Schaefer et al., 2004). В рудном поле Рогожа (Сербо-Македонская металлогеническая провинция) содержание Mn на месторождении Крнук варьируется от 0.93 до 0.99 мас. %, а вот на Плакаонику меняется от 0.20 до 0.53 мас. % (Radosavljevic et al., 2016). На месторождении Палео Кавала (Македония, Греция) концентрация Mn в сфалерите в среднем составляет 0.12 мас.% (Vavelidis et al., 1997).

В рудах месторождения Дугалд Ривер (Австралия) среднее содержание Mn в сфалерите варьирует в широких пределах от 0.53 мас.% в полосчатом типе руды, до относительно высокого уровня в брекчированном типе (до 4.59 мас.%). Концентрация Mn в секущих жилах варьирует в широких пределах (Ху, 1998).

В рудном теле месторождения Саливан содержание Mn в сфалерите тоже сильно меняется в полосчатом типе руды и связывается с изменением химии поступающих растворов при метаморфизме месторождения (Campbell et al., 1983).

Обзор по содержанию Mn в сфалеритах месторождений разного типа представлен японским исследователем (Mizuta, 1988). Он пишет, что осцилляционная зональность, вообще-то, не является характерным признаком скарнового Mn-содержащего сфалерита, однако на месторождении Мацуми широкая вариация его состава может быть связана с процессами термальной диффузии, происходящими при остывании соседнего с ним интрузива. Сфалерит из месторождений типа Бесси тоже сильно зонален. Если месторождение подвергалось метаморфизму, то предполагается возможность миграции атомов, приводящая к сложной зональности конечных кристаллов.

А вот низкое содержание Fe и Mn (от 20 до 280 г/т) в сфалерите месторождения Сергуза в Северной Ираке, в совокупности с другими признаками (например, колломорфной структурой пирита, низким содержанием Ag, и высоким Sb/Bi отношением в галените, высоким содержанием Ge и Cd в сфалерите), наоборот, наталкивает на мысль об осадочном генезисе месторождения (Al-Bassam et al., 1982).

Сфалерит из «чёрных курильщиков» тоже характеризуется сложной зональностью (например, Styr et al., 1981). В большинстве случаев кристаллы зональны не только по Mn, но и по Fe.

Маклунг (McClung, 2011) отмечает довольно высокое содержание как Mn, так и Fe и Co в сфалерите месторождения Гамсберг, связывает их, как и другие авторы, с происходящим в прошлом метаморфизмом.

Вопросам изоморфизма марганца и кадмия в сфалерите посвящена монография Макеева (Макеев, 1985).

Cd в сфалерите

Большое количество данных посвящено Cd в сфалеритах. Он является основным источником для извлечения кадмия, с довольно широким полем твёрдого раствора при повышенных температурах (Chen et al., 1988). Cd-содержащий сфалерит на заброшенных рудниках или отвалах может стать источником экологической катастрофы (например, Clark et al., 2001). Содержания Cd гораздо меньше варьируют от месторождения к месторождению; обычно встречается в концентрациях от 0.1 до 0.5 мас. %, иногда слегка выше, особенно на объектах типа долины Миссисипи. Келли и другие (Kelley et al., 2004) определили концентрации кадмия на месторождении Ред Дог (Аляска, США) в пределах от 0.4 до 0.6 мас. % для всех четырёх стадий формирования месторождения, которая не сильно варьирует несмотря на то, что концентрации других элементов (Co, Mn, Tl и Ge) сильно менялась. Концентрация Cd на восточно-австралийских вулканогенных месторождениях лежит в пределах от 800 до 2900 г/т (Huston et al., 1995), а в ZnS зеленокаменного пояса Мурчисон в Южной Африке от 300 до 1200 г/т (Schwarz-Schampera et al., 2010). Концентрация Cd на месторождении Эрцгебирге в Германии достигает 1.11 мас. % (Seifert et al., 2006). Сфалериты из гидротерм хребта Хуан де Фука содержат до 0.22 мас. % Cd (Koski et al., 1984). Сфалерит Ag-Pb-Zn месторождения Менгьентаолегаи содержит до 0.44 мас. % Cd (Zhang et al., 2006). Цинковое месторождение Ниоджиаотанг в провинции Гучжоу, Китай, относится к типу долины Миссисипи и характеризуется аномально высоким содержанием Cd – в среднем около 1.4 мас.% (Ye et al., 2012). Гуанчи (Guanchi, 2003) пишет о содержании Cd до 1.85 мас.% в рудах гигантского Pb-Zn месторождения Джиндинг, Китай. Pb-Zn месторождение в фосфоритовой толще Секарна (Тунис) характеризуется сфалеритом с содержанием Cd от 0.6 до 2 мас. % (Garnit et al, 2012). Сфалерит месторождения Гагарка содержит до 2.29 мас. % Cd (Филиппов и др. 2013). Масленников с соавторами (Maslennikov et al., 2009) связывают насыщение сфалерита отдельных захороненных чёрных и белых курильщиков кадмием с более низкой температурой флюида, приведшего к их образованию. Некоторые

авторы стремились показать, что Cd/Zn соотношение можно эффективно использовать, чтобы различать различные генетические типы месторождений (например, Quian, 1987; Lei et al., 2014; Wen et al., 2016) или пытались обосновать, как это же соотношение может фиксировать изменения в руде/флюиде на конкретном месторождении (например, Gottesmann and Kampe, 2007; Gottesmann et al., 2009). Мишра и др. (Mishra et al., 1988) доказали, что Cd в сфалеритовом геотермометре может быть гораздо более удобным для применения, чем, например, в случае с Mn, в связи с большей гетерогенностью распределения марганца в сфалерите. По их мнению, применение такого термометра оправдано даже после произошедшего метаморфизма руд. Ванг с соавторами (Wang et al., 2010) отмечает, что цвет сфалерита меняется от чёрного через коричневый к бежевому при увеличении содержания Cd в нём. Однако, вероятно, он ошибается, и в реальности бежевый цвет характерен для сфалерита с небольшой примесью Cd. Кроме того, на цвет сфалерита гораздо больше может влиять железо. Примесь Cd в сфалерите увеличивает параметры его структуры (Skinner et al., 1961).

Со и Ni в сфалерите

Кобальт и никель относятся к тем примесным элементам, которые легко входят в структуру сфалерита.

Кобальт. Кобальт имеет близкий ионный радиус к железу, поэтому сфалерит довольно часто может содержать значительные его концентрации. Фазовые диаграммы (например, Becker and Lutz, 1978) предполагают существование твёрдого раствора CoS-ZnS (сфалерит, содержащий 40 мол.% CoS точно ещё имеет сфалеритовую структуру). Существует относительно немного количественных определений содержания кобальта в сфалерите, несмотря на то, что хорошо известно, что Co-содержащий сфалерит имеет характерный зелёный цвет. Зелёные сфалериты ювелирного качества известны из месторождения Кипуши, Конго. Интиомале и Оостербош (Intiomale and Oosterbosch, 1974) отметили, что содержание кобальта в сфалерите из месторождения Кипуши варьирует от 20 до 820 г/т. Зелёные разновидности также содержат Cu. Хофманн и Хенн (Hofmann and Henn, 1984) подтвердили связь такого цвета сфалерита с кобальтом, определив 840 г/т кобальта в таком ювелирном сфалерите. Рагер и др. (Rager et al., 1996) показали, что даже такие маленькие концентрации, как 100 г/т могут изменить оптические свойства данного минерала.

Коллектив китайских авторов провёл глубокое исследование методом ЛА-ИСП-МС и последующую обработку результатов анализов статистическими методами серии

образцов сфалерита месторождения Далиангци в Южном Китае. Обогащение сфалерита Cu, Ga, As, Cd, Ge, Ag, Sb, Pb и Ni с разных глубин гигантского рудного тела №1 показывает, что низкотемпературный гидротермальный процесс преобладал при формировании этого месторождения. Небольшой температурный градиент влиял на насыщение сфалеритом рудного тела следующими элементами: в нижней части - Fe, Mn, Co, Cu, Ge, Ag и Cd, а в верхней – Fe, Mn, Co, Cu, Ge, Ag, Cd, Ga и In. Данные исследования показали, что существенные различия в условиях образования месторождения маркируются, в основном, повышенными концентрациями в сфалерите Fe, Mn, Co и пониженными In (Yuan et al, 2018).

В вулканогенном месторождении Амар, Саудовская Аравия концентрация Co в сфалерите не превышает 200 г/т (Surour, 2013).

Анализ элементов-примесей в сфалерите трансваальской группы месторождений в Южной Африке, в частности вариации в составе сфалерита по Co (от 7 до 177 г/т) и Ni (от 9 до 21 г/т), связывают лишь с различием в типе минерализации, вмещающей породы и источника металлов (Schaefer, 2004).

Никель. Существуют лишь единичные сообщения о возможности вхождения никеля в структуру сфалерита. Несмотря на высокий предел обнаружения, Хастон и др. (Huston et al., 1995) отмечали концентрацию никеля в сфалерите на уровне 2000 г/т для некоторых месторождений Австралии. Они полагают, что никель в таком сфалерите скорее входит в структуру, нежели связан с микровключениями никелистых минералов. Ву и др. (Wu et al., 1989), показали, что ZnS с 2 ат.% NiS обладает сфалеритовой структурой. Зёрна Ni-сфалеритов встречаются в энстатитовых хондритах (Guan et al., 2007).

Путеводитель по геологии месторождений типа долины Миссисипи Pb-Zn района Три Стейт (Миссури, Канзас, Оклахома) содержит сведения о сфалерите со средним содержанием Ni в 18 г/т, а Co всего 0.2 г/т. Единственное исключение – юго-восточная часть миссурийского свинцового района со средним содержанием Ni в 391, а Co в 490 г/т (Hagni et al., 1986).

Se в сфалерите

Известно существование непрерывного твёрдого раствора между сфалеритом и штиллеритом (ZnSe), однако природный сфалерит редко содержит значимые концентрации Se в связи с тем, что он преимущественно накапливается в галените, пирите

и халькопирите, а уже потом в ZnS. Например, в португальском месторождении Нервес Корво (Иберийский Пиритовый Пояс) концентрация Se в сфалерите не превышает 590 г/т. Она примерно в 50 раз меньше, чем в галените этого месторождения (Carvalho et al., 2018). Масленников с соавторами отмечает небольшую (от 12 до 70 г/т) концентрацию Se в сфалерите руд палеозойских «курильщиков» - вулканогенных месторождений Урала (Maslennikov et al., 2017). Кабри и др. (Cabri et al., 1985) описывали концентрации селена в сфалерите от 43 до 292 г/т в зоне руд типа "С" месторождения Кид Грик. Орбергер и др. (Orberger et al., 2003) представили данные протонного микронзонда по селену из сфалерита черносланцевых толщ месторождений бассейна Селвин. Пирри (Pirri, 2002) отметил 0.12 мас. % Se в сфалерите месторождения Баку Лоци, Сардиния, где большинство сосуществующих сульфидов Se-содержащие.

Га в сфалерите

Галлий – один из трёх элементов, открытых в сфалерите. Он является вторым по важности (после бокситовых руд) источником галлия (Moskalyuk, 2003), поэтому данной теме посвящено большое количество работ.

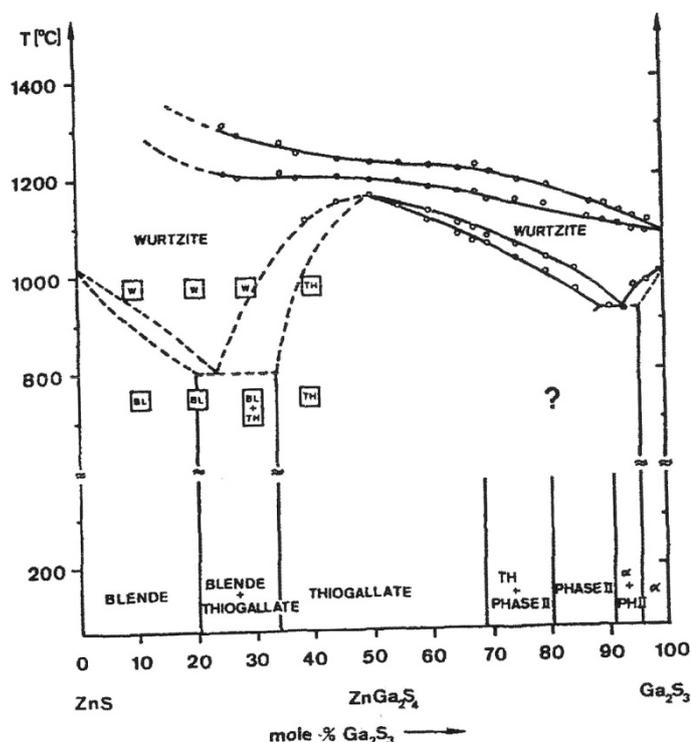


Рис.5. Примерная фазовая диаграмма системы ZnS-Ga₂S₃. Фазы, отмеченные квадратами, были определены с помощью отжига и закалки (по Ueno et al., 1991).

Крамер и др. (Kramer et al., 1987) показали возможность существования до 20 мол. % твёрдого раствора Ga₂S₃ в сфалерите. Галлиевые концентрации обычно выше в

низкотемпературных карбонатных породах. Москалык (Moskalyk, 2003) отмечал, что цинковые руды США из месторождений типа долины Миссисипи содержат 50 г/т Ga. Мелчер (Melcher et al., 2006) собрал данные по концентрациям Ga в сфалерите из различных свинцово-цинковых месторождений Намибии. При этом концентрации галлия варьируют от нескольких сотен г/т для месторождения Кухиб Спринг до 2000-3100 г/т в очень низкотемпературных рудах месторождения Цумеб. Рамбалди и др. (Rambaldi et al., 1986) отмечают концентрации от 2.1 до 3.7 мас. % Ga в сфалерите из сульфидных обособлений в хондритах, что вполне логично, т.к. высокотемпературная модификация ZnS (вюртцит) образует неограниченный твёрдый раствор с Ga₂S₃, а интересующий нас низкотемпературный сфалерит содержит до 20 мол. % Ga₂S₃ (рис. 5) (Kramer et al., 1987; Ueno and Scott, 1991). О находке сульфидных обособлений в хондритах пишет и Ванг с соавторами (Wang et al., 1988). Уено со Скоттом (Ueno, Scott, 1996) сообщают о существовании как сфалеритовой, так и вюртцитовой фазы в системе ZnS-Ga₂S₃-FeS при повышенных температурах (800-900°C).

Граезер (Graeser, 1969) отмечает находку Ga в концентрациях от 36 до 270 г/т в сфалерите из доломитовых обнажений долины Бинн, кантон Валле, Швейцария.

Исследование элементов-примесей в сфалерите их месторождения Кил в Ирландии (Watling, 1976) показало, что наибольшее его количество (до 150 г/т) концентрируется в низкотемпературных месторождениях, подобных описанному. Распределение и концентрации Ge, Ga и других элементов в сфалерите Киля напоминает такое же в американских низкотемпературных месторождениях типа долины Миссисипи и позволяет отнести его к такому же типу.

Диссертация Ричарда Хагни посвящена минеральным парагенезисам и распределению примесных элементов в районе Три Стейт, США. В ней он пишет о находке сфалерита с концентрацией Ga, меняющейся в пределах от 15 до 480 г/т (Hagni, 1962).

В статье Ньютона (Newton, 2013) рассматривается связь концентраций элементов-примесей в сфалерите с солёностью флюида на примере Pb-Zn месторождений Тимбервиля, Аппалачи, США. Согласно его выводам, концентрация Fe, Ga в изученном сфалерите, пропорциональна солёности. Таким образом, данные элементы-примеси в сфалерите могут дать ценную информацию о генезисе месторождения.

В статье, посвящённой австралийскому эпитермальному месторождению Карлтон, отмечается находка Ge-Ga сфалерита. Авторы обращают внимание на отсутствие связей

между химическим составом сфалерита и магматическим флюидом, однако они отмечают, что богатый Ga – сфалерит накапливается в более богатых Cu частях месторождения, аналогично распределению In (Sahlstrom, 2017).

Недавно Ga-содержащий сфалерит был обнаружен и в России. Сафина с соавторами (Сафина и др., 2018) отмечает находку ZnS, содержащего от 33 до 364 г/т Ga в сульфидных рудах Урала.

Ge в сфалерите

Все собственные минералы Ge чрезвычайно редки и не могут служить сырьём на этот металл. Однако он довольно часто встречается в виде изоморфной примеси в довольно широко распространённом сфалерите. Таким образом, ZnS, без сомнения, является самым важным источником германия для промышленности после углей. Так, например, оценённые запасы извлекаемого Ge в цинковых рудах – 50 000 т., а в углях 390 000 (Frenzel et al., 2014). Ge может, в некоторых случаях, входить в сфалерит в количестве до 3000 г/т (Bernstein, 1985). Ge обычно концентрируется в низкотемпературном сфалерите (Johan et al., 1983; Johan et al., 1986; Johan, 1988; Cassard et al., 1996). До недавнего времени не было ни одного свидетельства возможности прямого замещения атомов Zn^{2+} на Ge^{2+} в сфалерите или вюртците (Bernstein, 1985; Johan, 1988; Moller and Dulski, 1993), однако более современные работы, в том числе в области рентгеновской спектроскопии подтверждают существование в ZnS Ge в степени окисления +2 (например, Cook et al., 2015). Присутствие других элементов, например Cu или Ag, приводит к увеличению растворимости (Moh and Jager, 1978). Йохан (Johann, 1988), а потом и другие авторы (Carillo-Rosua et al., 2008; Bellisont et al., 2014; Gallard-Esquivel et al., 2018) в соответствии с этими данными, предложили следующие схемы изоморфизма для трёхвалентных и четырёхвалентных элементов (включая Ge^{4+}): $2M^+ + M^{2+} + M^{4+} \leftrightarrow 4Zn^{2+}$ и $(x+2y)M^+ + yM^{2+} + xM^{3+} + yM^{4+} \leftrightarrow (2x + 4y) Zn^{2+}$, где $M^+ = Ag^+, Cu^+$; $M^{2+} = Cu^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Hg^{2+}$; $M^{3+} = In^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}$; $M^{4+} = Ge^{4+}, Sn^{4+}, Mo^{4+}, W^{4+}$, где x и y - стехиометрические соотношения M^{3+} и M^{4+} , замещающие Zn^{2+} соответственно. Два вышеописанных механизма замещения позволяют замещать M^{3+} или M^{4+} в сфалерите (Johan, 1988). Позднее, Беллизонт с соавторами (Bellisont et al., 2016) развил идеи о способах вхождения Ge в структуру сфалерита. Он пишет о том, что спектры рентгеновской спектроскопии Ge-содержащего сфалерита идентичны германитовым $Cu_{13}Fe_2Ge_2S_{16}$, реньеритовым $(Cu,Zn)_{11}Fe_4(Ge,As)_2S_{16}$ и бриартитовым Cu_2FeGeS_4 (Ge находится в тетраэдрической координации) и подтверждают присутствие Ge^{4+} в структуре

такого сфалерита. По его данным, нет никакой значительной разницы в степенях окисления Ge, Cu, Fe в изученных образцах. Он предлагает механизм замещения $3Zn_{Zn}^0 \leftrightarrow Ge_{Zn}^{\bullet\bullet} + 2Cu'_{Zn}$, приводящий к существованию корреляции между Ge и Cu или же, в случаях, когда Ge не коррелирует с одновалентным металлом: $2Zn_{Zn}^0 \leftrightarrow Ge_{Zn}^{\bullet\bullet} + V_{Zn}''$.

Вхождение рассеянных элементов в решётку сфалерита, в том числе Ge^{4+} , может быть связано со скоростями диффузии или роста. Самыми важными промышленными источниками Ge сфалерита являются месторождения типа долины Миссисипи (Frenzel et al., 2014). Содержания Ga и Ge в более высокотемпературных месторождениях (например, в вулканогенно-колчеданных) обычно ниже (Paradis, 2015). Имеющиеся сведения о более высоких содержаниях Ge в галените, чем в сосуществующем с ним сфалерите, могут быть связаны с относительно высоким пределом обнаружения этого элемента методом РСМА. Коллектив китайских авторов, проведя анализ образцов из 7 месторождений, вычислил среднее значение содержания Ge в сфалерите Сычуаня, Юннаня и Гучжоу на уровне 1250 г/т, при среднем пределе обнаружения рутинного рентгеноспектрального микроанализа в 2000 г/т (Zhang et al., 2017). Примесь Ge, как, впрочем, и In способствует более быстрому обогащению сфалеритового концентрата по сравнению с чистым ZnS (Tong et al., 2017).

Интересное геологическое приложение использования Ga/Ge и Ga/Zn отношения в сфалерите, как результат гидролиза силикатных пород, предложено в статье европейских авторов (Moller et al., 1983). Созданные ими диаграммы позволяют характеризовать рудный флюид, формирующий некоторые типы Pb-Zn месторождений типа долины Миссисипи в Альпах.

Ge-сфалерит встречается и в железных метеоритах (например, Luais, 2007), где результаты измерения его изотопного состава могут дать ценные сведения о ранней истории планетозималей. В той же работе был проанализирован образец Ge сфалерита из месторождения Селви во Франции, т.к. он содержал 453 г/т Ge, что примерно совпадает с его концентрациями в метеоритах типа IAB, который использовался как стандарт для измерений.

Эпитермальное месторождение Сорепеза в Индонезии образовалось при температуре 180-240°C, согласно Ga/Ge сфалеритовому геотермометру. Концентрация Ge в ZnS этого месторождения составляет 0.54 мас.% по данным РСМА (Khant et al., 2013).

Обзор концентраций Ge в сфалерите известных месторождений содержится в работе Парадиса (Paradis, 2015). Например, месторождение типа долины Миссисипи Трес-Мариас в Бразилии содержит в среднем около 1000 г/т Ge (Saini-Eidukat et al., 2009).

Месторождение аналогичного типа в районе Три Стейт (США) содержит от 60 до 400 г/т Ge в сфалеритовом концентрате (Bonnet et al., 2014), в Аппалачах в среднем - лишь около 10 г/т Ge, а в районе Блайберг в Австрии - около 300 г/т Ge. Сфалерит из китайского месторождения того же типа Хуице содержит до 354 г/т Ge, а месторождения Ниуджиаотанг – до 546 г/т Ge (Bernstein, 1985; Holl et al., 2007; Ye et al., 2011). В Канаде месторождение Пайн Поинт содержит до 600 г/т Ge (в среднем 78 г/т). Схожие значения у сфалерита южных Кордильер (Paradis, 2015). Во всех этих месторождениях отмечается чёткая корреляция между Ge, Ga и Fe. Сфалерит месторождений Африки (Кипуши, Цумеб и Кабве) содержит самые высокие концентрации Ge (до 1.5 мас.%), хотя на данных объектах встречено большое количество собственных минералов Ge (например, германит $Cu_{13}Fe_2Ge_2S_{16}$, бриартит Cu_2FeGeS_4 , реньерит $(Cu^+, Zn)_{11}Fe_4(Ge^{4+}, As^{5+})_2S_{16}$). Поэтому сфалерит – важнейший источник получения Ge на этих месторождениях.

Стоит отметить, что в случаях, когда месторождение подвергается метаморфизму, значительная часть Ge может подвергнуться ремобилизации и покинуть структуру Ge-содержащего сфалерита, образовав собственные Ge-минералы, например, бруногайерит $GeFe_2O_4$ и аргутит GeO_2 (содержит до 70 мас.% Ge). Концентрация Ge в сфалерите месторождения Кипуши не превышает 13 г/т (Cugerone et al., 2018).

In в сфалерите

Индий – сильно рассеянный в природе химический элемент (кларк в земной коре 0,5 г/т и в океанической коре 0,7 г/т, что сопоставимо с его распространенностью в метеоритах и кларком в земной коре). 95% общемирового индия добывается из сфалерита, что делает принципиальным изучением вопроса о его форме нахождения In в нём.

Работы по In в сфалерите довольно многочисленны, и данные публиковались как с упором на геологию, так и на его кристаллохимию (Cook, 2012). Приведём наиболее важные сведения из работ, выполненных по природным образцам (таблица 1).

Таблица 1. In в сфалерите по литературным данным

№	Месторождение(ия) и его (их) тип	Макс. конц. In в сфалерите	Некоторые геологические выводы, полученные на основе изученных кристаллов сфалерита и ссылка на публикацию
1*	Скарны месторождений Хаммерлайн, Эрцбирге (Германия)	Максимальные содерж. в краев. част. зёрен	In-сфалерит отмечен в участках, обогащённых магнетитом и гематитом. Образовался из халькопирита $Cu(In,Fe)S_2$ при его разложении (Baier et al., 2017).
2	Некоторые	До 1.5	Встречается редкий минерал рокезит $CuInS_2$.

	полиметаллические месторождения Швеции	мас.% In (в среднем 0.03 мас.%)	Авторы предполагают его образование в результате регионального метаморфизма. Главный источник In – сфалерит, в меньшей степени – борнит (Jonsson, et al., 2013).
3	Некоторые европейские Sn-W рудные месторождения в грейзенах		Максимальные содержания In сконцентрированы в сфалерите, даже если сопутствующий касситерит содержит In (Lerouge et al., 2017).
4	Раннепермские скарны восточной Англии		Значительное количество In содержится в сфалерите раннепермских скарнов, связанных с гранитами, напротив - девонские и каменноугольные отложения лишены In (Andersen et al., 2016).
5*	Pb-Zn-Ba жилы Западного Шропшира (Англия)	>1 мас.% In.	Выделены три генерации сфалерита. Богатые In зоны в кристаллах обогащены и Cu (Patrick, 1991).
6	Сульфидсодержащие скарны северной части Дартмура, грейзены Редмура и Клига Хед и более чем в 20 жилах района	Конц. сильно варьирует, однако <1.2 мас. %.	Самые богатые проявления Ботталек, Долкоа, Вил Конкорд и Нангилес, Вилл Шарлотте и Перран Сан Джордж (Andersen, 2000).
	То же		Материал этого же рудного района изучался методом ПЭМ. Непрозрачные зёрна халькопирита, расположенные рядом с поздним халькопиритом, обогащены Cu, но не содержат вростков сфалерита. Однако позднее, именно в таких участках, и развивается Cu-In сфалерит (Patrick et al., 1993).
7	Гасборн, Западный Бергладен (Швеция)		Присутствует богатый Fe, In-содержащий сфалерит, который замещается бедным Fe-сфалеритом, содержащим включения халькопирита. Автор предполагает, что весь In в ZnS – включения рокезита (Kieft, 1990).
8	Колчеданное месторождение Лагоа Сальгада Иберийского Пиритового Пояса		Весь сфалерит сильно обогащён In, что контрастирует с минералогией соседнего гигантского месторождения Невес Корво, где In входит в состав станнина Cu_2FeSn_4 и станноидита $Cu_8(Fe,Zn)_3Sn_2S_{12}$ (Oliveira et al., 2016).
9*	Полиметаллическое месторождение Тойоха (Япония)	In до 7.03 мас.%	Индий коррелирует с незначительными примесями Ag и Sn. Предполагается, что In был транспортирован высокотемпературными растворами ($\geq 300^\circ C$), обогащёнными In, Cu, Ag, Sn. Высокие концентрации индия могут быть связаны с его миграцией из ранее существовавших и богатых Cu руд на глубине или из-за металлоносного флюида или другого источника (Shimiyuzu et al., 2012).
10	Тойоха, Ашио,	До 18	Сфалерит во всех случаях главный минерал-

*	Акентобе (Япония) Дулонг и Дачанг (Китай) и Потоси, Хуяри Хуяри, Боливар (Боливия)	мас.% из месторожд. Хуяри Хуяри	носитель In. In-сфалерит из месторождений Боливии характеризуется осцилляционной зональностью, из китайских объектов, напротив, достаточно однороден. В статье предложена целая серия схем изоморфных замещений. Отмечено присутствие тончайших включений минералов, которые могут способствовать завышению содержания некоторых элементов. Наблюдаемые корреляции каждого элемента в In-Cu-Ag-Sn-содержащем сфалерите могут быть объяснены магматизмом, богатым SO ₂ (Murakami et al.2013).
11	Sn-W месторожден. канадских Аппалачей		Вопреки общепринятым гипотезам, детальные минералогические характеристики образцов показали, что значительные концентрации In соответствуют первичным магматическим и гидротермальным флюидам (Goeddeke, 2015).
12	Скарновые месторождения Питкьяранты	До ~1 мас.% In.	В статье обсуждаются перспективы разработки таких месторождений, содержащих, в том числе, сфалерит (Ивашенко и др., 2015).
13 *	Sn-месторождения гранитного массива Мангабейра		На месторождениях отмечен In-станнин и, насыщенный индием, красно-коричневый сфалерит. Описаны структуры распада, состоящие из сфалерита и рокезита. Обсуждается возможный изоморфный ряд станнин-сфалерит и сфалерит-рокезит (Moura, 2007).
14	Полиметаллические W-Sn-Pb-Zn месторождения провинции Хунань (Китай)	от 7-8 мас.% в центральных частях зёрен до 22 мас.% в краевых.	Сфалерит – главный минерал-носитель In. Авторы отмечают, что сфалерит может являться самым богатым In во всём Южном Китае. Геологические и структурно-текстурные особенности данного района свидетельствуют о тесной связи таких месторождений с флюидами, богатыми In и летучими компонентами (Liu et al., 2017).
15	Месторождение Йедживай провинции Хунань W-Sn-Pb-Zn металлогенического пояса (Китай)	В порфировых телах месторождений подобного типа – до 10.1 мас.% In.	Сфалерит из прожилков в скарнах содержит лишь 0.15-0.56 мас.% In, а из жил в мраморах и прожилковатых руд – всего 0.00-0.04 и 0.03-0.06 мас.% In, соответственно. Самое большое количество In на данном месторождении сосредоточено именно в скарнах. В связи с широким распространением подобных W-Sn-Mo-Bi-Cu-Pb-Zn-Ag, причём крупных, месторождений на юге провинции Хунань, авторы предлагают обратить особое внимание именно на скарновые Sn-Zn рудные тела для их будущей разведки (Liu et al., 2017).
16	Эпитермальное месторождение Карлтон (Австралия)	От 0.057 до 0.217 мас.% In.	Изучалось распределение в сфалерите не только In, но и Ge и Ga. Это оправдано тем, что все три металла являются «критическими» (стратегическими), т.е. находят широкое применение в промышленности, а темпы роста их добычи отстают от растущих потребностей

			цивилизации. Аномально высокое содержание данных критических элементов может быть связано с наличием углеродистых осадочных толщ в районе. В дополнение к магматическим и гидротермальным флюидам такие породы могут играть значительную роль для концентрации критических металлов в высокосульфидизированных эпитеpmальных месторождениях (Sahlstorm et al., 2017).
17	Бедные оловом Sn скарны китайского месторождения Цибаошан	От 28 до 223 г/т в пирит-сфалеритовых рудах (в среднем 123 г/т).	Концентрации In выше в жильных рудных телах, чем в телах, расположенных на контакте карбонатных пород и кварцевых порфиров или карбонатных ксенолитов. Магматические интрузии, небогатые оловом, были образованы на небольшой глубине, однако сформировали некоторые относительно богатые In-носные рудные тела (Liu, 2017).
18*	Полиметаллическое оловянное месторождение Геджиу (Китай)	Концентрация варьирует от 0.05 до 0.47 мас. % In	Высокожелезистый (от 8 до 13 мас. % Fe) сфалерит является преобладающим носителем In на данном месторождении, в то время как халькопирит играет второстепенную роль. Результаты РСМА свидетельствуют, что In распространён в сфалерите достаточно равномерно, что подтверждает его форму нахождения в виде твёрдого раствора с Zn (Li et al., 2015).
19	Отдельные полиметаллические массивные сульфидные и Sn-сульфидные месторождения Сибири и Дальнего Востока	Из полимет. м-ий макс. C_{In} в Корбалихинском м-ии до 38.6 г/т. Для Sn-м-ий: Тигриное C_{In} от 1800 до 7500 г/т; Правоурмийское от 100 г/т до 2.4 мас. %.	Сфалерит, халькопирит и борнит являются основными носителями In в рудах (Гаськов и др., 2017).
20	Оловорудные месторождения Эге-Хая и Депутатское (Якутия)	Эге-Хая 90–4700 г/т и Депутатское 50–3400 г/т	(Индолев, Невойса, 1974)
21	Месторождения Сайшитанг, Тонгыюгу, Рилонгоу и проявления региона Елашань (Китай)	Сайшитанг от 0.01 до 30 г/т; Тонгыюгу – от 7 до 131 г/т; Рилонгоу от 1 до 120	Индий, главным образом, концентрируется в сфалерите, в то время как другие In-содержащие минералы (рокезит, станноидит и станнин) распространены неравномерно и в небольших количествах. Предполагается, что около 30, 66 и 40 т In можно будет добыть на месторождениях Сайшитанг, Тонгыюгу и Рилонгоу соответственно (Liu et al., 2016).

		г/т.	
22	Эпитермальное месторождение Рио-Негро, (Аргентина)	<0.24 мас.% In.	In-Au-Cu-Zn-Pb-Ag минерализация (<0.24 мас.% In, < 7 г/т Au, <0.45 мас.% Cu, < 14.1мас.% Zn, <0.55 мас.% Pb, < 60 г/т Ag) связывается с лавовыми потоками триасового и юрского возраста. Полиметаллическое сульфидное накопление In объясняют от низко- до среднесульфидизированным типом эпитермальной минерализации (Dill, 2013).
23	Ag-Pb-Zn месторождение Менгентаолегаи (Китай)	Содержание In в рудах от 9 до 300 г/т и от 85 до 2660 г/т в сфалерите.	Одно из самых богатых по содержанию In месторождений Китая (запасы до 500т). Рудные минералы представлены в основном галенитом, пиритом и сфалеритом. Состав рудообразующего флюида по In и Sn показывает чёткую положительную корреляцию и гораздо более слабую корреляцию с Zn, что вероятно, свидетельствует о сродстве In и Sn в рудообразующих флюидах и, главное, объясняет, почему именно Sn месторождения нескольких типов так им богаты (Zhang et al., 2008).
24	Массивные сульфидные руды и жилы и скарны, связанные с кислыми изверженными породами местор. Японии	От нескольких г/т (шахта Косака) до 300 г/т (шахта Тойоха).	Для промышленности существует два основных источника In. Первый – из массивных сульфидных руд, а второй из жил и скарнов, связанных с кислыми изверженными породами. Последняя группа месторождений характерна для Японии. На этих объектах In встречается как в виде собственных минералов (сакураит, рокезит, лафортерит и другие неописанные фазы), так и в виде примеси в сфалерите, сульфидах олова и меди. Множество мелких месторождений обнаружено в миоценовом магнетитовом поясе, помимо классических проявлений в ильменитовой серии юго-западной Японии, включая полиметаллические жилы Икуно и Sn-W Акенобе. Таким образом, не только магнетитовые серии с глубинным источником флюида важны для накопления серы в магматическом очаге, но и осадочные породы, выступая в качестве восстановителя, способствуют накоплению In (Ishihara et al., 2006).
25	Месторождение Даджинг (Китай)	от 0.5 до 296 г/т.	In как и в остальных случаях коррелировал с Cu, частично с Zn, подтверждая его преимущественную концентрацию в цинковых и медных сульфидах и сульфосолях (Ishihara et al., 2008).
26	Нетипичное эпитермальное низкосульфидизированное проявление Пингуино (Аргентина)	от 3.4 до 1184 г/т.	Корреляционные коэффициенты использовались для оценки уровня взаимосвязи между концентрациями металлов на каждом этапе и, в частности, для оценки поведения In. Сделан вывод, что In главным образом связан с Sn. А самые высокие значения In отвечают поздней стадии минерализации, тесно связанной с Zn и Cd, ассоциируя с богатым Fe сфалеритом – самым важным его носителем (Jovic, 2011).

27	Рудные площади батолита Выборг в Финляндии	Сфалерит из грейзенов и массивных руд от 500 до 1500 г/т.	Изучено поведение Zn, In, Ag, As, Sn, Cu в рудах трёх типов. Руды представлены: как и массивными In-содержащими магнетит-сфалеритовыми образованиями, так и грейзеновым типом, так и с полиметаллическими кварцевыми жилами с преобладанием Cu. Медные (халькопирит-борнитовые) руды, как и бедные Zn кварцевые жилы, характеризуются высоким In/Zn соотношением (> 3000). Сфалерит из грейзенов и массивных рудных тел, напротив, характеризуется более низким соотношением (Cook et al., 2011).
----	--	---	---

Примечание:

**В данной работе отмечается корреляция между содержанием Cu и In и делается вывод о гетеровалентном изоморфизме согласно схеме: $Cu^{+} + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$.*

Индию в сфалерите было посвящено и несколько обобщающих работ. Например, в работе, посвящённой рассеянными и примесными элементами в сфалерите метаморфических месторождений (Lockington et al., 2014), сделан вывод, что концентрация элементов, входящих в сфалерит в виде твёрдого раствора, не зависит от степени метаморфизма. Другие авторы, напротив, проводя анализ существующих данных по элементам-примесям на различных месторождениях, и сопоставив их с температурами образования, приходят к выводу, что даже слабый метаморфизм Pb-Zn руд влечёт изменение состава сфалерита (Frenzel et al, 2016). Концентрация In возрастает при повышении температуры, правда не так сильно, как в случае с Fe или Mn.

Обобщающая работа от коллектива китайских учёных (Quian et al, 2003) посвящена изучению содержания In в рудах и их вариациям в Fe, Mn, Cu, Pb-Zn и Sn месторождениях. Оказалось, что Fe, Mn, Cu месторождения практически лишены In, а его средняя концентрация на оловянных и свинцово-цинковых проявлениях с оловом в среднем в 8 раз выше. Образование богатого In месторождения часто требует повышенной температуры и связи с магматизмом. Кроме того, на месторождении должно быть достаточно много сфалерита. Эти три фактора и создают предпосылки для заметного накопления In.

Pb, Bi, Sb в сфалерите

Свинец и сурьма. Долгое время существовало мнение, что Pb, как и Bi и Sb, вероятно, не входит в состав природного сфалерита (Fleisher, 1955 и Cook et al., 2009). Периодически появляющиеся в отдельных статьях сведения о находке этих примесей в ZnS, судя по всему, связаны с неаккуратностью проведения анализов, т.к. иногда вместо

сфалерита анализируются микровключения галенита или иных собственных минералов этих элементов.

Однако, в 2016 году появилась статья (Radosavljević et al., 2016), посвященная Чумавичи. Это средне-низкотемпературное полиметаллическое Sb-Zn-Pb-Ag месторождение, относится к району Сребреница, часть Металлогенического района Подринье, Восточная Босния и Герцеговина. Месторождение представляет собой простые и комплексные жилы, простирающиеся вдоль разломов и трещин, и рудные тела, размещённые в неогеновых вулканических породах (пирокластита и андезитовые лавы известково-щелочного состава). Руда состоит из следующих минералов: сульфиды (сфалерит ZnS, галенит PbS, антимонит Sb₂S₃, пирит FeS₂, марказит FeS₂, халькопирит CuFeS₂, арсенопирит FeAsS, гудмундит FeSbS, саффлорит (Co,Fe,Ni)As₂, леллингит FeAs₂, герсдорфит NiAsS и акантит Ag₂S), борнит Cu₅FeS₄, сульфосоли (бертьерит FeSb₂S₄, геокронит Pb₁₄(Sb,As₆)S₂₃, буланжерит Pb₅Sb₄S₁₁, джемсонит Pb₄FeSb₆S₁₄, андорит PbAgSb₃S₆, Ag-несущий тетраэдрит, стефанит Ag₅SbS₄, полибазит Cu(Ag,Cu)₆Ag₉Sb₂S₁₁, пираргирит Ag₃SbS₃ и аргиродит Ag₈GeS₆), самородное золото и серебро, вольфраматы (гюбнерит FeWO₄), оксиды и жильный кварц (халцедон), карбонаты (Mn-сидерит Fe[CO₃] смитсонит Zn[CO₃]), галогениды (флюорит CaF₂), сульфаты (гипс CaSO₄*2H₂O или англезит PbSO₄). Три генерации - от богатых до бедных по железистости - сфалерита были выделены. Наиболее распространённым является желтоватый, до бесцветного бедный железом сфалерит. РСМА сфалерита, свободного от микровключений галенита PbS и Pb-Sb-сульфосолей, выявили широкие композиционные изменения содержания второстепенных и рассеянных (например, Fe, Cd, Mn, Cu, Sn, As и In) элементов. Особый интерес представляют содержание свинца и сурьмы в сфалерите, которые варьируют от 0.10 до 3.08 и от 0.02 до 1.62 мас. %, соответственно. Зоны, богатые свинцом и Pb-Sb, распространены в сфалерите, в то время как отдельные Sb-несущие зоны встречаются редко. Эти зоны имеют веерообразные формы с концентрически-волнообразными, микронными полосами, насыщенные галенитом PbS или Pb-Sb сульфосолями. В Pb-Sb зонах атомное отношение Sb/Pb находится в пределах от 0,3 до 1,5, что аналогично отношениям в геокроните и джемсоните и свидетельствует о наличии этих фаз.

В 1995 появилась работа (Tiegeng et al, 1995), посвящённая изотопному составу и элементам-примесям китайского месторождения Хуксу. В ней авторы описывают находку образцов, в которых Pb гомогенно распределён в сфалерите. Более того, его состав

показывает положительные корреляции Pb с Cu, Fe, Ag, что предполагает изоморфный механизм его вхождения в решётку сфалерита.

Сурьма. Сурьма иногда встречается в природном сфалерите. Необычный по цвету сфалерит из Нью-Брансуика (Канада), описан как содержащий до 0.55 мас. % Sb (Beaudoin, 2000). Келли и другие (Kelley et al., 2004) установили от 0.4 до 2400 г/т Sb в желтоватом или красновато-коричневом сфалерите из месторождения Ред Дог, Аляска (США).

В другой работе (Carrillo-Rosue, 2008) изучается минералогия вулканогенного Au-Cu-месторождения Палаи Ислика (Испания). В сфалерите из его руд отмечается содержание Sb до 0.67 ат. % и предлагается, на основании данных химического анализа, в том числе следующая схема изоморфизма: $Sb^{\bullet}_{Zn} + Cu'_{Zn} + Cu^0_{Zn} \leftrightarrow 3 Zn^0_{Zn}$. Однако она неверна т.к. по последним данным вся медь в сфалерите присутствует в степени окисления (+1). Sb-содержащий сфалерит, по мнению авторов, отличается тёмно-красным цветом.

Другой пример (Gagnevin, 2014) - Pb-Zn месторождение Наван в Ирландии, где зафиксированы находки Sb-сфалерита.

Висмут, судя по всему, не входит в природный сфалерит, за единственным исключением, описанным в статье (Durmishaj et al, 2016). Используя электронный микрозонд Camebax SX50, авторы установили около 0.03 мас. % Bi в месторождении Хажвали, 0.04 мас.% на – Перроии Нгирозур Артана, 0.03 мас. %, 0.06 мас.% Bi - Кижика и менее 0.01 мас.% - Бадовк (Косово). Однако, эти данные вызывают серьёзные вопросы в связи с тем, что ими не опубликованы условия проведения анализа. Скорее всего, хотя бы часть данных концентраций лежит ниже пределов обнаружения электронного микрозонда, либо при проведении анализа сфалерита были захвачены собственные фазы Bi минералов в матрице сфалерита.

As в сфалерите

Вопрос о возможности растворения As в ZnS стал обсуждаться в литературе в 1950 - 60-е годы. Подтверждений существования мышьяковистого сфалерита много, не считая нескольких определений мышьяка в сфалерите в работах до электронно-микрозондовой эры. Изучая рудный комплекс в Пампе, в районе Ларга в Чили с помощью РСМА, Кларк (Clark, 1970) обобщил ранние данные и определил концентрацию мышьяка в розовом сфалерите месторождения Алачран 1.7 ± 0.3 мас. %. Он доказал, что As в сфалерите не

связан с включениями аурипигмента (As_2S_3) или любой другой посторонней фазы, что он «распределён гомогенно». Вероятно, авторы хотели сказать изоморфно т.к. ими была предложена схема изоморфизма для низкотемпературного сфалерита, а его состав дан как $\text{Zn}(\text{As}, \text{S})$. Позднее, As в ZnS был отмечен на черноморских месторождениях (например, Orbenger et al., 2003) в концентрациях на уровне первых сотен г/т.

В более позднее время изучались руды «чёрных курильщиков» гидротермального поля Брокен Спур (Срединно-Океанический хребет). В сфалерите этого поля коллективом авторов была зафиксирована примесь As до 0.48 мас. % (Li et al., 2010). Правда, по картам, построенным по данным РСМА анализа, хорошо видно, что мышьяк распределён очень неоднородно даже в пределах площади в несколько микрон. К сожалению, полученные данные не позволяют охарактеризовать форму нахождения мышьяка в таком сфалерите, однако авторы склоняются к предположению о наличии мельчайших As-содержащих наночастиц в таком ZnS .

Сфалерит, находящийся в равновесии с арсенопиритом FeAsS , пиритом FeS_2 и самородным As, не содержит мышьяка, что свидетельствует о том, что даже небольшая примесь Fe предотвращает вхождение мышьяка в структуру. Полагаясь на свои исследования, Алан (Alan, 1970) предположил, что $\text{Zn}(\text{As}, \text{S})$ является стабильной фазой в системе Zn-As-S. Свыше 200°C он разлагается на $\text{ZnS} + \text{AsS}$, с чем, вероятно, и связана редкость находок As-сфалерита в природе.

Sn в сфалерите

Существует лишь несколько сообщений о наличии значимых концентраций олова в сфалерите и слабые предпосылки для существования твёрдого раствора с вхождением олова в структуру сфалерита (Moh, 1975). Чаще этот элемент присутствует в сульфидных рудах в виде отдельных Sn-содержащих минералов (например, на месторождении Невес-Корво, Португалия; Benzaazoua et al., 2003). Оен (Oen et al., 1980) доказал, что сфалерит и станнин могут образовывать изоморфный ряд. Это привело к написанию статьи (Shimizu and Shikazono, 1985), где был предложен новый геотермометр и индикатор фугитивности серы, основанный на степени вхождения элементов в сосуществующие сфалерит и станнин. Оно и др. (Ono et al., 2004) определили содержание Sn на уровне 1.8-4.3 мас. % в сфалерите с месторождения Суттсу, Япония. Концентрация Sn в сфалерите рудных месторождений долины Алкудия в Испании колеблется в пределах от 2 до 72 г/т. Авторы отмечают положительную корреляцию между концентрациями Sn и In в данном сфалерите (Palero-Fernandez et al., 2005). Аналогичную закономерность отмечает и Юан в

своей работе (Yuan et al., 2018). До 172 г/т Sn было найдено в сфалерите Cu-Pb-Zn месторождений Австралии. Довольно много Sn содержится в рудах Pb-Zn месторождений в Косове: 1600 г/т в Артане, 663 г/т в Кизнице и 2800 г/т в Драндже. По сфалерит-станнинному геотермометру авторы получили следующие температуры образования: 240-370°C, >340°C и 245-295°C для месторождений Артана, Кизнице и Драндже соответственно (Kolodziejczyk et al., 2016).

Интересная работа Синклейра (Sinclair, 1967) посвящена сопоставлению карт концентрации Ag в галените, Sn в сфалерите и As в пирите. На основании полученных данных автор делает вывод о местоположении высокотемпературного центра минерализации месторождения Слокан, Британская Колумбия, Канада.

Другое геологическое приложение состава сфалерита к генезису месторождения предложил Ченгфа (Chengfa, 1986). Он считает, что Sn рудные зоны могут быть разделены на три типа. От первой к третьей зоне, рудообразующие температуры и давление понижаются от гипотермальных к мезо- или эпипермальным условиям. В это время происходит изменение окраски флюорита CaF_2 , увеличивается содержание Fe в вольфрамите $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, и одновременно уменьшается концентрация Fe, In, Mn и Sn в сфалерите, а вот концентрация Ga и Ge, наоборот, возрастает.

Новая статья о концентрациях Sn в гидротермальных сульфидах ультраосновных пород Срединно-Атлантического Хребта объясняет существование двух форм нахождения Sn в сфалерите (Evrard et al., 2015). По данным РСМА анализов сфалерит может содержать до 6 мас.% Sn, а халькопирит до 2 мас.%. Однако, данные рамановской спектроскопии подтверждают, что большая часть Sn находится в сульфидах в виде микровключений станнина. Тем не менее, предлагается следующий механизм для образования Sn сульфидов. На первой стадии Sn (менее 1 мас. %) входит в состав сфалерита в виде изоморфной примеси. Далее, при более высоких температурах и в связи с изменением pH сфалерит замещается халькопиритом. Олово, в прошлом заключённое в низкотемпературном сфалерите, участвует в образовании станнина $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ в виде микровключений в зоне, где происходит замещение. Наконец, Sn входит в небольших концентрациях в состав халькопирита. Насыщение оловом Zn-Cu руд может служить индикатором гидротермальной переработки ультраосновных пород сульфидных месторождений.

Вывод к части главы, посвященной элементам-примесям в сфалерите

Таким образом, сфалерит является важным минералом-носителем и концентратором редких и важных для промышленности химических элементов. Более того, изучение микросостава природных образцов сфалерита может иметь ценное генетическое значение. Ниже в таблице (табл.2) приведены максимально возможные концентрации химических элементов, описанные в природных сфалеритах в литературе. В некоторых случаях эти концентрации превышают теоретически возможные значения по фазовым диаграммам. Вероятно, иногда аномально высокие концентрации были связаны с микровключениями содержащих этот элемент посторонних фаз, которые не всегда легко диагностируются в лабораториях.

Таблица № 2. Концентрации элементов-примесей, входящих в природный сфалерит и их форма вхождения по литературным данным, обобщённым автором.

Элемент	Диапазон концентр и типичные содержания	Место-рождение с максим. содержан.	Страна	Форма вхождения	Примечание	Ссылка
Ag	От 0 до 0.33 мас. % Обычно до 0.015 мас.%	Пюрселл	Канада	Может входить как в виде изоморфной примеси, наночастиц, так и в виде микровключений собственных минералов.	0.065-0.07 мас.% для месторождения Нанисивик, Канада.	Paiement et al., 2012
Au	От 0 до 0.0390 мас.% Чаще всего не более 10 г/т	Заршуран	Иран		До 1200 г/т на месторождении Ла-Плата, однако эти содержания коррелируют с Cu. Возможно наличие микровключений CuAu интерметаллидов.	Asadi et al, 1999
Cu	Обычно 15-20 г/т				Обычно входит в ZnS в паре с In или с другим трёх- или четырёхвалентным элементом (например, Ge ⁴⁺). Высокие концентрации обычно связаны с присутствием халькопирита.	Sugaki et al., 1987
Hg	От 0 до 22.26 мас.%	Чашула	Китай	Вероятно изоморфная примесь	Существует полный изоморфный ряд с	Liu et al, 2017

					метациннабаритом HgS.	
Tl	От 0 до 0.0335 мас.%. Сведений о содержании почти нет	Ред Дог	США	Вероятно изоморфная примесь.	Предполагается существование твердого раствора ZnS с Tl и As: $2Zn_{Zn}^0 = As_{Zn}^+ Tl_{Zn}'$.	Xiong, 2007
Fe	Обычно от крайне низкой до 15 мас.%			Изоморфная примесь.	Очень распространённая примесь. Природный ZnS может содержать до 22 мас.% Fe.	
Mn	От 0 до 9.32 мас.%. Обычно все же не более 0.5 мас.%	Тумуртиджин-Овоо	Монголия		Природные сфалериты с Mn очень часто обладают сложной зональностью.	Xu et al. 1998
Cd	От 0 до 2.29 мас.%	Гагарка	Россия		Характерная примесь для многих сфалеритов.	Филиппов и др., 2013
Co	До 0.089 мас.%. Анализ на Co очень мало	Кипуши	Конго		По экспериментальным данным возможно вхождение до 40 мол.% Co в ZnS без изменения структуры.	Rager et al., 1996
Ni	До 0.2 мас.%. Сведений мало.	Неназванные метеорождения	Австралия		До 2 ат. % Ni – структура сфалерита. Обнаружен и в энстатитовых хондритах.	Huston et al., 1995
Se	До 0.12 мас.%	Баку Лоци	Италия	Изоморфная примесь.	Существует полный изоморфный ряд со штиллеритом ZnSe.	Pirri, 2002
Ga	До 4 мас.%. Обычно не более 0.05 мас.%	Цумеб	Намибия		От 2.1 до 3.7 мас.% в сульфидных обособлениях хондритов. До 20 мол.% Ga ₂ S ₃ по экспер. данным при повыш. температур.	Rambaldi et al., 1986
Ge	От 0 до 1.5 мас.%	Кипуши	Конго		Не совсем ясна степень окисления	Paradis,

	Отдельные местор. сотни и тысячи г/т.				в ZnS (2+ или 4+).	2015
In	От 0 до 22 мас.% Обычно неск. мас.%	Ксианхуалинг (в краев. част. зёр.)	Китай		Реальный предел вхождения вероятно гораздо меньше. Очень распространённая примесь. Охотно входит в сфалерит, принимая участие в гетеровалентным изоморфизме в паре с Ag (реже) или Cu. По данным автора возможно и с Au.	Ishihara et al., 2006
Sb	От 0 до 1.62 мас.% Анализировано очень мало	Чумавичи	Босния и Герцеговина	Микро-включения собственных фаз, однако, возможна и изоморфная форма	Чаще встречается в форме микровключений собственных минералов Sb.	Radosavljetic et al., 2016
Pb	От 0 до 3.08 мас.% Анализировано очень мало				Чаще встречается в форме микровключений галенита или Sb-сульфосолей.	Radosavljetic et al., 2016
Bi	До 0.06 мас.% Анализировано мало				Сведений не так много. Чаще входит в состав микровключений и посторонних фаз в сфалерите.	Durmishaj et al., 2016
As	От 0 до 2 мас.% Данных крайне мало	Алакран	Чили	Более вероятно, микрокл. построн. фаз. Иногда возможно и изоморфная примесь	Находки As-сфалерита редки. Брокен Спур (СОХ) до 0.48 мас. %.	Clark, 1970
Sn	От 0 до 4.3 мас.% Чаще отмечается в небольших концентр. (сотни г/т)			Может быть структурно-связан.; в больш. случаев – микровключения собств. фаз	В рудах «чёрных курильщиков» СОХ до 6 мас.%, однако, эти максим. концентрации. Они, скорее всего, связаны с наличием собственных минералов Sn.	Evrard et al., 2015

					Возможен ограниченный изоморфизм со станнином.	
--	--	--	--	--	--	--

Сфалерит – прекрасный минерал для изучения явления изоморфизма. Он находится на одном из первых мест по количеству всевозможных схем как изовалентного, так и гетеровалентного изоморфизма. Геологические работы насыщены корреляционными диаграммами между парами нескольких элементов. Данные РСМА и (или) ЛА-ИСП-МС анализов подтверждают существование изоморфных замещений. Наиболее распространенной схемой является: $\text{Cu}'_{\text{Zn}} + \text{In}^{\bullet}_{\text{Zn}} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^0_{\text{Zn}}$, которая иногда меняется на $\text{Ag}'_{\text{Zn}} + \text{In}^{\bullet}_{\text{Zn}}{}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^0_{\text{Zn}}$. Т.к. природный ZnS часто содержит примесь Fe, то данная схема может быть записана следующим образом: $\text{Cu}'_{\text{Zn}} + \text{In}^{\bullet}_{\text{Zn}} + \text{Fe}^0_{\text{Zn}} \leftrightarrow 3 \text{Zn}^0_{\text{Zn}}$. В случае обнаружения большого количества олова на месторождении реализуются следующие механизмы изоморфного замещения: $3\text{Zn}^0_{\text{Zn}} \leftrightarrow 2\text{Cu}'_{\text{Zn}} + \text{Sn}^{\bullet\bullet}_{\text{Zn}}$ или $3\text{Zn}^0_{\text{Zn}} \leftrightarrow 2\text{Ag}'_{\text{Zn}} + \text{Sn}^{\bullet\bullet}_{\text{Zn}}$ или $3\text{Zn}^0_{\text{Zn}} \leftrightarrow 2\text{Ag}'_{\text{Zn}} + \text{Sn}^{\bullet\bullet}_{\text{Zn}}$. Кроме In, другими элементами, активно участвующими в изоморфных схемах являются Ga и Ge. Наиболее простая изоморфная схема с участием Ge (по мнению Bellisont et al., 2016) записывается следующим образом: $3\text{Zn}^0_{\text{Zn}} \leftrightarrow \text{Ge}^{\bullet\bullet}_{\text{Zn}} + 2\text{Cu}'_{\text{Zn}}$. Если же в анализах не наблюдается его прямая корреляция с Cu, то предполагается существование следующей схемы: $2\text{Zn}^0_{\text{Zn}} \leftrightarrow \text{Ge}^{\bullet\bullet}_{\text{Zn}} + \text{V}''_{\text{Zn}}$. Однако это возможно лишь в том случае, если Ge имеет степень окисления +4, а не +2, как принято считать в большинстве работ. Карилло-Росуе (Carrillo-Rosue, 2008) предложил следующую схему изоморфизма: $\text{Sb}^{\bullet}_{\text{Zn}} + \text{Cu}'_{\text{Zn}} + \text{Cu}^0_{\text{Zn}} \leftrightarrow 3 \text{Zn}^0_{\text{Zn}}$ для сфалеритов, содержащих сурьму. Однако она неверна т.к. по последним данным, вся медь в сфалерите присутствует в степени окисления (+1) (Cook et al. 2012).

Йохан (Johan, 1988), а потом и другие авторы (Carrillo-Rosua et al., 2008; Bellisont et al., 2014; Gallard-Esquivel et al., 2018) предложили следующие схемы изоморфизма для трёхвалентных и четырёхвалентных элементов (включая Ge^{4+}): $2\text{M}^+ + \text{M}^{2+} + \text{M}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Zn}^{2+}$ и $(x+2y)\text{M}^+ + y\text{M}^{2+} + x\text{M}^{3+} + y\text{M}^{4+} \leftrightarrow (2x + 4y) \text{Zn}^{2+}$, где $\text{M}^+ = \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$; $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$; $\text{M}^{3+} = \text{In}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{M}^{4+} = \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$, где x и y - стехиометрические коэффициенты M^{3+} и M^{4+} , замещающие Zn^{2+} соответственно. Однако данная форма записи не слишком информативна и довольно громоздкая.

Важно отметить, что присутствие трёхвалентных элементов в сфалерите увеличивает растворимость одновалентных в нём.

ГЛАВА 2. ФАЗЫ И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ

В данном разделе приведены основные сведения о фазах и их соотношениях в системах, имеющих отношение к экспериментам, в порядке от простых к более сложным.

2.1. Система Fe-S

Пирит (FeS_2) легко синтезируется в герметично запаянных кварцевых ампулах из которых был откачан кислород, благодаря реакции между порошком железа и серой в соответствующей пропорции при нагревании. Он обладает кубической сингонией и плавится инконгуэнтно при 742°C с образованием расплава и пирротина (Kullerud et al., 1953). Ромбическая модификация FeS_2 называется марказитом. Фазовые соотношения в данной системе выше температуры 250°C показаны на рис. 6, а при более низких - на рис. 7. Фазовые соотношения в этой системе при высоких температурах изучались Куллерудом с соавторами (Kullerud et al., 1953) и Арнольдом (Arnold, 1962). Ниже 300°C в этой системе дисульфид железа является стабильной фазой с постоянным составом, чего не скажешь о многочисленных вариациях пирротина. От 400 до 742°C состав гексагонального высокотемпературного пирротина, сосуществующего с пиритом, изменяется в зависимости от температуры. Арнольд (Arnold, 1962) предположил, что определение состава пирротина в пирит - пирротиновой ассоциации, может указывать на температуру их образования. Правда, этот геотермометр работает плохо и, лишь в том случае, если не происходило повторной перекристаллизации минералов. Кроме того, необходимо учитывать вариации давления и скорости охлаждения ассоциации. Несколько авторов (например, Yund et al., 1970) отметили влияние примесей As и Bi (в концентрациях всего лишь сотни г/т) на кинетику подобной реакций.

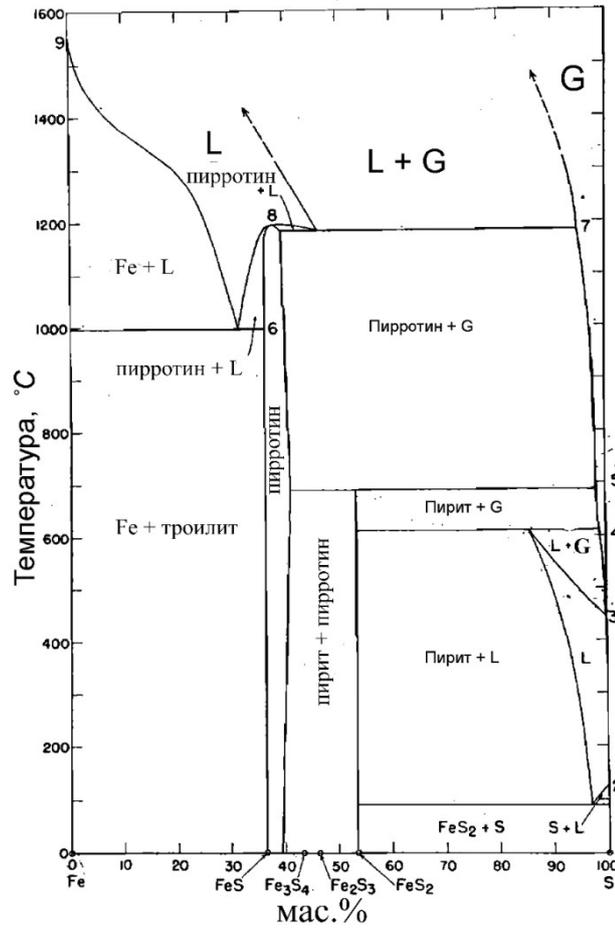


Рис.6. Фазовые соотношения конденсированных фаз в системе Fe – S (Kullerud et al., 1953).

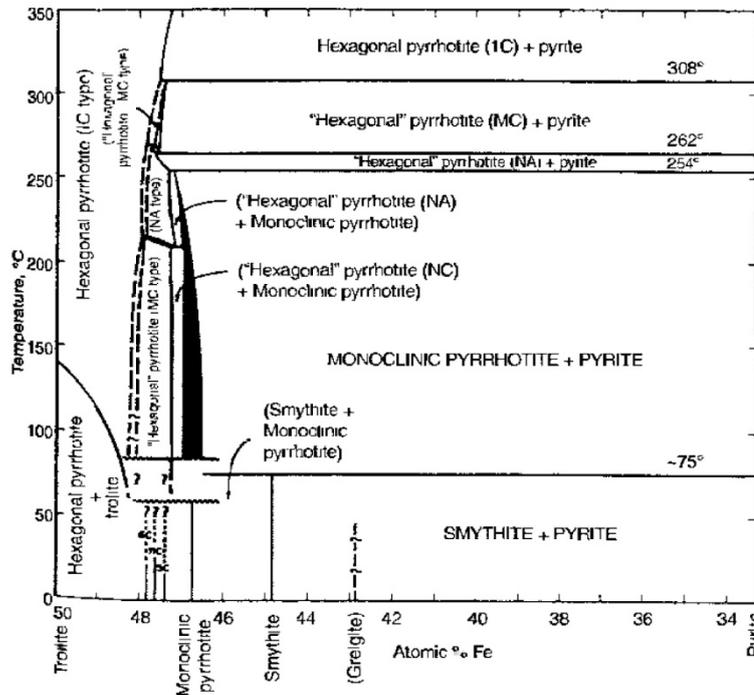


Рис.7. Фазовые соотношения в центральной части диаграммы Fe-S ниже 350 °C (Kissin et al., 1982).

2.2. Система ZnS+Fe

Большинство природных сфалеритов содержат Fe в значимых количествах, а железистых сфалерит и пирротин часто встречаются в одних и тех же образцах. Фазовые отношения в системе Fe-Zn-S были изучены Куллерудом (Kullerud, 1953) и Бартоном (Barton et al., 1966) в температурном интервале 580 – 850°C (рис.8, 9, 10).

В субсолидусной области сульфиды представлены следующими стабильными модификациями: (Zn, Fe)S - твёрдый раствор на основе структур сфалерита (α ZnS, F3m), имеющего кубическую сингонию и стабильного до температуры 1020 °C, или гексагонального вюртцита (β ZnS P 6₃mc), стабильного при $t > 1020^\circ\text{C}$ (Kullerud, 1953), или их поли типов (Barton, 1966) (рис. 8, 9).

Максимальное количество FeS в сфалерите достигается при максимальной активности FeS, которая маркируется появлением стехиометрического пирротина (FeS). Твёрдый раствор сфалерита ZnS-FeS может содержать до 56 мас. % FeS. (Чареев, 2006).

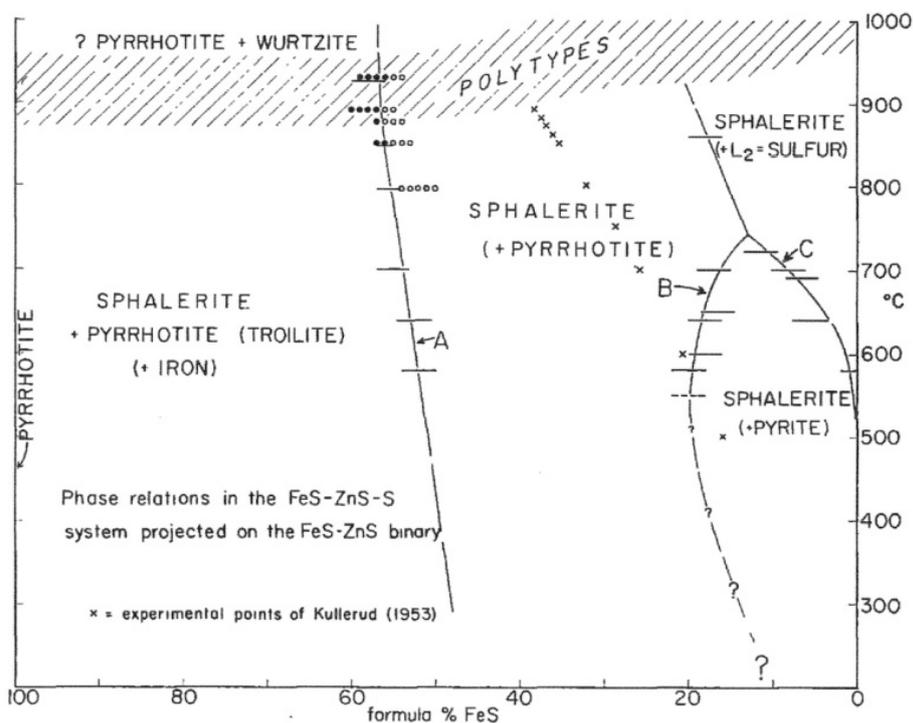


Рис.8 Фазовые соотношения конденсированных фаз в системе ZnS-FeS (Barton et al, 1966)

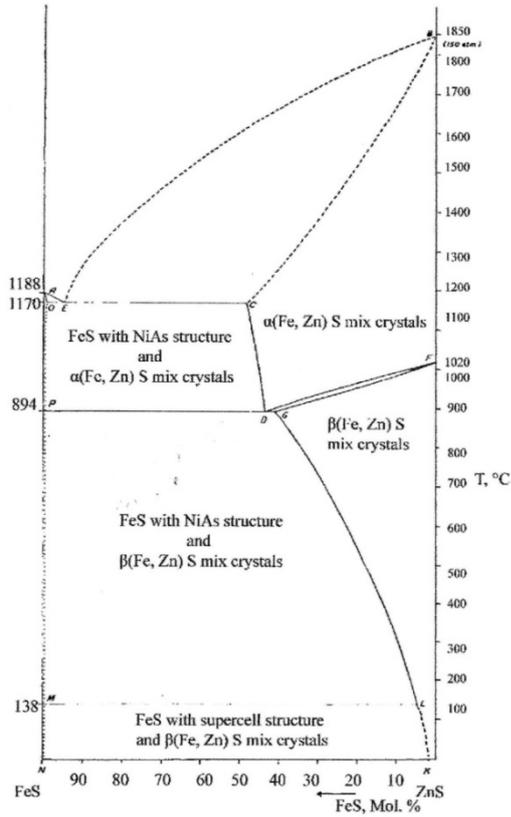


Рис. 9. Фазовые соотношения конденсированных фаз в системе ZnS-FeS (Kullerud, 1953)

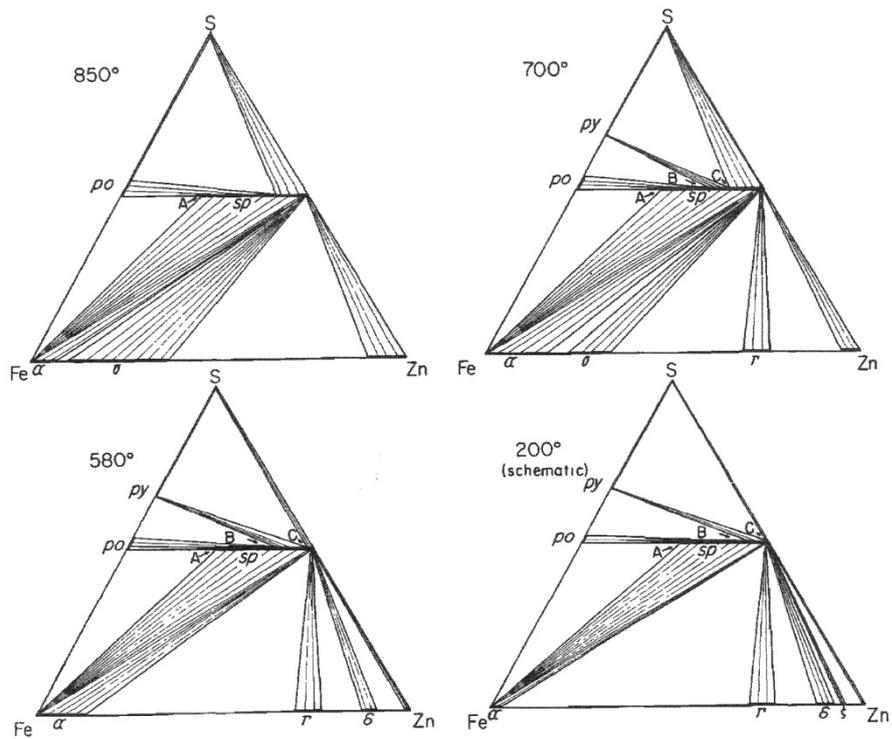


Рис.10 Изотермические сечения фазовой диаграммы системы Zn-Fe-S при различных температурах (Barton et al., 1966).

2.3 Система ZnS-In

2.3.1 ZnS-In

Растворимость In в ZnS возрастает от менее, чем 0.15 мас. % при 600°C до приблизительно 2.3 мас. % при 862°C или температуре сфалерит-вюртцитового перехода (Boorman et al., 1969). В синтезированных в работе методом газового транспорта и в солевом расплаве образцах при температуре синтеза 800-750°C на холодном конце ампулы в сфалерите растворяется не более 2.28 мас.% In. При его большем количестве кристаллизуется фаза состава $ZnIn_2S_4$, найденная автором в форме отдельных кристаллов или в виде сростаний с ZnS.

2.3.2 ZnS-In₂S₃

В этой системе существует несколько тройных фаз с общей формулой $Zn_mIn_2S_{3+m}$, являющихся политипными модификациями. Хотя эти соединения отличаются по составу, они близки по некоторым структурным мотивам, точнее говоря, по способу сочленения атомов серы в слое и вакантным катионным позициям (Anagnostopoulos et al., 1986).

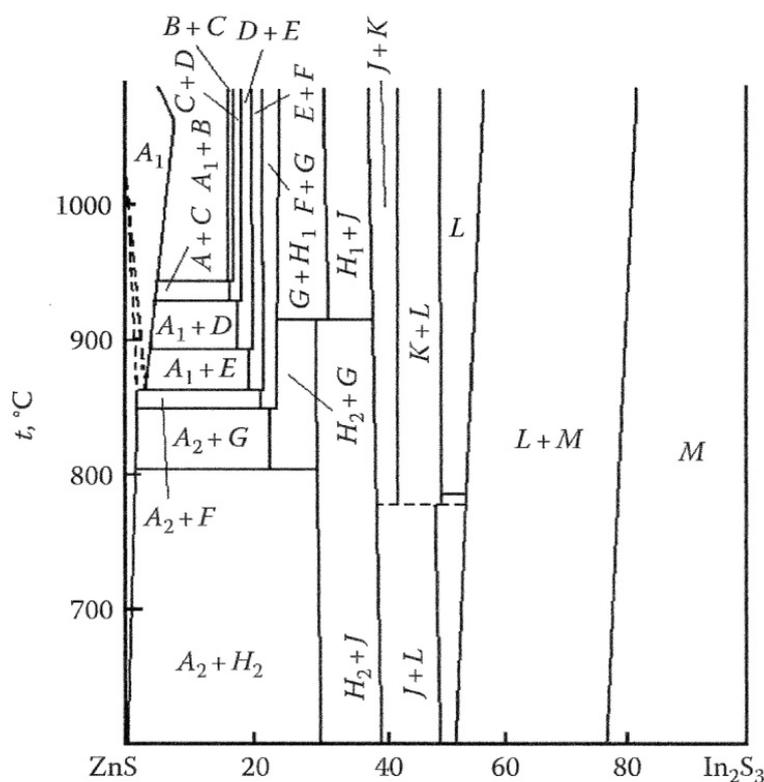


Рис.11. Фазовые равновесия в системе ZnS-In₂S₃ в интервале температур 600-1080°C (по Boorman et al., 1969 и Barnett et al., 1971)

Самая надежная фазовая диаграмма была предложена Бурманом (Boorman et al., 1969) и Барнеттом (Barnett et al. 1971) в интервале 600°C-1080°C (рис. 11). Было синтезировано одиннадцать тройных фаз (табл. 3). Семь наиболее богатых Zn соединений образуют серию (Boorman et al., 1969; Barnett et al.1971; Nitsche, 1971).

Таблица №3 Фазовый состав и параметр c тройных фаз системы $ZnS-In_2S_3$ (по Boorman et al., 1969).

Фаза	X_{ZnS} , МОЛ. % (Boorman and Sutherland 1969)	c , ПМ	X_{ZnS} , МОЛ. % (Barnett et al. 1971)	c , ПМ
B	82.9±0.2	3747	83.40±0.8	3739±8
	82.6±0.1	3435		6856±10
C	82.9±0.2	3118	81.64±0.7	3118±8
	81.2±0.2			
D	82.1±0.4	2802	79.30±0.6	5604±3
	79.4±0.2			
E	80.1±0.1	2492	77.64±0.5	2486±4
	77.6±0.1			
F	78.1±0.3	2179	75.54±0.7	4345±5
	75.0±0.1			
G	75.3±0.1			
H ₁	67.9±0.2		66.48±1.1	5584±8
H ₂	69.3±0.1	1863	70.08±1.2	1862±4
J ₁			60.03±0.6	3100±3
J ₂	60.7±0.1		59.78±0.9	4643±10
K	56.0±0.2		55.11±1.3	5559±2
L	49.6±0.2	3695	49.36±1.0	3690±3

Все изученные кристаллы имеют гексагональную или ромбическую слоистую структуру с параметром $a=385\pm 1$ пм. Параметр c варьирует от 3747 до 1863 пм с периодом 314 пм, что может быть связано с понижением содержания ZnS. Для $Zn_3In_2S_6$, параметр решётки c равен 2179 пм (Boorman et al., 1969) [$c = 1870$ пм (Nitsche, 1971)]. Параметры решётки для других тройных фаз даны в табл. 3 (Boorman et al., 1969). Существование 2Н, 4Н, 6Н политипов было подтверждено для фаз J₁ и J₂.

С помощью порошковой дифрактометрии было определено, что в системе $(\text{ZnS})_{3x}(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$ фазы кристаллизуются в кубической сингонии, по крайней мере, при содержаниях до 10 мол. % In_2S_3 (Радауцан и др., 1969). Поле твёрдого раствора со стороны $\alpha\text{-ZnS}$ не превышает 6.25 мол.% (Доника, 1972).

Фазовые соотношения в системе $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$ изучались также множеством других авторов (Beun et al., 1960; Larre et al., 1962; Житарь и др., 1965 и др. работы), но их результаты в большинстве случаев противоречивы.

Соединения состава ZnIn_2S_4 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ и $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{S}_8$ были получены ранее в данной системе.

2.3.3. ZnIn_2S_4

ZnIn_2S_4 обладает слоистой гексагональной структурой с рассчитанной плотностью 4.38 г/см^3 (Larre et al., 1962). Элементарная ячейка содержит три формульные единицы (Соболев, 1976). Шестнадцать политипов известно для данной фазы с параметром $a = 385 \pm 2$ пм и различным параметром c , представленным в таблице 4.

Таблица №4. Параметры структуры политипов ZnIn_2S_4 по литературным данным

Обозначение	Парам. c или $[a \text{ и } c]$ в пм	Литература	Обозначение	Парам. c или $[a \text{ и } c]$ в пм	Литература
I	1234	Tinoco et al. 1999	VI _a	7404	Доника и др.. 1967,1970, 1971,1972, 1982;
II _a	2468		VI _b	7404	
II _b	2468		VI _c	7404	
III _a	[3807.3±0.2 и 3706.7±0.4]		XII _a	14808	Radautsan et al., 1970
III _b	[3702 и 3706]	Lape et al. 1962	XII _b	14808	Доника, 1972 Биюшкина и др., 1989
III _c	[3702 и 3695]		XIV	17276	
IV	4936	Donika et al. 1970	XXIV _a	29616	
V	6170		XXIV _b	29616	

Индий занимает как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции (Larre et al., 1962; Радауцан, 1969 и др. работы). Несколько фазовых превращений было отмечено для этих соединений до 18 ГПа (Ticino et al., 1999).

Температура плавления ZnIn_2S_4 1120°C. Примерно 2 мол. % ZnS растворяется в ZnIn_2S_4 при температуре в 600°C и эта растворимость увеличивается до 8 мол. % при 1080 °C (Boorman, 1969). Кристаллы этого соединения имели высокую прозрачность в видимом спектре, высокую фотопроводимость, низкую электропроводимость (Житарь и др., 1968). В нём может растворяться до 10 мол. % In_2S_3 при 750°C. При этом цвет вещества меняется от жёлтого до тёмно-красного, а параметры структуры остаются постоянными (Nitsche, 1971).

При нагревании на воздухе вещество стабильно до 550°C. При дальнейшем повышении температуры начинается окисление и сублимация, которая заканчивается при 1040°C (Лякова и др., 1970; Доник и др., 1980). Именно это соединение образовалось в экспериментах по синтезу In -содержащего сфалерита, в случаях, когда количество In превышало 2 мол.%. Оно образовывало как сростания с почти чистым ZnS (рис.25), так и самостоятельные зёрна в смеси с кристаллами сфалерита, полученными на холодном конце ампулы.

Система ZnS-HgS

В этой системе образуется непрерывный ряд твёрдых растворов со структурой сфалерита (Kremmheller et al., 1960; Wachtel, 1960, Charbonnier and Murat 1974). Параметры решётки меняются в соответствии с законом Вегарда (Charbonnier, Murat, 1974, Таусон, Abramovich, 1980). Гексагональная фаза появляется в твёрдом растворе $\text{Zn}_{0.05}\text{Hg}_{0.95}\text{S}$ и ее содержание увеличивается вслед за увеличением концентрации HgS (Charbonnier, 1973). Таусон и Абрамович (1980) и Таусон и Чернышев (1981) исследовали фазовые соотношения в этой системе при температуре от 200 до 280°C и давлении 100МПа (1000 атм) с помощью гидротермального метода синтеза. В системе ZnS-HgS есть две области несмесимости. Первая определяется разложением кубических твердых растворов сфалерит-метациннабарит, а вторая возникает из-за полиморфного перехода метациннабарита в киноварь. Температура трехфазных равновесий была оценена как 150°C при 100 МПа (1000 атм) и 100-120°C при 0.1 МПа (1 атм). При 250-280°C и 100МПа (1000 атм) сфалерит содержит 28 мол.% HgS , а метациннабарит содержит 23-26 мол.% ZnS (Таусон и Абрамович, 1980). При 200-280°C и 100МПа (1000 атм) метациннабарит в равновесии с киноварью содержит 9-13 мол.% ZnS , а киноварь содержит не более 0.2

мол.% ZnS. Твёрдые растворы $Zn_xHg_{1-x}S$ были получены гидротермальным методом при 350°C и 10МПа в течение 2-3 дней (Kremmheller et al., 1960). Существует разновидность метациннабарита, называемая гвадалкацаритом. Она содержит 2.69 мас.% Zn (Васильев, 1963).

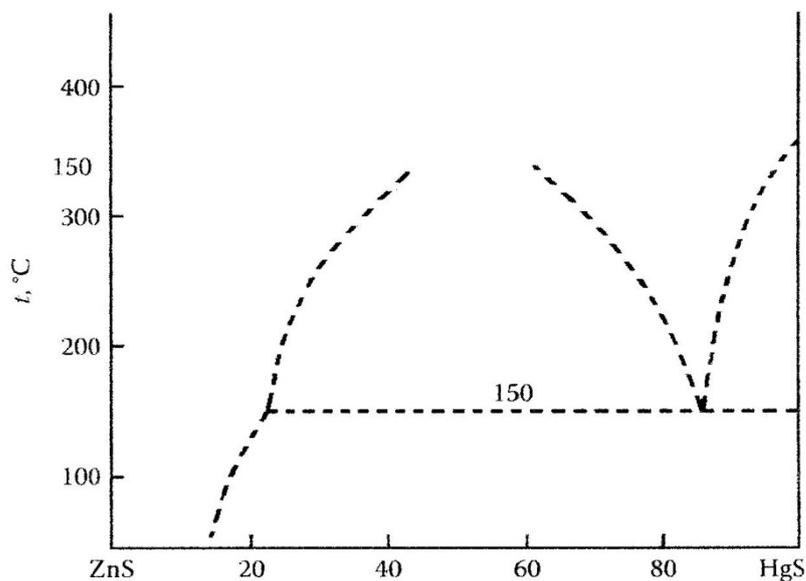


Рис.12. Фазовая диаграмма системы ZnS-HgS до 400°C и давления в 1000 атмосфер (по Таусон, Чернышев, 1981 и Таусон, Абрамович, 1980).

Вывод. Анализ фазовых диаграмм показывает, что в данной работе, при ожидаемых условиях синтеза (в подавляющем большинстве случаев ZnS будет синтезирован при 850°C на горячем и $800-750^\circ\text{C}$ на холодном конце ампулы) сфалерита в системе ZnS+Fe можно будет получить однофазный образец железистого ZnS, который при добавлении более чем ~40 мол. % FeS, будет кристаллизоваться совместно с высокотемпературным гексагональным пирротинном. В системе ZnS + In при температуре синтеза ($850-750^\circ\text{C}$) растворимость In ~2 мол.%. Она резко снижается при понижении температуры, что сильно затруднит получение серии образцов In-сфалеритов в условиях более приближённых к природным обстановкам. При превышении предельного содержания In в ZnS будет успешно кристаллизоваться сфалерит с доменами вюртцита и одна из сульфопшинельных фаз состава $ZnIn_2S_4$. Вероятно, эта фаза будет образовывать срастания со сфалеритом или со сфалеритом с доменами вюртцитовой структурой. В системе ZnS-HgS при температуре синтеза возможно существование протяжённого изоморфного ряда со структурой сфалерита, по крайней мере, в диапазоне составов от 2 до 82 мол. % HgS.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Методы синтеза

Многочисленные образцы сфалерита, легированные различными примесями, были выращены методом газового транспорта и в солевом расплаве по методике, описанной в работах (Чареев, 2016; Чареев и др., 2016, Chareev et al., 2017, Чареев, 2018 и др.) на кафедре низких температур физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова и в ИГЕМ РАН. Исходными веществами был порошок чистого вюртцита (ZnS) и несколько мг In_2S_3 , троилит (FeS) или другие сульфиды. Троилит был получен методом сухого синтеза из чистых элементов с небольшим избытком серы при $400^\circ C$ в течение 7 дней. Исходные фазы (ZnS , FeS и In_2S_3 , HgS , MnS , CdS и др.) были измельчены в агатовой ступке и помещены в заданной пропорции в ампулу из кварцевого стекла (внешний диаметр 10-11 мм, внутренний диаметр 8 мм и длина ~ 110 мм) вместе с проволокой из Au во всю её длину и транспортными реагентом. В качестве такого реагента использовался I_2 или NH_4Cl . Отчасти метод газового транспорта напоминает способ образования минералов в фумаролах (например, острова Итуруп, РФ), в которых, по данным современных исследований, вырастают и некоторые сульфиды, например, кадмоиндит (Чаплыгин и др., 2004).

В раствор-расплавных экспериментах использовалась смесь ($NaCl/KCl$, как одна из самых простых и дешёвых). При этом для синтеза кристаллов сфалерит-метациннабаритового ряда использовалась более легкоплавкая смесь $CsCl/NaCl/KCl$. Единичный опыт по синтезу $(Fe,Zn)S$, легированного золотом, был проведён с использованием $LiCl/RbCl$ (температура на горячем конце ампулы составляла $470^\circ C$, а на холодном $340^\circ C$). Для метода солевого расплава его количество было равным $\sim 50-60\%$ от объёма ампулы. Для выявления зависимости содержания золота от фугитивности серы в некоторые из них дополнительно было введено строго рассчитанное количество серы (до 0.035 г). Из подготовленных к запайке ампул был откачан воздух до давления в 10^{-4} торр. Затем они были герметично запаяны с помощью пламени кислородной горелки, помещены в горизонтальную трубчатую печь и оставлены в ней на период от 16 дней до 2 месяцев. Температура на их горячем и холодном конце контролировалась с помощью термопар. Температура на горячем конце ампул в большинстве случаев составляла $850-800^\circ C$, а общий температурный перепад в печах был от 50 до $100^\circ C$. При этом конец ампулы без шихты должен находиться у края печи для создания градиента. В конце эксперимента ампулы были закалены в холодной воде. Кристаллы сфалерита были

отобраны с холодного конца ампулы и отмыты от солевой смеси сначала в дистиллированной воде, потом в спирте или ацетоне и помещены в ультразвуковую ванну. Стоит отметить, что активность Au контролировалась присутствием Au проволоки, а получившиеся агрегаты часто представляли собой срастания сфалерита с частичками самородного золота и самородной серы. Поэтому мы полагаем, что концентрация Au в сфалерите является близкой к максимально возможной для данных условий синтеза.

Рис. 13

а) Трубчатая горизонтальная печь для синтеза (ИГЕМ РАН);
б) Подготовленные к запайке кварцевые ампулы с исходным веществом и пластинами из Au.



Синтез In-сфалерита методом газowego транспорта оптимален при 850°C, а вот температуру

синтеза кристаллов халькогенидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте можно задавать, используя различные эвтектические смеси. В качестве компонентов солевых расплавов можно использовать KCl, NaCl, CsCl, RbCl, NaBr, KBr, KI, безводный AlCl₃ или FeCl₃ (Чареев, 2016) или некоторые другие соли. Использование различных солевых смесей позволяет варьировать температуру образования кристаллов от 150 до 850°C. Однако некоторые смеси (например, на основе RbCl/CsCl) достаточно дороги, в некоторых плохо переносится Zn (например, AlCl₃-AlBr₃), некоторые соли сильно гигроскопичны (например, AlCl₃). Работа с последними требует наличия глвбокса и определённых навыков. Т.к. подавляющая масса сфалерита образуется при гидротермальных процессах при температуре от 90 до 400°C, то максимально удобно было бы использовать роданид калия (KSCN), как это было описано в статье (Bohac et al., 1982) или его смесь с тиомочевинной (NH₂)₂CS (температура эвтектики смеси, состоящей из 40 мол.% роданида калия и 60 мол.% тиомочевинной всего 121°C). Однако использование подобного солевого флюса опасно т.к. при взаимодействии металлов (или оксидов металлов) с роданидом происходит реакция: $xMe + y KSCN \leftrightarrow Me_xS_y + y KSN$ (где Me - металл, а x и y – формульные коэффициенты) в результате которой образуется опасный цианид. Иногда в процессе синтеза ампулы взрываются и токсичное вещество может вытечь и причинить вред сотрудникам лаборатории или испортить печь.

3.2.1 Методы аналитических исследований

Для характеристики состава полученных образцов использовался рентгеноспектральный микроанализ (в основном для макрокомпонентов, аналитик Е.В.Ковальчук). Для определения концентраций элементов-примесей - метод ЛА-ИСП-МС (аналитик В.Д.Абрамова). При этом данные, полученные обоими методами, хорошо согласуются между собой. Для определения фазового состава получившихся кристаллов использовалась порошковая рентгеновская дифрактометрия (аналитик М.С.Никольский). Для детальной характеристики структурного положения элементов-примесей использовался метод рентгеновской спектроскопии. Т.к. методы ЛА-ИСП-МС и рентгеновской спектроскопии поглощения являются относительно новыми и незнакомы некоторым исследователям, то их основы описаны в данном разделе. Базовые принципы измерения низких концентраций Au с помощью РСМА касаются тематики данной работы, поэтому им тоже уделено немного внимания.

3.2.2 Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

РСМА анализы проводились в ЦКП «ИГЕМ-Аналитика» на электронном микронзонде JEOL JXA-8200, оснащённом 5-ю волновыми спектрометрами, при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на цилиндре Фарадея 20 нА и диаметре пучка 1 мкм. Время экспозиции для Zn (K α , LIF) и S (K α , PET) на пике составляло 10 с., а на фоне по 5 с. с обеих сторон; в качестве стандарта использовался ZnS. Для примесных компонентов время экспозиции (Т) составляло (указано время экспозиции на пике, а затем на фоне): для Fe (K α , LIF) и Cu (K α , LIF) – 20 и 10 с., для Cd (L α , PET) и Mn (K α , LIF) – 30 и 15 с., для In (L α , PET) – 30-100 с. и 15-50 с., для Se (L α , TAP) – 40 и 20 с., для Au (M α , PET) – 100 и 50 с. В качестве стандартов использовались FeS₂, CuFeS₂, CdS, Mn, InSb, CdSe и Au. Предел обнаружения для 3 σ интервала составляет (мас. %) для Cu – 0.06; для Fe – 0.05; для Cd, Se и Mn – 0.03; для In – 0.03 (при T=30 с.) и 0.023 (при T=100 с.); для Au – 0.024. При измерении низких концентраций Au ток на цилиндре Фарадея составлял 300 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ, аналитическая линия – M α , кристалл-анализатор – PETH, время экспозиции на пике 100 с. и по 50 с. на фоне с обеих сторон, что позволило снизить предел обнаружения для 3 σ интервала до 63 г/т в некоторых случаях.

В случае измерения Hg-сфалерита – метациннабарита время экспозиции для Zn (K α , LIF), Hg (M α , PET) и S (K α , PET) на пике составляло 10 сек., а на фоне по 5 с. с обеих сторон, в качестве стандарта использовался ZnS и HgS.

Измерение концентраций золота возможно и по линии AuL_{α} с помощью кристалла LiFН, более того, она является более интенсивной. Однако существует довольно много работ, посвящённых изучению низких концентраций Au с помощью РСМА. Измерение золота возможно с использованием кристалла LiFН по линии AuL_{α} или на кристалле РЕТН по линии AuM_{α} . Во многих современных работах, посвящённых изучению «невидимого» или мелкодисперсного золота, встаёт вопрос об измерении достаточно низких (менее 100 г/т) концентраций золота с помощью метода РСМА. Измерение Au возможно с использованием кристалла LiFН по линии AuL_{α} , на кристалле РЕТН по линии AuM_{α} или даже по линии AuM_{β} , при наличии большого времени счета (Пальянова и др., 2017). Кроме правильного нахождения положения указанных линий, необходимо с особым вниманием отнестись к выбору точек фона, так как с коротковолновой стороны у линии AuL_{α} находится «провал», и измерение Au без учета этой особенности может привести к завышению его концентрации до 700 г/т (Self et al. 1990). Поэтому при определении малых концентраций, даже с измерением фона вне «провала», линию L_{α} исключают из числа аналитических (Королюк и др. 2010). Т.к. ЛА-ИСП-МС есть далеко не в каждой лаборатории, а электронные микрозонды достаточно распространены, то снижение предела обнаружения можно добиться путём увеличения времени экспозиции, ускоряющего напряжения, тока зонда или использование специальных стандартов, а не кусочков чистого металлического Au, которые обычно используются. Кроме того, кристалл РЕТН, особенно во время измерений с использованием высоких токов, является термочувствительным (необходим очень точный контроль температуры в помещении, где расположен прибор). В любом случае эти особенности измерения концентрации Au не отразилось на итоговых результатах, т.к. низкие содержания измерялись и с помощью ЛА-ИСП-МС, а данные методические особенности измерений – тема для отдельной работы.

3.2.3. Лазерная абляция с индуктивно связанной плазмой масс спектрометрией (ЛА-ИСП-МС)

Метод ИСП-МС с лазерным пробоотбором сравнительно молодой. Первая работа, посвящённая данной технике анализа, появилась лишь в 1985 (Gray, 1985), а применительно к решению геологических задач ещё позже (Jackson et al., 1992). Из современных обобщающих работ отмечу труд Гюнтера с соавторами (Gunter et al., 2005).

Лазерная абляция с индуктивно связанной плазмой масс-спектрометрией является микроаналитической техникой, которая позволяет измерять основные и рассеянные элементы в матрице любого типа (в минералах, стёклах, металлах, сульфидах, жидкостях, органических веществах). При диаметре лазерного луча в 30 мкм пределы обнаружения

для элементов находятся на уровне первых десятков мг/т. Сочетание высокой чувствительности и небольшого времени, затрачиваемого на анализ, позволяет считать эту технику прекрасной альтернативой РСМА или даже ионному зонду. При этом все элементы Периодической Системы имени Д.И.Менделеева, кроме Н, С, N, O, F и некоторых инертных газов могут быть определены. Правда определяется лишь концентрация элементов. Ни валентное состояние, ни валентность элементов не может быть установлена. Схема типичной ЛА-ИСП-МС установки приведена на рисунке (рис.14).

Источник импульсного лазерного излучения с длиной волны, лежащей в УФ диапазоне, генерируется либо твердотельным, либо газовым лазером. При этом длина волны такого лазера должна лежать в границах, при которых наблюдается оптимальный баланс между испарением вещества с поверхности образца и низким поглощением в воздухе. Типичный лазерный луч, который выходит из источника, гетерогенен в поперечном сечении и должен быть гомогенизирован специальными линзами, входящими в оптическую систему прибора. Гомогенизированный луч далее проходит через специальное отверстие, размер которого может меняться вручную (для получения кратеров диаметром от 5 до 200 мкм). После этой апертуры лазерный луч проходит сквозь обычный петрографический микроскоп, где он фокусируется с помощью полупрозрачного зеркала и отражающего материала в узкий пучок, который попадает в камеру для образцов. Подключенная к такому лазеру видеокамера позволяет наблюдать поверхность образца и контролировать процесс абляции в режиме реального времени.

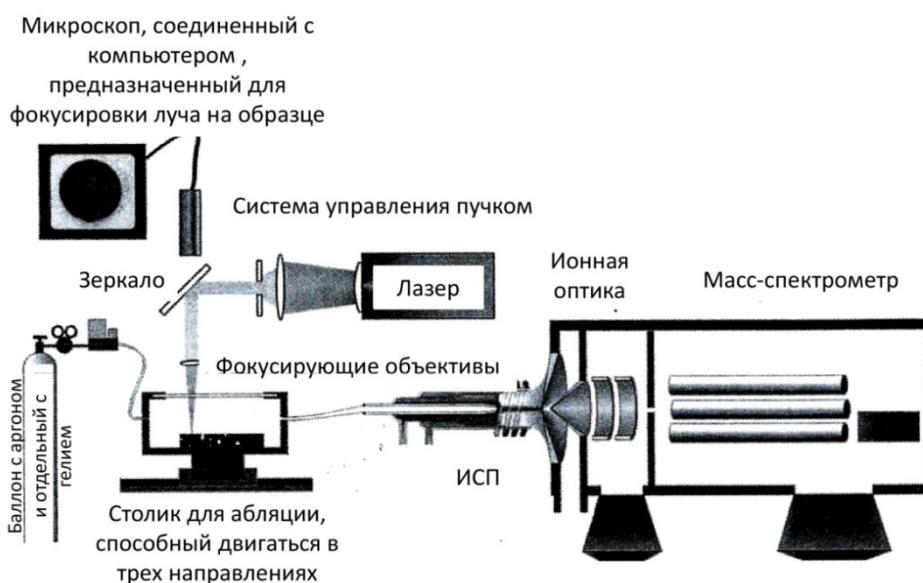


Рис.14. Основные элементы ЛА-ИСП-МС установки по Гюнтеру и др. с изменениями (Gunter et al., 2005).

Лазерный импульс может генерироваться при частотах, варьирующих от 1 до 30 Гц. Каждый лазерный импульс «снимает» с поверхности образца слой толщиной от 0.1 до 0.3 нм. Эта величина зависит от энергии лазера и особенностей образца. Обычно при каждом анализе возникает кратер глубиной в 20-50 нм.

В точке фокусировки лазерного луча энергия настолько велика, что она способна испарить тонкий слой любого состава. Так образуется «плазменное облако», которое возникает каждый раз, когда лазерный импульс попадает на образец. Мелкие (обычно не более 1 нм) частички, конденсирующиеся из остывающей плазмы, перемещаются в потоке He с небольшим количеством H_2 из камеры с образцом в установку ИСП-МС, где они нагреваются снова примерно до 5000-7000 К и распадаются на ионы. Затем они попадают в масс-спектрометр с помощью целого ряда отверстий, позади которых поддерживается различный уровень вакуума. После дальнейшей фокусировки и разделения с помощью ионных линз, они фильтруются в соответствии с отношением их массы к заряду на квадрупольном масс-спектрометре. Квадрупольный масс-спектрометр является последовательным прибором. Это означает, что только одна масса может измеряться в конкретный момент времени. Обычно каждая масса измеряется в течение 10-20 мс и около 3 мс необходимо, чтобы переключиться на следующую. Один скан через набор, содержащий, например, 20 элементов занимает всего от 0.26 до 0.46 с. Рутинный ЛА-ИСП-МС анализ занимает обычно около 2 мин., при этом около 30-40 с. необходимо потратить для измерения фона до и после включения лазера.

Относительная интенсивность сигнала, полученная с образцов, сравнивается с относительной интенсивностью, полученной от стандартов (они называются внешними стандартами), которые позволяют определять относительную концентрацию элемента в образце. Т.к. различные материалы сублимируются по-разному, невозможно сразу и напрямую посчитать абсолютную концентрацию из сигнала. Вместо этого относительная концентрация элементов должна быть нормирована в абсолютную с помощью внутреннего стандарта, которым может являться любой элемент, абсолютные концентрации которого могут быть получены другим независимым методом. В данной работе таким элементом является Zn, а его концентрация была получена с помощью РСМА. В некоторых случаях можно не прибегать к точному измерению этого значения, а воспользоваться стехиометрией соединения. Главным требованием является то, что концентрации всех основных элементов должны быть известны. Правда, очень точные анализы требуют использования схожего с измеряемым материалом по внутреннему строению стандарта (например, сульфиды лучше мерить по сульфидным стандартам, а

силикаты - с помощью стандартов на основе стекла). В противном случае, разброс концентраций элементов от реальных значений может достигать 10 и более %, особенно для Au, что неприемлемо, например, для данной работы.

Предел обнаружения в ЛА-ИСП-МС является функцией массы элемента (чем ниже атомная масса элемента, тем, обычно его труднее измерять) и размера «пятна» лазера. Т.к. объём сублимированного материала сильно возрастает (как диаметр кратера в квадрате), увеличение в два раза размера пятна приводит к увеличению сигнала в четыре раза. Правда, для уверенного определения концентраций необходимо, чтобы количество элемента-примеси было, по крайней мере, в 10 раз больше, чем предел обнаружения.

Современный и детальный разбор преимуществ и недостатков метода ИСП-МС с лазерным пробоотбором представлен, например, в статье Кука с соавторами (Cook et al., 2017). Наиболее подробное руководство, описывающее особенности данного метода, вышло в Канаде (Sylvester, 2008).

ЛА-ИСП-МС анализ проводился в ЦКП «ИГЕМ-Аналитика». Использовался квадрупольный масс спектрометр марки XSeries 2, соединенный с помощью гибких трубок с лазером New Wave 213 (рис. 15).



Рис.15. Масс спектрометр Xseries 2 (слева) и лазерная приставка NewWave 213 (справа) в ИГЕМ РАН с помощью которых проводились измерения элементов-примесей.

Для расчёта концентраций микроэлементов использовалась программа Iolite (Paton et al., 2011) и два сульфидных стандарта, т.к. особенности метода (необходимость примерного соответствия матрицы стандарта и образца и не слишком сильное различие в

порядке концентрации элементов-примесей в стандарте и образце) не позволяли использовать стандартное силикатное стекло с примесями (типа NIST) или чистые металлы. Многочисленные попытки синтеза стандарта для анализа сульфидов описаны в некоторых работах (Wilson et al., 2002; Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2007; Danushevsky et al., 2011 и др.). Первым стандартом был доступный для покупки по всему миру USGS MRM-MASS-1C (Wilson et al., 2002), который представляет собой прессованную таблетку синтетического Zn-Cu-Fe-сульфида, полученного в лаборатории методом осаждения, и содержащий определённый набор халькофильных элементов-примесей (например, In, Au и др.). При этом концентрация большинства из них колеблется от 5 до 60 г/т. В качестве второго стандарта использовался синтетический пирротин, синтезированный в ИГЕМ РАН Б.Р. Тагировым, согласно алгоритму, описанному в статье (Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2007) и проверенный на однородность методами РСМА и ЛА-ИСП-МС в нескольких лабораториях и содержащий 18 г/т Au. Изотоп ^{66}Zn использовался в качестве внутреннего стандарта. Содержание изотопов ^{115}In , ^{197}Au были измерены при следующих параметрах съёмки: 40-60 мкм размер пучка, энергия 7-10 Дж/см² и частота 10 Гц. Абляция начиналась после 30 с. измерения фона. Скорость прожига по линии составляла 5 мкм/с. Пробоперенос осуществлялся потоком He (0.6 л/мин) с добавлением небольшого количества (около 6%) H₂. На входе масс-спектрометра He смешивался с Ar (0.8 л/мин). Погрешность анализа (2σ) для Au составляла 0.05-0.1 г/т. Предел обнаружения для Au варьировал от 0.03 до 0.05 г/т (Тонкачев и др., 2019).

3.2.3 Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAFS)

Рентгеновская спектроскопия поглощения тонкой структуры (XAFS: X-ray absorption fine structure spectroscopy) является уникальным инструментом для изучения вещества не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии. В отличие от классических дифракционных методов исследования, даже те объекты, которые не имеют дальнего порядка, например, аморфные вещества, стёкла, квазикристаллы, неупорядоченные плёнки, мембраны, растворы, различные жидкости, белковые молекулы и даже молекулярные газы могут быть изучены. Универсальность данного вида спектроскопии позволяет использовать её не только в геологии, но и в химии, физике, биологии, медицине, технике, экологии и материаловедении. Данная техника раскрывает информацию о локальной структуре вещества вокруг отдельных атомов, т.е. способна характеризовать даже «химическое состояние» микропримесей, что чрезвычайно важно для данной работы.

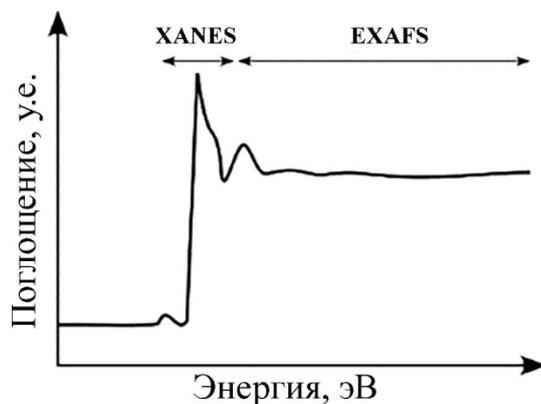
Фундаментальным процессом взаимодействия между рентгеновским лучом и веществом является поглощение, когда фотон с достаточной энергией может выбивать связанный в атоме электрон во внешнюю оболочку или континуум, что приводит к электронной «дырке» во внутренней оболочке. Это поглощение может быть измерено непосредственно как уменьшение интенсивности пучка, когда оно проходит сквозь образец, или не напрямую, с помощью определения испускаемых фотоэлектронов или продуктов перехода из возбуждённого в невозбуждённое состояние. Односторонний переход из возбуждённого в невозбуждённое состояние может происходить через заполнение «дыр» внешней оболочки электронов, что приводит к возникновению флюоресцентного рентгеновского излучения, чья энергия равна разности энергии участвующих уровней. Она является характерной для каждого атома. Другой процесс возбуждения называется Оже-эффект, в нем участвуют два электрона из внешней оболочки. Один заполняет электронную дырку, а второй попадает в континуум. Для жёстких рентгеновских лучей флюоресценция более вероятна.

Поскольку для процесса поглощения существует энергетический порог, энергия входящего фотона должна быть равна или превышать энергию, необходимую для продвижения электрона с которым он взаимодействует, с внешней оболочкой или континуумом. Таким образом, для луча рентгеновского излучения, взаимодействующего с изолированным атомом, график зависимости зависящего от энергии коэффициента поглощения $\mu(E)$ (где интенсивность I – итоговая интенсивность, I_0 – исходная интенсивность рентгеновского излучения) через заданную толщину t задается выражением $I=I_0e^{-\mu t}$, напоминает ступенчатую функцию, называемую XAFS.

Как только коэффициент поглощения определён для одной конкретной энергии, процесс повторяется. Таким образом и создается спектр. Пример спектра поглощения представлен на рис.16.

Рис.16. Схематическое изображение рентгеновского спектра поглощения (XAS), отображающее разделение на две области: XANES и EXAFS.

Типичная схема экспериментальной установки показана на рис.17. Спектры могут быть получены как в режиме пропускания, так и в режиме флюоресценции. Необходимыми компонентами являются: настраиваемый на заданную пользователем



энергию монохроматор (при этом его разрешение должно быть близко к 1 эВ), детектор интенсивности пучка до взаимодействия с образцом (I_0 , обычно ионная камера), детектор интенсивности пучка, прошедшего через образец (I , обычно тоже ионная камера или P-I-N диод) и детектор флюоресценции (I_f). Флуоресцентный детектор расположен под углом к пучку (часто перпендикулярно) к пучку, в плоскости ускорителя, для минимизации фона рассеянного излучения. Наиболее распространенными являются энергодисперсионные, многоэлементные детекторы, на основе Ge. В некоторых случаях отношение сигнала к фону в таких детекторах может быть улучшено благодаря использованию специальных фильтров. Одним из таких фильтров является, например «Z-1 фильтр», который базируется на удалении поглощения, возникающего от следующего элемента с наименьшим атомным номером, относительно протонов флюоресценции с более низкой энергией. Он обычно совмещен со специальным прибором, предназначенным для поглощения флюоресценции от самого фильтра. Кристаллы Бента-Лауе также используются, чтобы направить все фотоны в конус детектора. Режим поглощения обычно используется при концентрациях исследуемого элемента выше 5 мас. %. Подготовка образцов довольно простая, т. к. материалы в любом агрегатном состоянии пригодны для исследования. Более того, возможно проведение экспериментов как в криокамерах, так и с использованием высокотемпературных печей, алмазных наковален и т. п. Единственным важным условием является подходящая толщина образца, которая зависит от самого анализируемого материала и энергии края поглощения анализируемого элемента.

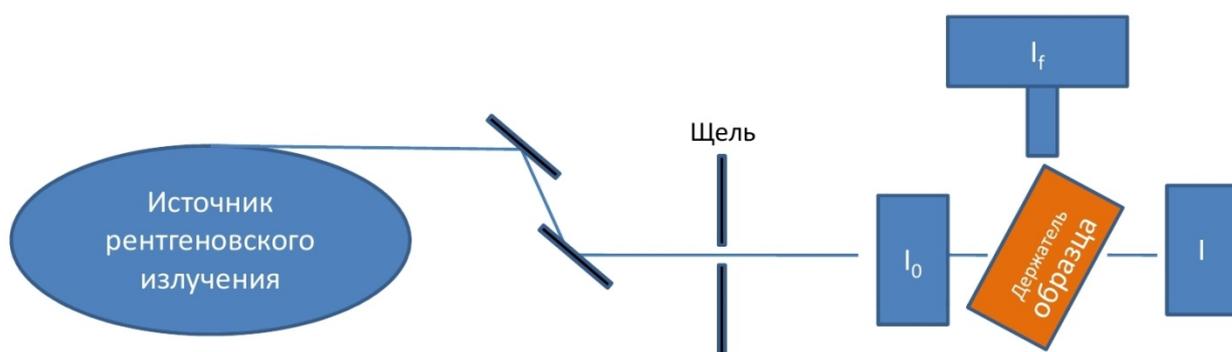


Рис. 17. Схема расположения типичных компонентов, предназначенных для измерения XAFS спектров.

Спектр рентгеновского поглощения состоит из нескольких частей. Важную информацию можно получить, изучая как околопороговую область края поглощения (pre-edge), так и сам край (edge), так и протяжённую структуру спектров рентгеновского поглощения.

Термин XAFS или тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей — является достаточно широким и объединяет в себе несколько немного различающихся техник исследования. Например, EXAFS – высокочастотная протяжённая, тонкая структура - это область вклада поглощения однократного рассеивания фотоэлектрона; XANES - рентгеновская спектроскопия скачка поглощения, область многократного рассеивания; NEXAFS - EXAFS спектроскопия лёгких элементов; SEXAFS – EXAFS поверхностного слоя материала и т. д.

Хотя основные принципы этих техник одинаковы, способы интерпретации и итоговые данные, которые можно получить с помощью каждого из подвидов исследования, немного отличаются. В данной работе изучалась протяжённая рентгеновская тонкая структура спектров поглощения, EXAFS, и рентгеновское поглощение в окологкраевой области, XANES. Необходимость такого деления возникает из-за использования различных физических приближений для их интерпретации.

3.2.3.1 EXAFS

EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) – протяжённая тонкая структура поглощения. Колебания области EXAFS расположены на спектре вблизи края поглощения, в интервале от 50 до 1500-2000 эВ относительно порога возбуждения. Объяснение и анализ спектров EXAFS впервые было предложено в работе Сайерса и др. (Sayers, 1971).

Анализ этой части спектра во многом опирается на немного разрозненные, однако существующие в настоящий момент обширные базы данных спектров хорошо охарактеризованных материалов. Они позволяют описывать новые соединения простым сравнением спектров нового материала с уже хорошо известными веществами. Более того, т.к., в отличие от XANES области, эффект многократного рассеивания в EXAFS незначителен, теоретические EXAFS спектры легко моделируются и простое количественное сравнение с экспериментальными спектрами может быть произведено. EXAFS позволяет исследовать лишь ближайшее окружение поглощающего атома (в диапазоне нескольких, обычно до 3-4, Å от него). Тем не менее, это техника является важной при анализе некристаллических твёрдых материалов и жидкостей, т.к. позволяет получить информацию о ближайшем окружении атомов в структуре материала. Она в основном используется для анализа жидкостей, кластеров, биологических материалов, примесей в небольших концентрациях и катализаторов, хотя может быть использована и для кристаллических материалов, дополняя данные, полученные с дифракционных

методов. Чувствительность метода обычно находится в пределах ниже 100 частей на миллион (ppm) и в некоторых случаях может достигать 10, в зависимости от материала. Хотя EXAFS обычно даёт информацию об образце в целом, существует её разновидность, называемая SEXAFS, т.е. EXAFS поверхности, которая позволяет изучать индивидуальные слои в материале, что бывает чрезвычайно важно для задач материаловедения, катализа и т.д.

3.2.3.2. XANES

К XANES - области относится диапазон в 40-50 эВ до и после края поглощения. Большая длина свободного пробега фотоэлектронов, с кинетической энергией, соответствующей интервалу XANES, приводит к многократному рассеиванию на атомах, окружающих поглощающий центральный атом. В режиме XANES в процесс рассеяния вовлекается существенно большее количество атомов окружения, чем в EXAFS (Фетисов, 2007). Тот факт, что в рассеивании участвуют не только атомы первой координационной сферы, но и из гораздо более дальних, позволяет существенно дополнить информацию, полученную методом EXAFS. Более того, обычно спектры XANES более интенсивны, чем EXAFS, что позволяет изучать элементы-примеси в ещё более низких концентрациях и даже характеризовать аморфные материалы, жидкости и газы. В отличие от EXAFS в настоящий момент не существует однозначного описания XANES, поэтому данные могут интерпретироваться, но не количественно анализироваться, хотя некоторый прогресс в этой области был достигнут некоторыми учёными (Rehr et al., 2000 и 2005). Тем не менее, из данной области спектра можно получить фрагменты информации, например, определить валентность элемента и его координационное окружение. Валентное состояние химического элемента может быть определено по сдвигу порога поглощения. Степень окисления и координационное окружение можно определить по положению и высоте пиков спектра. XANES спектры индивидуальны для каждого вещества, поэтому их можно использовать для паспортизации химических соединений.

Стоит отметить, что, хотя измерение поглощения было возможно и ранее с помощью обычных рентгеновских трубок, значительный прогресс в этой области исследования связан с появлением источников синхротронного излучения.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ВХОЖДЕНИЯ Au В СФАЛЕРИТ

4.1 Цели и задачи исследования

Изучение химического состояния и распределения элементов-примесей в сульфидных минералах, а также оценка их возможных максимальных концентраций в минералах представляют актуальную задачу. Концентрация примесей в природных образцах нередко оказывается значительно ниже теоретически возможной. Кроме того, отдельные зёрна таких образцов могут содержать структуры распада или микровключения посторонних фаз. Среди всего разнообразия рудных минералов сфалерит является одним из самых важных, т. к. способен формироваться в различных геологических условиях, а его состав очень чувствителен к химии флюидов и физико-химическим условиям кристаллизации. Он может накапливать множество элементов-примесей (например, Fe, Cu, Cd, Hg, Tl, Se), включая благородные и критические металлы Au, Ag, In, Mn, Ga, Sn и Ge. Так, для высокотемпературной гидротермальной обстановки широко известно присутствие In-содержащего сфалерита. Некоторые из этих примесей встречаются в «невидимой» форме, скорее всего, в виде наночастиц (например, Ag, Au, Cu), а другие (например, Fe, Cd, Mn, In) входят в структуру сфалерита изоморфно – в виде твёрдого раствора. Наконец, третья группа элементов, судя по всему, формирует микровключения, входя в состав собственных минералов внутри кристалла сфалерита (например, Pb, Bi, Sn, Sb и др.) (Cook et al., 2009; Викентьев, 2015 и др.). Знания о химическом состоянии элементов-примесей в сфалерите, как и о механизмах происходящих в нём замещений могут помочь разработать наиболее эффективные технологии их извлечения на горно-обогатительных и металлургических комбинатах.

Золото, серебро и медь являются наиболее многоликими – теми примесными компонентами, которые могут входить в структуру сфалерита в различных формах. Многие авторы отмечали высокую положительную корреляцию между содержанием Cu и In (например, Johan, 1988) или Ag и In в природном сфалерите (например, Murakami et al., 2013), что предполагает гетеровалентный механизм их изоморфного замещения согласно схемам: $Cu^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$ и $Ag^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$. Некоторые исследователи доказывают существование “невидимого” золота в сфалерите в концентрациях до ~ 300 г/т (Asadi et al., 1999); однако типичные содержания для месторождений лежат в пределах 5-15 г/т Au (Бортников и др., 2000; Cook et al., 2009; Викентьев, 2015 и др.). Природный сфалерит также содержит Fe – обычно в пределах до 10 мас.% (максимально – 26 мас. %).

Результаты предварительных опытов по высокотемпературному синтезу (Tonkacheev et al., 2015) показали, что содержание Au в сфалерите, в который одновременно было добавлено большое количество примесных компонентов (Fe, Mn, Cd, In, Se, Cu), обычных для природных обстановок, почти в 300 раз больше (2890 г/т), чем в чистом ZnS (до ~10 г/т), и более чем в 10 раз превышает концентрацию Au в Fe-сфалерите (230 г/т). Стоит отметить, что активность Au контролировалась присутствием Au-провода, а получившиеся при 800 °С агрегаты часто представляли собой срастания сфалерита с частичками самородного золота и самородной серы (рис.18). Поэтому мы полагаем, что концентрация Au в сфалерите является, вероятно, близкой к максимально возможной для данных условий синтеза (Тонкачев и др., 2019). Хотя сера может иметь закалочное происхождение.

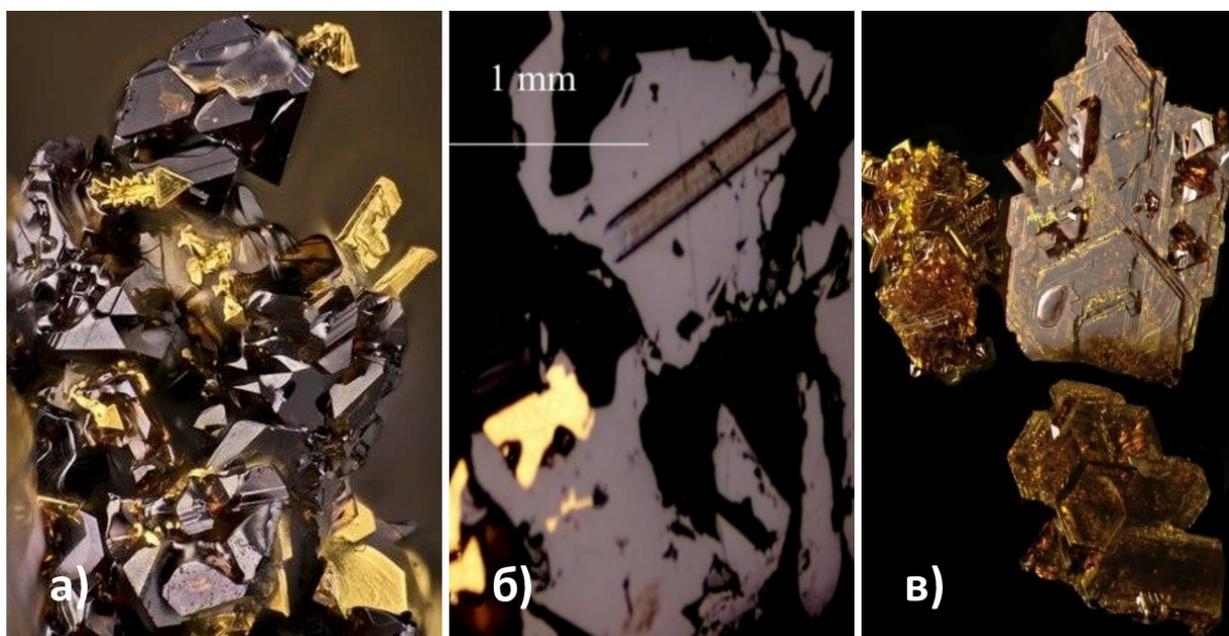


Рис.18. а) Микрофото одного из сростков синтетических кристаллов Fe-сфалерита и дендритов золота (образец №1668). Поле зрения 3×5 мм; б) Тот же образец (серое – сфалерит, ярко-жёлтое – золото), фото в отражённом свете. В правом верхнем углу – след от воздействия лазера New Wave 213, использующегося при ЛА-ИСП-МС анализах; в) Синтетические кристаллы сфалерита (образец №1661) с примесью In и Au. Поле зрения 3 × 4 мм.

Некоторые методы спектроскопии могут использоваться для того, чтобы описывать химическое состояние примесей в минералах. Среди них метод изучения тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения является наиболее информативным (например, Trigub et al., 2017). Однако при его использовании надёжные данные можно получить только для концентраций элементов-примесей в первые сотни г/т, которые для Au крайне редко встречаются в природе. При этом особенности

пробоподготовки на некоторых аналитических линиях требуют, чтобы изучаемое вещество было гомогенно по фазовому и химическому составу (рис.19 и 20). А т. к. природные кристаллы часто неоднородны (например, из-за наличия структур распада или микровключений посторонних фаз); кроме того, их состав может сильно варьировать даже в пределах одного зерна, то было принято решение изучить поведение Au в In-, Fe- и In-Fe-сфалерите, используя синтетические кристаллы и методы рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) в качестве дополнения к «эксклюзивному» методу рентгеновской спектроскопии поглощения (Filimonova et al., 2019). Кроме того, эти методы более доступны.

Таким образом, задача первой части экспериментального раздела – путём изучения зависимости между концентрациями примесных элементов, способных находиться в разном валентном состоянии (Au^{+1} , In^{3+} , $Fe^{2+,3+}$), установить схему изоморфного замещения в сфалерите, и определить диапазон концентраций элементов-примесей, при котором их распределение остаётся гомогенным. В ходе работы была найдена чёткая положительная корреляция между содержанием In и Au в синтезированном сфалерите при их равномерном распределении в кристаллах, что соответствует изоморфному замещению по схеме $Au^{+} + In^{3+} \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$. Примесь Fe также способствует увеличению содержания Au в сфалерите, хотя и в меньшей степени, чем примесь In. Установленная в нём схема гетеровалентного изоморфизма может быть распространена и на другие элементы в степени окисления +1 и +3 (Тонкачев и др., 2019).

4.2 Результаты исследования и дискуссии

4.2.1. Эксперименты с различными элементами-примесями и золотом

Сфалерит без примесей содержит не более 10-15 г/т Au, как в синтетических (Тонкачев и др., 2019), так и в большинстве природных образцов (например, Vikentyev et al., 2004). Первые эксперименты показали, что значительное количество золота может входить в кристаллическую структуру сфалерита, в который одновременно было добавлено большое число элементов-примесей – Fe, In, Mn, Cd, Cu, Se (обр. 1450 и обр. 2033 в табл.4). Спектры ЛА-ИСП-МС обр. 1450 показаны на рис. 19. Распределение всех элементов в этих образцах по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС гомогенное. Данные порошковой рентгеновской дифрактометрии свидетельствуют о том, что по фазовому

составу образец представляют собой чистый сфалерит, хотя и наблюдается некоторое увеличение параметров его решётки. Концентрация Au составляет 0.2-0.3 мас. %.

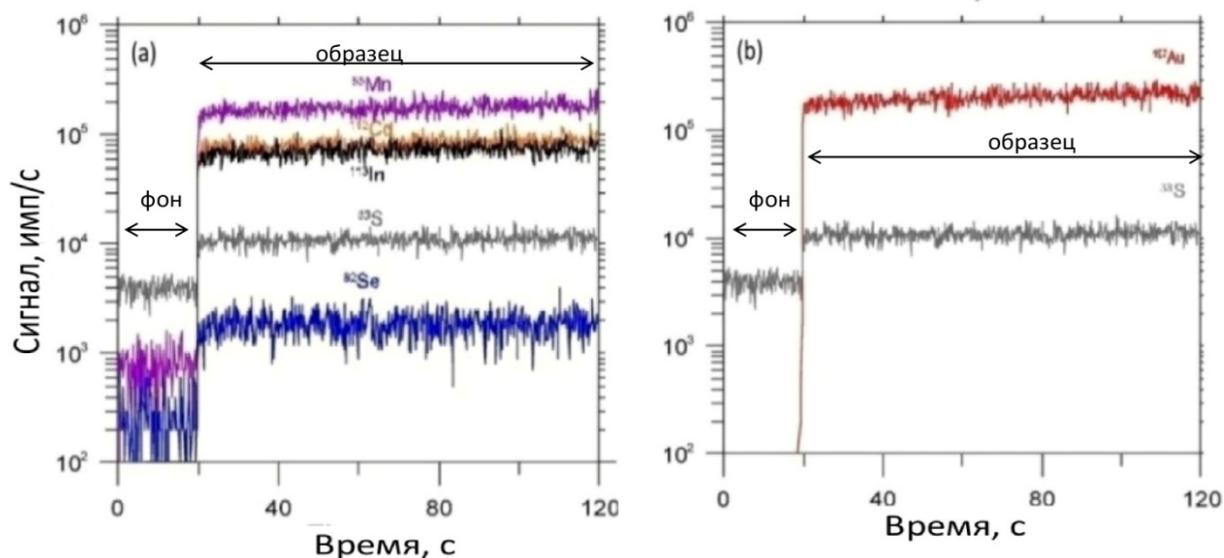


Рис. 19 . Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС, полученный в результате прожига по линии обр. 1450 – сфалерит с примесью Fe, Mn, In, Cd, Se и Au. Показаны следующие изотопы: а) слева - ⁵⁵Mn, ¹¹³In, ¹¹²Cd, ⁸²Se и ³³S; б) справа – ¹⁹⁷Au и ³³S

Чтобы установить влияние каждого из этих элементов-примесей на содержание и характер распределения Au, была выполнена отдельная серия опытов по синтезу сфалерита с Au и индивидуальной примесью. Опыты выполнены методом солевого расплава. Результаты анализа полученных образцов представлены в табл. 5. Были выращены кристаллы сфалерита с примесью: (1) Fe и In, концентрация Au в нём составила 1890 г/т; (2) Fe и Cu, с 77 г/т Au; (3) Fe и Mn с 94 г/т Au; (4) Se, с 14 г/т Au; (5) Fe, без добавления избытка серы, с 132 г/т Au. Таким образом, наличие всех этих примесей способствовало вхождению Au в сфалерит. Установлено, что главной примесью, которая влияет на содержание Au в сфалерите, является In (рис. 21). Этот факт послужил толчком к синтезу нескольких серий In-содержащих сфалеритов. Так как большинство природных сфалеритов обычно содержат Fe, и этот элемент тоже влияет на содержание Au (табл.4, рис. 21), было принято решение синтезировать несколько серий Fe-Au-содержащих кристаллов. Кроме того, была подготовлена серия образцов Fe-In-Au-содержащего сфалерита (Тонкачев и др., 2019).

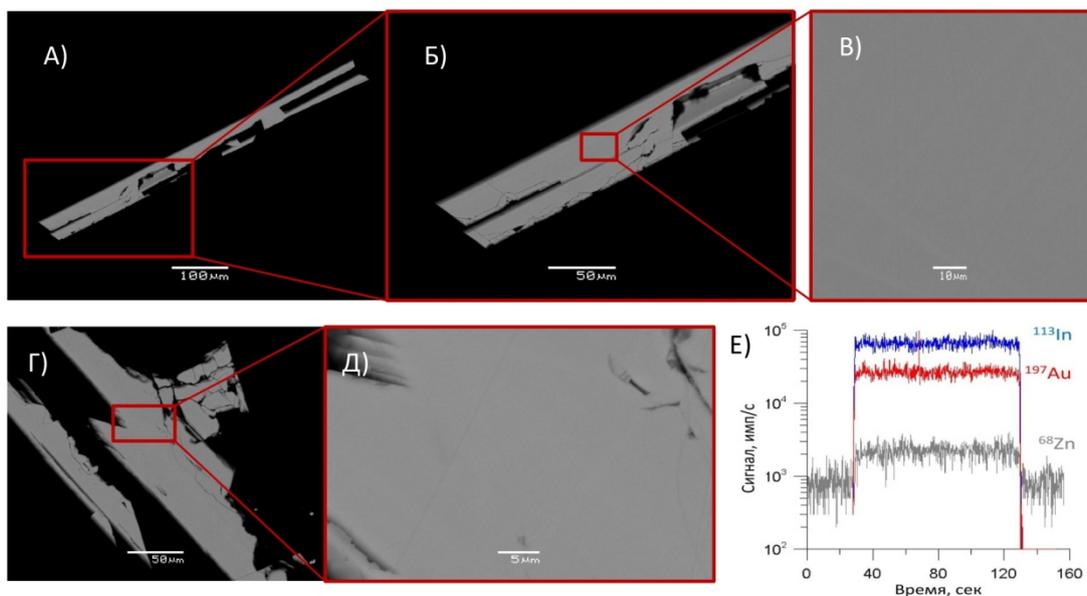


Рис. 20. А-Д – Фотографии в обратно-рассеянных электронах, иллюстрирующие однородность синтезированных кристаллов: А-В – образец 2070; Г-Д – образец 5475. Аналитик М. С. Никольский, ИГЕМ РАН. Е - Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС, полученный в результате прожига по линии образца №5455 с примесью In и Au. Хорошо виден гомогенный характер распределения как макро, так и микрокомпонентов.

Ниже обсуждаются результаты опытов для каждой из этих серий.

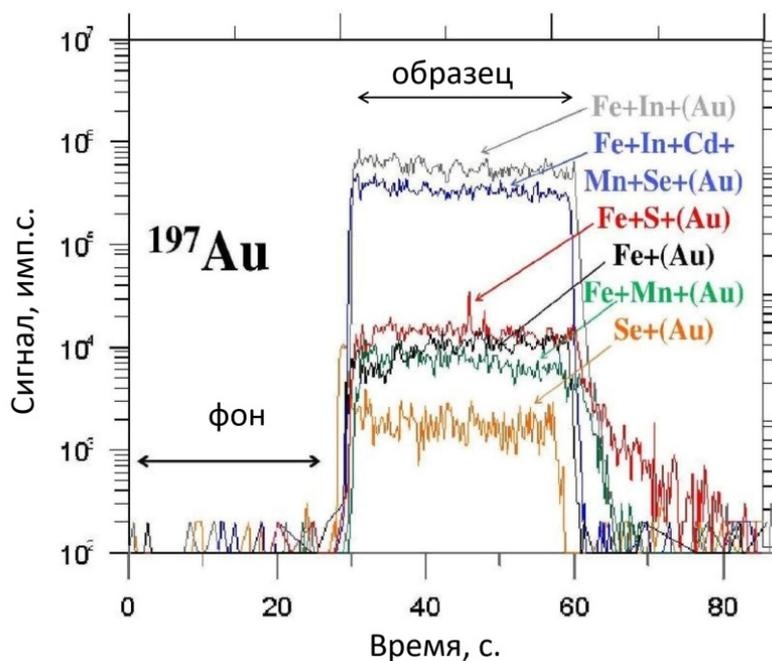


Рис.21. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС, полученный в результате прожига по линии образцов сфалерита с примесью Au и содержащих различные дополнительные элементы-примеси (обр. с № 1660 по 1668). Кристаллы были синтезированы методом солевого расплава (в эвтектической смеси NaCl/KCl), при 850 °С на горячем и 800 °С на холодном конце ампулы.

4.2.2. Эксперименты в системе ZnS с примесью Au, без добавления дополнительных компонентов

Химический анализ чистого сфалерита, выращенного методом газового транспорта с Au, представлен в таблице 7 (образцы 2297-2300 и 4045-4048) и нанесён на рис. 22 (незакрашенные круглые значки). Концентрация Au в чистом ZnS в ~1000 раз меньше, чем в In-содержащих образцах из той же серии экспериментов (рис.22). Результаты подтверждают тот факт, что не более 10 г/т Au может входить в структуру сфалерита – в отсутствие примесей In, Fe и пр. – даже при 800 °С. При любой фугитивности серы в этой системе C_{Au} в сфалерите остаётся на одном и том же низком уровне. Поэтому мы предполагаем, что это значение не зависит от fS_2 в данной системе. Из этого следует важный геологический вывод, что химический состав флюида и (или) вмещающих пород может играть более важную роль при накоплении Au в сфалерите по сравнению с температурой образования месторождений (Тонкачев и др., 2019). Отметим, что подобные концентрации Au примерно совпадают с теми, которые отмечаются в природных образцах (до 10-20 г/т, Vikentyev et al., 2004; Cook et al., 2009; Maslennikov et al., 2009; Викентьев, 2015 и др.).

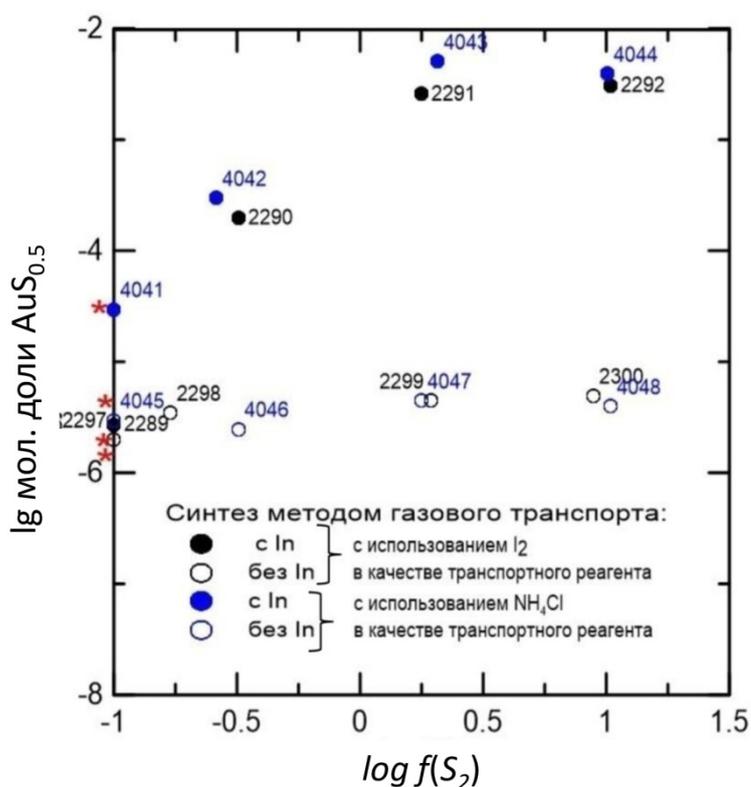


Рис 22. Химический состав синтезированных в системе ZnS-In-Au образцов сфалерита с индием или без него в координатах мол. долей AuS_{0.5} в зависимости от фугитивности серы (в барах). Красными звёздочками показаны образцы, фугитивность которых показана условно, как минимальная в данной системе.

4.2.3 Эксперименты в системе ZnS-In₂S₃ с примесью Au

Максимальный перенос вещества наблюдался в случае синтеза в солевом расплаве. Размер и количество, выращенных за определённое время, кристаллов при использовании во время синтеза I₂ в качестве транспортного реагента значительно больше, чем при использовании NH₄Cl. Размер и общее количество выращенных кристаллов минимален в случае синтеза методом газового транспорта с добавлением избытка серы и максимален в случае синтеза без него. Морфология и цвет получившихся кристаллов немного варьировали. Чистый сфалерит – бесцветный. Цвет In-сфалерита меняется от светло-зелёного и желтоватого до жёлтого и оранжево-жёлтого при высоком содержании In. Форма кристаллов (рис. 23) изменяется от более или менее изометричной до таблитчатой, вслед за увеличением содержания In, однако, по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии, структура минерала остаётся сфалеритовой.

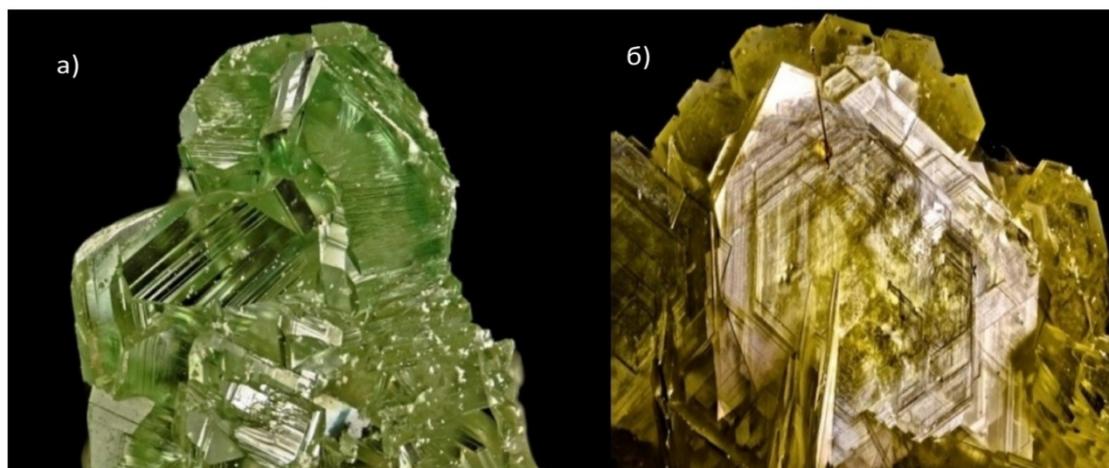


Рис.23. Микрофото сростков кристаллов, синтезированных методом газового транспорта: а) светло-зеленые изометричные кристаллы синтетического сфалерита (обр. 2027); б) светло-жёлтые пластинчатые кристаллы сфалерита (обр. 2031) с большим содержанием In. Поле зрения 3×4 мм. Фото Т. В. Пашко.

Химический состав In-содержащих сфалеритов представлен в табл. 6. Прежде всего, следует отметить, что химический состав получившихся кристаллов (рис. 23 и 27) не соответствует химическому составу исходной шихты (рис. 24).

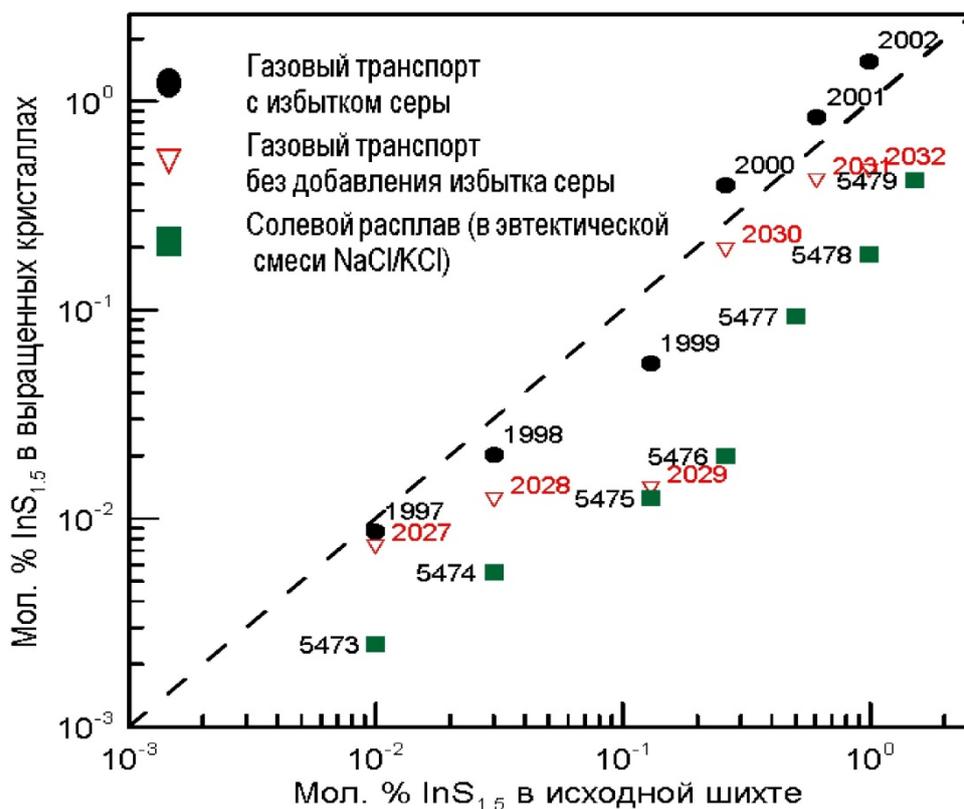


Рис.24. Химический состав (в мол. % $InS_{1.5}$) исходной шихты и получившихся кристаллов In -сфалерита по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС. Числа – номера синтезированных образцов из табл. 5. Кристаллы синтезированы при 850°C на горячем и 800-750 °C на холодном конце ампулы. Пунктиром показана линия соответствия реального и теоретического (ожидаемого, исходя из состава шихты) состава кристаллов.

Этот факт можно объяснить трудностями в переносе In в ампуле в присутствии Zn , поэтому в большинстве случаев C_{In} в получившихся кристаллах ниже, чем в исходной смеси. Была получена серия кристаллов в диапазоне составов от 0 до 2.28 мас. % In и от 0.0005 до 1.02 мас. % Au (обр. 1997-2002, 2027-2032 и 5473-5479).

При превышении предела растворимости In в ZnS (~2 мас.% при 800°C, Larre, 1962) образовывалась фаза состава $ZnIn_2S_4$. Она встречалась в виде срастаний (рис. 25) или в виде индивидуальных зёрен. Концентрация Au в ней не превышала 20 г/т (Тонкачев и др., 2019).

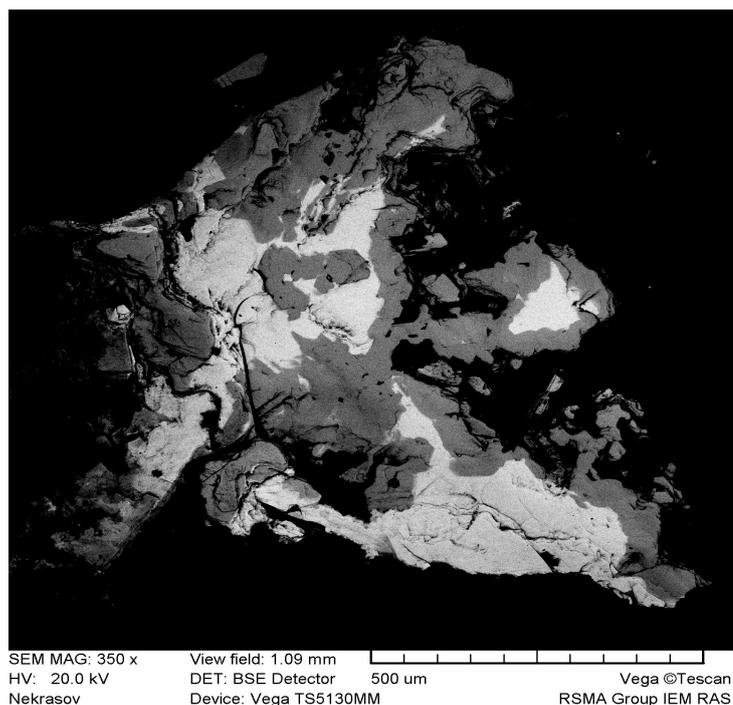


Рис.25. Срастание In сфалерита (тёмно-серый) и фазы состава $ZnIn_2S_4$ (светло-серая). Фото в обратно-рассеянных электронах. Оператор А. Н. Некрасов, ИЭМ РАН.

Анализ химического состава выращенных кристаллов подтверждает тот факт, что при увеличении концентрации In в образцах увеличивается и содержание Au (рис. 26). Прерывистая линия соответствует эквивалентному количеству атомов In и Au (тангенс угла её наклона равен 1). Тангенс угла наклона линии, проведённой через закрашенные символы (синтезированные при высокой фугитивности серы образцы), близок к 1. Установленное нами близкое к 1 отношение атомных количеств Au/In отвечает образованию изоморфного раствора с участием Au и In. Мы предлагаем механизм замещения для Au, аналогичный хорошо известному для других металлов подгруппы меди (Johan, 1988; Murakami, 2013): $Au^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$. Таким образом, In-содержащий сфалерит, или, возможно, содержащий любой элемент в степени окисления 3+, может накапливать не только Cu или Ag, но также и Au. Вероятно, такая схема замещения справедлива и для других одновалентных элементов (Тонкачев и др., 2019).

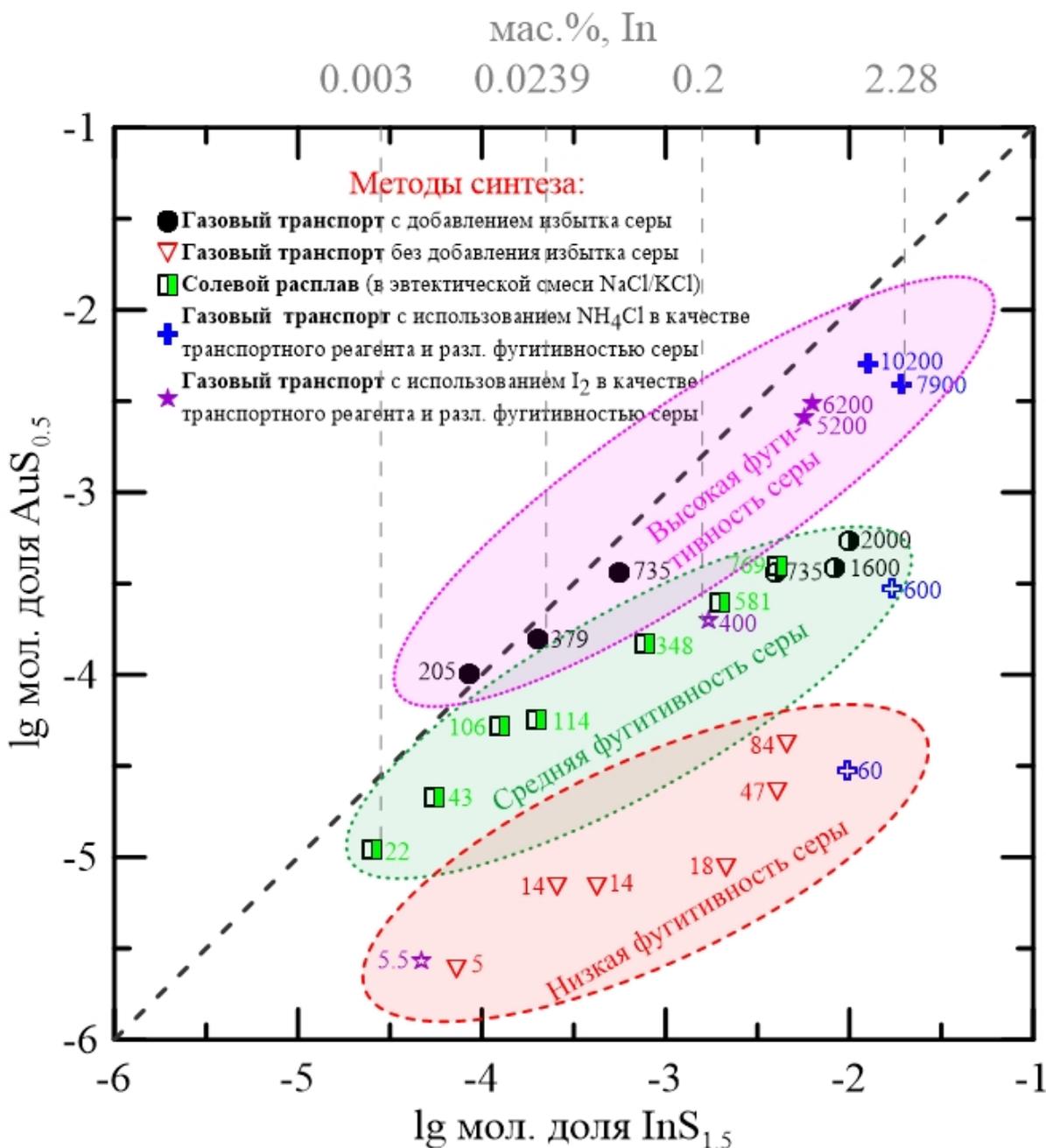


Рис.26. Химический состав синтезированных в системе ZnS-In-Au образцов сфалерита в координатах мол. долей $AuS_{0.5}$ и $InS_{1.5}$. Полностью залитыми символами показаны образцы, синтезированные при высокой фугитивности серы, частично залитыми – при средней, а незакрашенными символами – при низкой. Цифры рядом с каждым из символов показывают содержание золота в синтетических кристаллах сфалерита в г/т. Кристаллы были синтезированы при 850 °С на горячем и 800-750 °С на холодном конце ампулы.

Химический состав кристаллов (рис.26), выращенных методом газового транспорта при различной фугитивности серы, представлен в табл. 6 и на рис. 22. Фугитивность серы fS_2 рассчитывалась, основываясь на уравнении состояния идеального газа $PV_m=RT$, где P - давление, V_m - молярный объём газа, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура в К. Значение её для сфалерита, синтезированного без

добавления дополнительной серы, является приблизительным, т. к. пирротин отсутствовал среди продуктов синтеза. Однако наши результаты показывают, что увеличение фугитивности серы в экспериментах приводит к увеличению содержания золота вплоть до 1.02 мас. % (обр. 4043 в табл. 7). Рост растворимости Au в сфалерите, параллельный увеличению fS_2 , подтверждает, что образуется твёрдый раствор. Поскольку в сфалерите Au химически связано с S, находясь в тетраэдрическом окружении атомов S (Filimonova et al., 2019), рост фугитивности (летучести) серы в системе приводит к увеличению растворимости Au в сфалерите (Тонкачев и др., 2019).

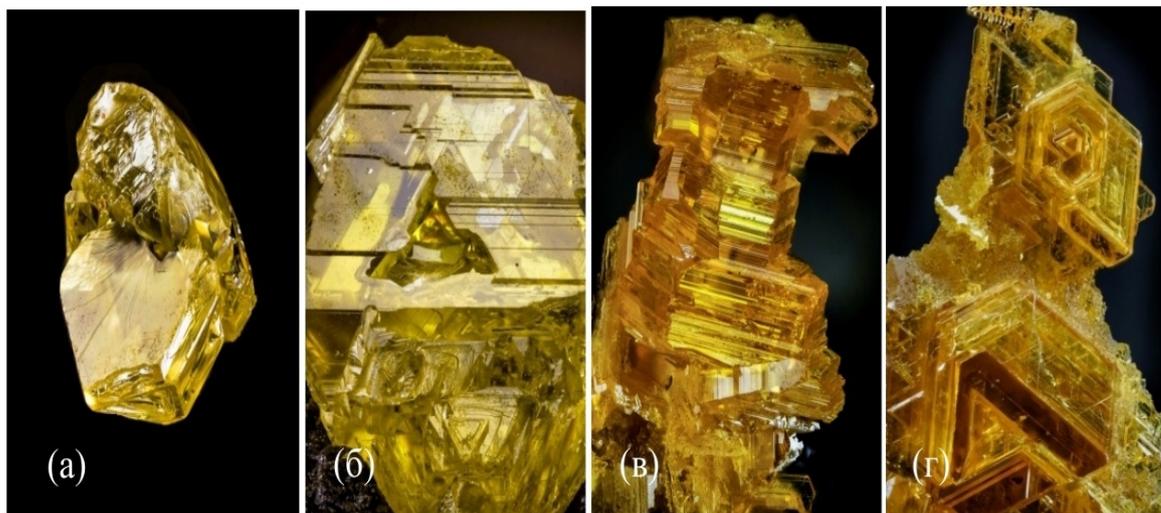


Рис.27 Микрофото синтетических кристаллов сфалерита с примесью In и Au, синтезированных при различной фугитивности серы: а) обр. 2289, б) обр. 2290; в) обр. 2291; г) обр. 2292. Поле зрения 3×7 мм. Фото Т. В. Пашко.

Таблица 5. Состав синтетических кристаллов сфалерита с различными микропримесями

№ обр.	FeS, мол. %	PCMA, мас. % ($\pm 2\sigma$)										Формула	ЛА-ИСП-МС	
		Zn	S	Fe	Mn	Cd	Se	In	Au	Cu	Сумма		Au, мас. % ($\pm 2\sigma$)	
Метод газового транспорта с использованием I ₂ в качестве транспортного реагента, при 850°C на горячем и 800°C на холодном конце ампулы														
1440	2.58	64.74 (1.06)	33.81 (0.59)	1.49 (0.82)	*					***		100.04	Zn _{0.96} Fe _{0.03} S _{1.01}	0.0236 (0.0034)
1450	2.80	63.95 (0.51)	33.73 (0.32)	1.62 (0.13)	0.24 (0.05)	0.48 (0.11)	0.13 (0.07)	0.32 (0.03)	0.30 (0.05)			100.77	Zn _{0.95} Fe _{0.03} S	0.2891 (0.0461)
Метод солевого расплава (в эвтектической смеси LiCl/RbCl при температуре 470°C на горячем и 340°C на холодном конце ампулы)														
1689	4.12	64.80 (1.13)	33.14 (0.65)	2.38 (0.14)					-			100.32	Zn _{0.96} Fe _{0.04} S	0.0005 (0.0001)
Метод солевого расплава (в эвтектической смеси NaCl/KCl), при 850 °C на горячем и 800°C на холодном конце ампулы														
2033	4.02	63.56 (1.24)	32.57 (0.35)	2.30 (0.73)	0.50 (0.02)	0.50 (0.02)	0.27 (0.07)	0.14 (0.02)	0.25 (0.05)			100.09	Zn _{0.95} Fe _{0.04} Mn _{0.01} S _{0.99}	0.2382 (0.0046)
1660	3.70	64.15 (0.50)	33.72 (0.11)	2.15 (0.07)	0.12 (0.02)	0.50 (0.04)	0.25 (0.03)	0.17 (0.02)	0.20 (0.01)			101.26	Zn _{0.94} Fe _{0.04} S _{1.01}	0.1892 (0.0112)
1661	3.24	65.08 (0.43)	33.82 (0.49)	1.89 (0.06)	-			0.22 (0.03)	0.20 (0.01)			101.21	Zn _{0.95} Fe _{0.03} S _{1.01}	0.2092 (0.0082)
1662	1.67	64.77 (1.61)	33.37 (0.85)	0.96 (0.01)						0.56 (0.25)		99.66	Zn _{0.96} Fe _{0.02} Cu _{0.02} S _{1.01}	0.0077 (0.0046)
1663	4.20	64.17 (0.89)	33.51 (0.39)	2.44 (0.08)	0.50 (0.10)							100.62	Zn _{0.94} Fe _{0.04} S _{1.01}	0.0094 (0.0012)
1665***	4.33	63.29 (1.45)	33.33 (0.71)	2.48 (0.22)								99.10	Zn _{0.94} Fe _{0.04} S _{1.01}	0.0096 (0.0046)
1666		67.09 (0.64)	33.19 (0.23)				0.94 (0.06)					101.22	Zn _{0.99} SSe _{0.01}	0.0014 (0.0007)
1668	4.59	63.93	33.88	2.67								100.48	Zn _{0.94} Fe _{0.05} S _{1.01}	0.0132

		(1.06)	(0.24)	(0.10)								(0.0010)
--	--	--------	--------	--------	--	--	--	--	--	--	--	----------

* Пустые ячейки в этой и всех остальных таблицах означает, что данный элемент не был добавлен в систему.

** Данный символ в этой и остальных таблицах означает, что концентрация этого элемента находится ниже предела обнаружения метода

*** Синтез выполнен с добавлением небольшого количества дополнительной серы в ампулу. Во всех остальных случаях избыток серы не добавляли.

Таблица 6. Состав синтетических кристаллов сфалерита с примесью In и Au и исходной шихты

№ обр.	InS _{1.5} в составе исходной шихты*, мол.%	Компоненты в составе кристаллов, мол.%				PCMA, мас.% ±(2σ)					ЛА-ИСП-МС, мас. % ±(2σ)	
		InS _{1.5} (PCMA)	InS _{1.5} (ЛА-ИСП-МС)	AuS _{0.5} ** (PCMA)	AuS _{0.5} ** (ЛА-ИСП-МС)	Zn	S	In	Au	Сумма	In	Au
Метод газового транспорта с использованием NH ₄ Cl в качестве транспортного реагента при 850 °С на горячем конце и 800 °С на холодном конце ампулы; синтез проводился в течение 25 дней; несколько мг дополнительной серы было добавлено в ампулу перед запаиванием												
1996	0	-		-	0.0040	66.24 (0.71)	33.24 (0.17)		-	99.48		0.0083 (0.0054)
1997	0.01	-	0.0086	-	0.0101	66.45 (0.78)	33.72 (0.15)	-	-	100.17	0.0101 (0.0034)	0.0205 (0.0036)
1998	0.03	-	0.0203	-	0.0158	66.78 (0.89)	33.70 (0.15)	-	-	100.48	0.0239 (0.0050)	0.0379 (0.0099)
1999	0.13	-	0.0554	0.03	0.0364	66.14 (1.01)	33.51 (0.19)	-	0.06 (0.02)	99.71	0.0652 (0.0109)	0.0735 (0.0107)
2000	0.26	0.41	0.3965	0.04	0.0364	65.05 (0.88)	33.60 (0.20)	0.47 (0.09)	0.07 (0.01)	99.19	0.4550 (0.0250)	0.0735 (0.0107)
2001	0.61	0.84	0.8443	0.08	0.0386	65.81 (0.44)	33.29 (0.75)	0.94 (0.09)	0.15 (0.03)	100.09	0.9850 (0.0280)	0.1550 (0.0087)
2002	0.99	1.54	1.5653	0.01	0.0544	64.05 (0.50)	33.39 (0.23)	1.75 (0.04)	0.20 (0.02)	99.39	1.7910 (0.0090)	0.2130 (0.0153)
Метод газового транспорта с использованием NH ₄ Cl в качестве транспортного реагента при 850 °С на горячем конце ампулы в течение 25 дней; синтез выполнен без добавления дополнительной серы в систему												
2026	0				0.0002	67.20	33.27		-	100.47		0.0003

						(0.85)	(0.90)					(0.0001)
2027	0.01	-	0.0073	-	0.0003	67.25 (0.42)	33.21 (0.28)	-	-	100.46	0.0086 (0.0005)	0.0005 (0.0003)
2028	0.03	0.03	0.0123	-	0.0007	67.32 (0.12)	33.42 (0.17)	0.03 (0.01)	-	100.77	0.0145 (0.0015)	0.0014 (0.0001)
2029	0.13	0.04	0.0140	-	0.0007	66.87 (0.27)	33.19 (0.48)	0.05 (0.02)	-	100.11	0.0165 (0.0010)	0.0014 (0.0002)
2030	0.26	0.21	0.1959	-	0.0009	66.72 (0.54)	33.19 (0.51)	0.25 (0.05)	-	100.16	0.23 (0.02)	0.0018 (0.0002)
2031	0.61	0.41	0.4170	-	0.0009	66.62 (0.60)	33.06 (0.47)	0.48 (0.04)	-	100.16	0.49 (0.03)	0.0047 (0.0005)
2032	0.99	0.47	0.4650	-	0.0042	65.81 (0.68)	32.29 (0.14)	0.54 (0.01)	-	98.64	0.54 (0.02)	0.0084 (0.0010)
Метод солевого расплава (в эвтектической смеси NaCl/KCl), при температуре 850 °С на горячем и 800 °С на холодном концах ампулы, в течение 18 дней												
5473	0.01	-	0.0025	-	0.0011	66.98 (0.23)	33.20 (0.34)	-	-	100.18	0.0030 (0.0002)	0.0022 (0.0001)
5474	0.03	-	0.0055	-	0.0021	67.01 (0.74)	33.13 (0.40)	-	-	100.14	0.0065 (0.0015)	0.0043 (0.0004)
5475	0.13	0.02	0.0125	-	0.0053	66.45 (0.99)	33.60 (0.30)	0.02 (0.01)	-	100.07	0.0147 (0.0005)	0.0106 (0.0010)
5476	0.26	0.02	0.0198	-	0.0056	66.43 (0.43)	32.96 (0.23)	0.02 (0.01)	-	99.41	0.0233 (0.0023)	0.0114 (0.0013)
5477	0.50	0.08	0.0929	0.02	0.0172	65.84 (1.26)	33.69 (0.69)	0.09 (0.02)	0.03 (0.02)	99.65	0.1094 (0.0334)	0.0348 (0.0034)
5478	0.99	0.20	0.1842	0.03	0.0288	65.80 (1.00)	33.43 (0.76)	0.23 (0.02)	0.05 (0.01)	99.51	0.2167 (0.0174)	0.0581 (0.0077)
5479	1.51	0.41	0.4182	0.04	0.0382	67.01 (0.74)	32.98 (0.33)	0.48 (0.05)	0.08 (0.03)	100.55	0.4910 (0.0598)	0.0769 (0.0035)

*Теоретический состав (здесь и в табл. 7,8 и 9) означает долю компонента в мол. % в составе исходной шихты.

Таблица 7. Состав исходной шихты и кристаллов сфалерита с примесью In и Au, синтезированных при различной фугитивности серы

№ образца	In в сост. шихты, мол.% InS _{1.5}	In реальн. мол.% InS _{1.5} (PCMA или ЛА-ИСП-МС)	PCMA, мас.% ($\pm 2\sigma$)					ЛА-ИСП-МС, мас.% ($\pm 2\sigma$)		S ₂ бар
			Zn	S	In	Au	Сумма	In	Au	
Метод газового транспорта с использованием I ₂ в качестве транспортного реагента при 850 °С на горячем и 775 °С на холодном конце ампулы, в течение 30 дней										
2289	0.95	0.0055	66.07 (0.66)	32.82 (0.30)	-	-	98.89	0.0064 (0.0014)	0.0006 (0.0001)	0.1*
2290	0.95	0.17	65.70 (0.47)	32.79 (0.35)	0.20 (0.06)	0.04 (0.02)	98.73	0.1913 (0.0113)	0.03314 (0.0112)	0.23
2291	0.95	0.58	64.83 (0.54)	32.52 (0.34)	0.67 (0.03)	0.52 (0.03)	98.54	0.6914 (0.0212)	0.5142 (0.0224)	2.26
2292	0.95	0.65	64.39 (0.89)	32.57 (0.20)	0.74 (0.05)	0.62 (0.07)	98.32	0.7012 (0.0201)	0.6033 (0.0511)	8.72
2297	0	-	65.79 (0.68)	32.87 (0.24)	-	-	98.66	-	0.0004 (0.0001)	0.1*
2298	0	-	66.19 (0.54)	32.82 (0.29)	-	-	99.01	-	0.0007 (0.0002)	0.17
2299	0	-	66.13 (0.48)	32.64 (0.24)	-	-	98.77	-	0.0009 (0.0001)	1.94
2300	0	-	66.19 (0.45)	32.70 (0.63)	-	-	98.89	-	0.0010 (0.0002)	8.83
Метод газового транспорта с использованием NH ₄ Cl в качестве транспортного реагента при 850°С на горячем конце ампулы, в течение 30 дней										
4041	0.97	0.99	64.60 (0.21)	33.47 (0.16)	1.14 (0.08)	-	99.21	1.11 (0.02)	0.0061 (0.0011)	0.1*
4042	0.97	1.75	64.04 (0.77)	33.57 (0.43)	2.00 (0.16)	0.06 (0.03)	99.67	2.02 (0.05)	0.0513 (0.0223)	0.26
4043	0.97	1.30	63.69 (0.96)	33.54 (0.49)	1.48 (0.10)	1.02 (0.05)	99.73	1.48 (0.03)	1.0113 (0.0414)	2.06
4044	0.97	2.02	62.77 (0.56)	33.47 (0.29)	2.28 (0.11)	0.79 (0.05)	99.31	2.27 (0.03)	0.7712 (0.0312)	10.1
4045	0	-	66.29 (0.42)	32.85 (0.52)	-	-	99.14	-	0.0006 (0.0001)	0.1*
4046	0	-	66.18 (0.74)	32.99 (0.31)	-	-	99.17	-	0.0005 (0.0001)	0.32
4047	0	-	66.18 (0.55)	33.02 (0.43)	-	-	99.20	-	0.0009 (0.0002)	1.77
4048	0	-	66.08 (0.54)	33.14 (0.62)	-	-	99.22	-	0.0008 (0.0001)	10.4

Примечание: * Значение условное, данное число выбрано лишь для того, чтобы попадать на графике (рис. 22) на ось ординат, для его наглядности

4.2.4 Эксперименты в системе ZnS-FeS с примесью Au

Железосодержащий сфалерит с концентрациями от 1.49 до 23.95 мас. % Fe и от 0.0015 до 0.07 мас. % Au был синтезирован методом газового транспорта и в солевом расплаве: его химический состав представлен в табл. 8 и 9 и на рис. 28 и 29. При этом, состав шихты и получившихся кристаллов отличается друг от друга, однако не так сильно, как в системе с In (рис. 28).

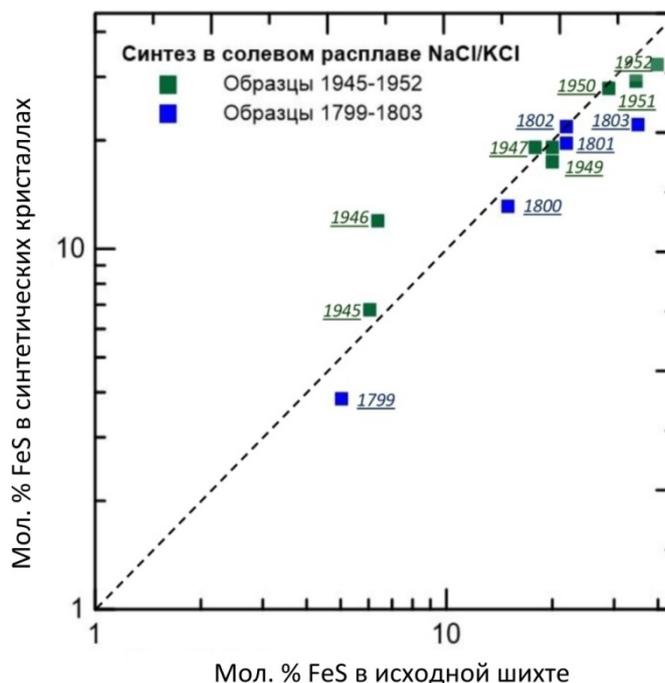


Рис.28. Химический состав (в мол.% FeS) исходной шихты и получившихся кристаллов Fe-сфалерита по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС. Подчёркнутые числа – номера синтезированных образцов из табл. №8 и 9. Кристаллы синтезированы при 850°C на горячем и 800-750°C на холодном конце ампулы. Пунктиром показана линия соответствия реального и теоретического (ожидаемого, исходя из состава шихты) состава кристаллов.

В общем и целом, вывод, полученный для этой системы (о параллельном росте концентраций Au и Fe в сфалерите), напоминает таковой для системы ZnS-In₂S₃, хотя достигнутая максимальная концентрация Au в Fe-сфалерите оказалась значительно ниже. Современными исследованиями установлено, что часть железа в сфалерите находится в трёхвалентной форме (Осадчий, 2016). Мы полагаем, что именно существование заметной части железа в степени окисления +3 помогает накапливать золото в Fe-сфалерите в большем количестве, чем это наблюдается в случае сфалерита с примесными элементами, для которых трёхвалентное состояние нехарактерно (например, Se, Cd). Однако, Таусон с коллегами (Таусон и др., 1996) показали, что вхождению Au благоприятствует повышение

степени металличности химических связей, а она возрастает при вхождении Se и Cd в ZnS. Правда, эффект незначительный, существенный только при полном замещении (ZnSe, CdS). Отметим, что при добавлении более 40 мол. % FeS в ампуле образуется смесь сфалерита и пирротина. При этом концентрация Au в пирротине из пирротин-сфалеритовой ассоциации (обр. 1953) на порядок ниже (17 г/т), чем в сосуществующем Fe-сфалерите (230 г/т). Как и в случае синтеза с добавлением серы в системе ZnS-In₂S₃, добавление избыточного количества серы при синтезе Fe-сфалерита приводит к увеличению содержания Au (залитые символы на рис. 29). Таким образом, Fe-содержащий сфалерит может накапливать больше Au по сравнению с чистым или Cd-, или Se-содержащим сфалеритом из-за образования твёрдого раствора по схеме: $Au^+ + Fe^{3+} \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$ (Таусон и др., 1996).

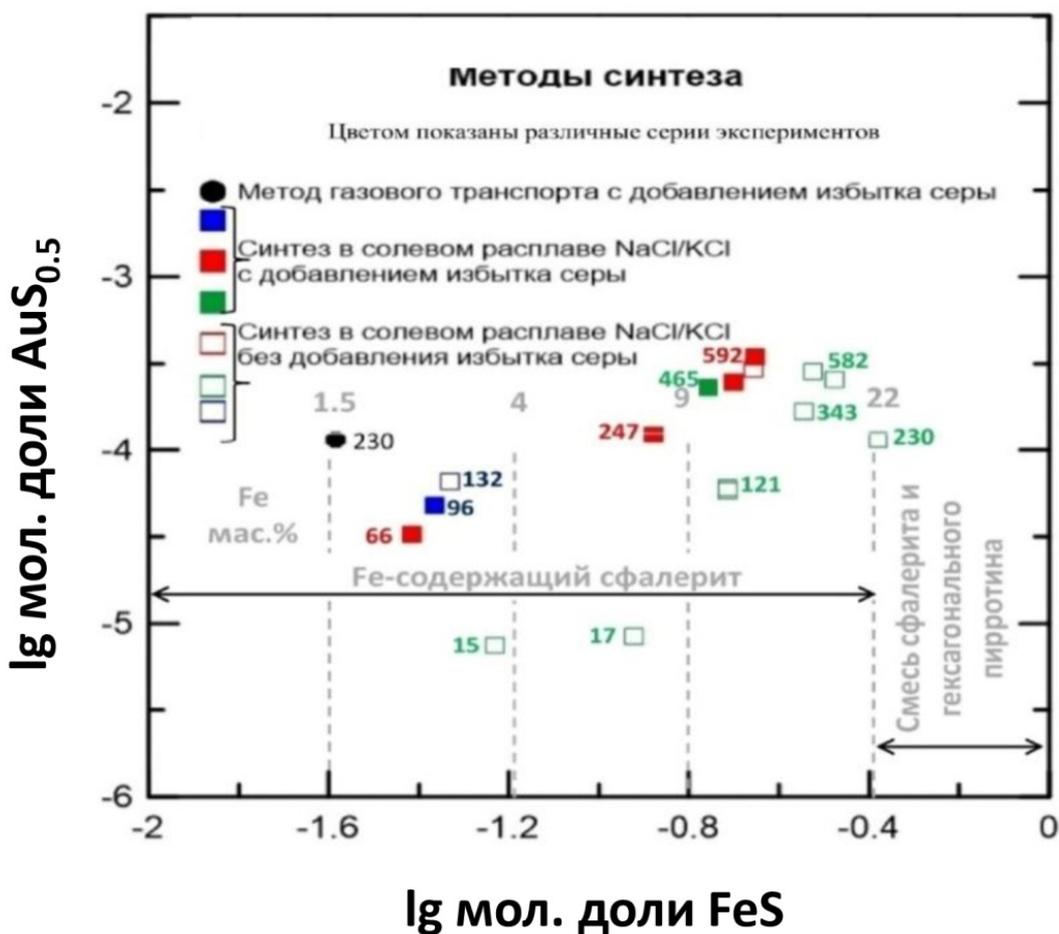


Рис.29. Зависимость содержания Au от содержания Fe в синтетических кристаллах сфалерита (в мол. долях AuS_{0.5} и FeS). Закрашенные символы характеризуют образцы, полученные при добавлении избытка серы в систему, незакрашенные – без добавления дополнительной серы. Серые пунктирные линии и соответствующие цифры показывают концентрацию Fe в мас.%

Таблица 8. Состав исходной шихты и кристаллов сфалерита с примесью Fe и Au, синтезированных в солевом расплаве NaCl/KCl при 850→800 °С в течение 28 дней

№ обр.	FeS, теор. состав*, мол. %	FeS, реальн. состав, мол. %	PCMA, мас. % ($\pm 2\sigma$)					Формула	ЛА-ИСП-МС, мас. % ($\pm 2\sigma$)
			Zn	Fe	S	Au	Сумма		
1945	6.06	6.77	62.02 (0.71)	3.87 (0.34)	33.05 (1.06)	-	98.94	Zn _{0.93} Fe _{0.07} S _{1.01}	0.0015 (0.0002)
1946	6.37	11.93	59.28 (0.93)	6.85 (0.62)	32.90 (0.36)	-	99.03	Zn _{0.88} Fe _{0.12} S	0.0017 (0.0003)
1947	17.86	19.15	54.82 (0.78)	11.08 (0.63)	33.19 (0.43)	-	99.09	Zn _{0.81} Fe _{0.19} S	0.0121 (0.0010)
1948	20.01	19.08	54.94 (1.03)	11.05 (0.72)	33.22 (0.51)	-	99.21	Zn _{0.81} Fe _{0.19} S	0.0117 (0.0010)
1949**	20.01	17.40	55.82 (0.34)	10.10 (0.04)	33.48 (0.41)	0.05 (0.02)	99.45	Zn _{0.82} Fe _{0.17} S	0.0465 (0.0210)
1950	28.99	27.78	49.43 (1.30)	16.30 (0.90)	33.77 (0.50)	-	99.50	Zn _{0.72} Fe _{0.28} S	0.0343 (0.0120)
1951	34.52	29.20	48.56 (0.74)	17.14 (0.55)	33.74 (0.44)	0.06 (0.01)	99.50	Zn _{0.71} Fe _{0.29} S	0.0582 (0.0180)
1952	39.85	32.42	46.52 (0.31)	19.09 (0.38)	33.83 (0.58)	0.06 (0.02)	99.50	Zn _{0.68} Fe _{0.32} S	0.0521 (0.0022)
1953		40.54	41.16 (0.34)	23.95 (0.53)	33.90 (0.26)	-	99.01	Zn _{0.59} Fe _{0.41} S	0.0230 (0.0009)
1953***				62.46 (1.08)	38.14 (0.58)		100.60	-	0.0017 (0.0002)

Примечания:

*В исходной шихте.

**В ампулу дополнительно было добавлено несколько мг серы.

*** Состав сосуществующего со сфалеритом пирротина.

Таблица 9. Состав исходной шихты и кристаллов сфалерита, синтезированных методом солевого расплава (в эвтектической смеси NaCl/KCl) при температуре 850→750°С в течение 28 дней с добавлением избытка серы

№ обр.	FeS, теор. состав*, мол. %	FeS, реальн. состав, мол. %	PCMA, мас. % ($\pm 2\sigma$)					ЛА-ИСП-МС, Au мас. % ($\pm 2\sigma$)
			Zn	Fe	S	Au	Сумма	
1799	5.03	3.84	64.47 (0.73)	2.20 (0.27)	32.92 (1.01)	-	99.59	0.0066 (0.0008)
1800	14.98	13.10	58.65 (0.98)	7.56 (0.55)	33.18 (0.26)	-	99.39	0.0247 (0.0032)
1801	22.01	19.67	54.49 (0.66)	11.40 (0.50)	33.27 (0.63)	0.05 (0.01)	99.21	0.0429 (0.067)
1802**	22.01	21.75	53.20 (0.58)	12.64 (0.79)	33.37 (0.59)	0.06 (0.01)	99.27	0.0579 (0.029)
1803	35.03	22.05	52.96 (0.41)	12.78 (0.09)	33.22 (0.59)	0.07 (0.02)	99.03	0.0592 (0.031)

Примечание:

*В исходной шихте;

**В ампулу не было добавлено дополнительной серы, но было добавлено Fe.

4.2.5 Эксперименты в системе ZnS-In₂S₃-FeS с примесью Au

Кристаллы данной системы выращивались как методом газового транспорта, так и в солевом расплаве. При этом общее количество кристаллов, выращенных методом газового транспорта, оказалось значительно меньшим. Химический состав получившихся образцов показан в табл. 10. Концентрация Fe меняется от 1.71 до 9.89 мас.%; In от 0.34 до 2.31 мас. %, а Au от 0.16 до 0.57 мас. % (Тонкачев и др., 2019).

Таблица 10. Состав синтетических кристаллов сфалерита с примесью In, Fe и Au

№ обр.	РСМА, мас.% ($\pm 2\sigma$)						ЛА-ИСП-МС, мас.% ($\pm 2\sigma$)		
	Zn	S	Fe	In	Au	Сумма	Fe	In	Au
Метод синтеза в солевом расплаве (использовалась эвтектическая смесь NaCl/KCl) при температуре 850°C на горячем конце ампулы, рост происходил в течение 30 дней									
2063	63.89 (0.71)	33.06 (0.54)	1.71 (0.21)	0.34 (0.06)	0.29 (0.03)	99.29	1.6827 (0.0052)	0.3214 (0.0011)	0.2816 (0.0015)
2064	63.09 (0.74)	33.28 (0.81)	2.85 (0.25)	0.35 (0.05)	0.23 (0.02)	99.80	2.8123 (0.0041)	0.3357 (0.0015)	0.2345 (0.0012)
2065	61.23 (0.63)	33.31 (0.62)	4.13 (0.20)	0.66 (0.08)	0.33 (0.03)	99.66	4.1474 (0.0041)	0.6475 (0.0021)	0.3194 (0.0011)
2066	58.91 (0.66)	33.40 (0.64)	6.28 (0.25)	0.59 (0.07)	0.47 (0.03)	99.65	6.3082 (0.0070)	0.5725 (0.0021)	0.4629 (0.0033)
2067	58.44 (0.64)	32.82 (0.59)	6.55 (0.22)	0.58 (0.07)	0.45 (0.03)	98.84	6.5117 (0.0072)	0.5528 (0.0011)	0.4484 (0.0023)
2068	56.16 (0.65)	32.99 (0.60)	9.22 (0.23)	0.56 (0.09)	0.51 (0.04)	99.44	9.1219 (0.0062)	0.5329 (0.0021)	0.4892 (0.0023)
2069	55.41 (0.70)	32.96 (0.55)	9.03 (0.21)	0.68 (0.04)	0.56 (0.04)	98.64	9.0113 (0.0051)	0.6622 (0.0015)	0.5392 (0.0021)
2070	54.97 (0.89)	33.16 (0.61)	9.89 (0.22)	0.55 (0.04)	0.57 (0.04)	99.14	9.8721 (0.0062)	0.5429 (0.0025)	0.5517 (0.0021)
Метод газового транспорта с использованием I ₂ в качестве транспортного реагента при 850°C на горячем конце ампулы, рост происходил в течение 28 дней									
3842	58.44 (0.71)	32.90 (0.62)	5.99 (0.22)	2.14 (0.04)	0.23 (0.04)	99.70	6.0112 (0.0083)	2.1123 (0.0021)	0.2435 (0.0012)
3844	63.74 (0.58)	32.80 (0.59)	1.70 (0.21)	1.97 (0.06)	0.09 (0.02)	100.30	1.6823 (0.0061)	1.9623 (0.0032)	0.0845 (0.0012)
3846	60.70 (0.73)	32.88 (0.58)	4.06 (0.23)	2.09 (0.09)	0.16 (0.03)	99.89	4.0411 (0.0052)	2.0711 (0.0025)	0.1516 (0.0031)
3847	59.67 (0.71)	32.93 (0.71)	4.95 (0.22)	2.31 (0.07)	0.23 (0.03)	100.09	7.2912 (0.0052)	1.8223 (0.0025)	0.2221 (0.0011)
3850	57.62 (0.72)	33.05 (0.61)	7.31 (0.21)	1.83 (0.08)	0.24 (0.04)	100.05	7.2919 (0.0051)	1.8222 (0.0025)	0.2232 (0.0012)

4.2.6 Система ZnS-In₂S₃ с примесью Au. Серия с образцами с доменами вюртцитовой структуры

Одна серия кристаллов сфалерита, выращенных в эвтектическом расплаве смеси солей NaCl/KCl при чуть меньшей, чем остальные серии температуре на холодном конце ампулы (695°C), по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии представляет собой либо чистый сфалерит, либо вюртцитовые домены в кристаллах сфалерита. Химический состав данных кристаллов представлен в табл. 11. Распределение элементов-примесей в них не такое гомогенное, как в чистом сфалерите, а концентрация золота, даже при повышенных содержаниях In, не превышает 30 г/т. Некоторые авторы рассматривают преимущественное существование ZnS в форме сфалерита/вюртцита в природных рудах (Бортников, Евстигнеева, 2003; Мозгова и др., 2004; Бородаев и др., 2010). Этому можно дать несколько объяснений; они подробно описаны в главе «Обсуждение результатов. Геохимическое приложение». Появление сфалерита с доменами вюртцитовой структуры, в числе прочих факторов, может объяснить причину низкого уровня накопления золота в природном ZnS.

Таблица 11. Химический состав синтетических кристаллов сфалерита и сфалерита, содержащего домены вюртцитовой структуры, синтезированных в эвтектическом расплаве NaCl/KCl при температуре 850°C на горячем и 695°C на холодном конце ампулы в течение 20 дней

Обр. №	InS _{1.5} , мол.%		PCMA, масс.% (миним. и максим. значение)				ЛА-ИСП-МС, мас.% Au(±2σ)
	в сост. исходн. шихты	в получ. крист.	Zn	S	In	Сумма	
5518	4.48	1.17 (0.81-1.60)	65.00 (63.83-65.68)	31.94 (31.50-32.47)	1.35 (0.91-1.88)	98.28	0.0018 (0.0003)
5520	3.44	1.18 (0.46-2.45)	65.20 (63.41-66.15)	32.05 (31.71-32.61)	1.36 (0.52-2.92)	98.62	0.0025 (0.0005)
5522	2.47	0.90 (0.70-1.00)	65.48 (64.52-66.02)	31.88 (31.74-32.06)	1.04 (0.80-1.17)	98.40	0.0030 (0.0005)
5524	1.51	0.77 (0.44-1.51)	65.14 (64.48-65.67)	32.15 (31.89-32.63)	0.89 (0.50-1.77)	98.18	0.0018 (0.0003)
5526	1.00	0.64 (0.54-0.63)	65.36 (64.68-65.96)	32.07 (31.53-32.55)	0.74 (0.62-0.73)	98.17	0.0018 (0.0003)
5528	0.50	0.58 (0.55-0.64)	65.76 (65.32-66.40)	31.91 (31.67-32.01)	0.67 (0.64-0.75)	98.33	0.0020 (0.0004)
		0.15	66.56	32.10	0.17	98.83	0.0015

5530	0.26	(0.14-0.16)	(65.77-67.32)	(31.61-32.52)	(0.16-0.19)		(0.0003)
5532	0.088	0.23 (0.21-0.25)	66.63 (66.17-66.73)	32.19 (31.84-32.65)	0.27 (0.25-0.29)	99.09	0.0018 (0.0003)

В качестве одного из факторов, способствующих появлению таких кристаллов, мог послужить особый режим нагрева или охлаждения ампул с этими образцами.

Для доказательства или опровержения этого возможного объяснения нами был выполнен высокотемпературный рентгенофазовый анализ образцов (использовался Си-анод, в диапазоне от 20 до 90°, со скоростью нагрева ~ 5°C в минуту) в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (аналитик А.А.Ширяев).

4.2.7 Система ZnS-In₂S₃ с примесью Au. Съёмка рентгеновских спектров в высокотемпературной камере

Проведённый рентгенофазовый анализ шести образцов сфалерита и сфалерита с доменами вюртцита показал, что нагрев и (или) охлаждение кристаллов (по крайней мере до 650 °C) никак не влияют на их фазовый состав. Спектры некоторых из них представлены на рис. 30. Спектр, полученный при 850°C в большинстве случаев соответствует корундовому держателю. Скорее всего, подобные эксперименты следует проводить в запаянных капиллярах из кварцевого стекла.

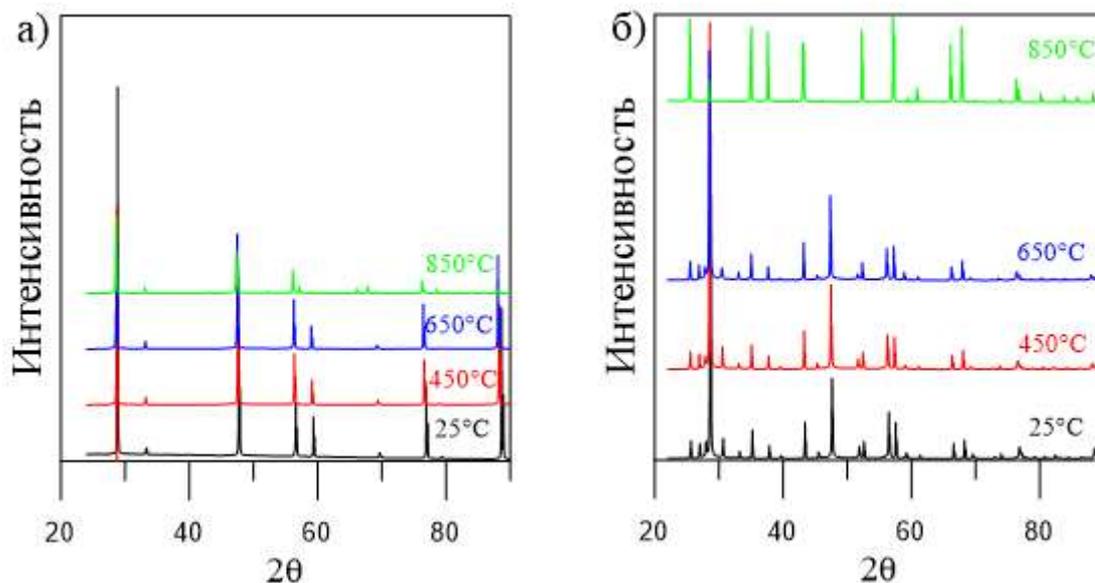


Рис.30. Спектры образцов синтетического ZnS, состоящего из: а) чистого сфалерита; б) сфалерита с доменами вюртцитовой структуры, полученный при нагревании (от 25 до 850 °C) кристаллов и их последующем охлаждении. Спектр 30б при 850°C соответствует смеси вюртцита и корундовому держателю, так как при данной температуре исходное вещество испарилось.

4.3 Выводы и защищаемые положения

4.3.1 Выводы

Кристаллы In-содержащего сфалерита (Zn,Fe)S, имеющие в составе до 2.5 мол.% In_2S_3 и до 40.52 мол. % FeS, были синтезированы в стационарном температурном градиенте и при различной фугитивности серы методами газового транспорта и в солевом расплаве. Оба метода могут быть успешно использованы при синтезе сфалерита с примесью Fe, In и Au. К достоинству метода газового транспорта относится возможность выращивать кристаллы при различной фугитивности серы. Его недостатки: (1) при использовании NH_4Cl в качестве транспортного реагента в присутствии In переносится чрезвычайно мало вещества; (2) в случае использования I_2 в качестве транспортного реагента возможно его небольшое вхождение в состав сфалерита. К достоинствам синтеза в солевом расплаве NaCl/KCl относится гораздо более значительный перенос вещества, а к недостаткам – трудности в контроле фугитивности серы. Состав и распределение элементов в получившихся кристаллах изучался методами ЛА-ИСП-МС и РСМА.

Наши исследования подтверждают существование «невидимой» формы Au в сфалерите. В ходе работы была найдена чёткая положительная корреляция между содержанием In и Au в синтезированном сфалерите при их равномерном распределении в кристаллах, что соответствует изоморфному замещению по схеме $\text{Au}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$. В целом, концентрация Au выше в сфалерите, содержащем разные примесные компоненты, чем в чистом его кристаллах. Подобная картина наблюдается и в природе (Викентьев, 2015 и др.). Значительное количество золота может входить в сфалерит в «невидимой» форме, особенно в относительно высокотемпературных условиях, реализуемых в средне- и высокотемпературных типах месторождений. Увеличение фугитивности серы, как и активности примесных компонентов, таких, как In, Fe и, возможно, других трёхвалентных элементов, способствует вхождению Au в состав сфалерита.

Другим важным выводом из работы является то, что сфалерит может сохранять золото в «невидимой» форме после закалки. Напротив, Au-содержащие Cu-Fe-сульфиды (борнит, халькопирит и промежуточный твёрдый раствор) нестабильны при низких температурах, и охлаждение этих минералов приводит к распаду твёрдого раствора с выделением самородного золота (Fraley et al., 2014). Именно поэтому в природных сульфидных ассоциациях концентрация химически связанного «невидимого» золота в сфалерите может быть выше, чем концентрация Au, равномерно распределённого в матрице сосуществующих Cu-Fe-сульфидов.

Незначительность количества золота, входящего в сфалерит, в числе прочих факторов, может быть объяснена тем, что в природных кристаллах некоторая доля ZnS находится в форме вюртцита.

Количество In в синтетическом сфалерите, как и в случае с Fe, сильно влияет на цвет итоговых кристаллов. Сравнение химического состава исходной смеси и получившихся образцов показало, что лишь часть исходного In вошла в изученные в работе кристаллы. Это может быть связано с тем, что скорость переноса In от одного конца ампулы к другому меньше скорости переноса Zn, и быстрое осаждение на холодном конце ампулы кристаллов ZnS препятствует соосаждению In (Тонкачев и др., 2019).

Фазовый состав кристаллов, получившихся в ходе эксперимента, не меняется при их нагревании по крайней мере до 650°C и последующем охлаждении.

Синтезированные гомогенные образцы In-содержащего сфалерита с Au могут быть использованы в качестве внешнего стандарта для проведения РСМА и ЛА-ИСП-МС анализов примесных компонентов. ЛА-ИСП-МС лабораторий стандарты могут быть особенно полезны во время измерения экстремально низких концентраций Au и In в природном сфалерите, т.к. этот метод требует примерного соответствия матрицы стандарта и исследуемого материала. Кроме того, в образцах должен быть примерно одинаковый порядок содержания изучаемых элементов. Для проведения РСМА исследований сфалерита с примесными Au и In кристаллы сфалерита с содержанием золота ~1 мас. % могут использоваться в качестве стандарта.

Предел растворения In в ZnS при низких температурах чрезвычайно низок (Larre, 1962). Поэтому затруднительно синтезировать серию кристаллов сфалерита при более низких температурах, близких к обычным условиям его кристаллизации в природе. Однако мы планируем дальнейшие исследования систем с In, Fe и Au, которые будут направлены на изучение поведения этих элементов при более низких температурах. Будет изучено влияние и других элементов-примесей на содержание Au или других одновалентных элементов, которые тоже могут входить в структуру сфалерита; основное внимание будет уделено трёхвалентным элементам (например, Ga) (Тонкачев и др., 2019).

4.3.2 Защищаемые положения

Исходя из вышеперечисленных данных можно сформулировать первое и второе защищаемое положение:

1. Примесь In (до 2.3 мас.%) увеличивает растворимость в сфалерите Au (C_{Au} до 1 мас. %). Концентрация Au в сфалерите выше (до 1000 раз) в образцах, синтезированных при большей (до 10 бар) фугитивности серы в системе. Примесь Fe, в значительно меньшей степени, но тоже способствует вхождению Au в структуру сфалерита (C_{Au} до сотых долей мас. %). В синтезированном при тех же условиях сфалерите без примесей In и Fe концентрация Au не превышает 0.001 мас.% и почти не зависит от фугитивности серы в системе.

2. Микрорентгеноспектральный и ЛА-ИСП-МС анализы, обнаруживающие гомогенный характер распределения всех изученных элементов, устойчивая положительная корреляция между содержаниями In, Fe и Au в сфалерите, а также данные рентгеновской спектроскопии поглощения, подтверждают механизм изоморфного вхождения этих элементов в структуру сфалерита согласно следующей схеме: $Au^+ + In^{3+}(Fe^{3+}) \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$. Увеличение степени вхождения Au вслед за фугитивностью серы свидетельствует об образовании вакансий в катионной подрешётке и доказывает существование также следующей изоморфной схемы $3Zn^{2+} \leftrightarrow 2In^{3+} + \square$, с которой и связано аномальное содержание золота.

ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РТУТИ В КРИСТАЛЛАХ Hg-СФАЛЕРИТ-МЕТАЦИННАБАРИТОВОГО РЯДА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

5.1 Цели и задачи исследования

Необходимость изучения ртутистого сфалерита оправдана тем, что он является довольно распространённым минералом на некоторых месторождениях, сформировавшихся благодаря мантийному источнику вещества (Pavlova et al., 2010). Более того, в большинстве случаев сфалерит является главным сульфидным минералом-концентратором Hg, т.к. её содержание в ZnS обычно в десять раз больше, чем в сопутствующем халькопирите или Hg-тетраэдрите (Georg et al., 2017). Максимальное содержание Hg в сфалерите (до 22.6 мас. % по Liu et al., 2017) было отмечено на китайском месторождении Чашула.

Более того, небольшое количество Hg-содержащего сфалерита было описано на некоторых угольных месторождениях или на отвалах заброшенных рудников. Количество и оптимальная технология извлечения Hg из сульфидных концентратов напрямую зависит от «формы её нахождения» в сфалерите. Так как ртуть является высокотоксичным элементом, знания, полученные в ходе данного исследования, могут быть использованы экологами при разработке плана рекультивации отвалов таких рудных тел.

Несмотря на то, что существуют данные о полном изоморфном ряде между сфалеритом и метациннабаритом (например, Васильев, 2011; по природным образцам или Osadchii, 1990; на синтетических образцах), детальное измерение рентгеновских спектров поглощения таких образцов не производилось. Кроме того, в природных сфалеритах не выявлено очевидной взаимосвязи между содержанием Hg и Zn или Fe, характерной для элементов с преобладающей изоморфной формой нахождения. Более того, чуть более высокие концентрации Hg ртути обычно отмечаются в без- или маложелезистом сфалерите. Кук с соавторами (Cook et al., 2009) пишет о том, правда не объясняя это утверждение, что прямое замещение Zn^{2+} на Hg^{2+} маловероятно. Таким образом, встаёт вопрос не только о форме нахождения (изоморфная, в виде сульфида, сложных кластеров и т.п.) Hg в сфалерите, но и о её валентности. Другой целью исследования было детально охарактеризовать изменение кристаллохимических параметров структуры сфалерита (длину связей, радиусы координационных сфер атомов и т.п.), возникающие в результате

вхождения Hg в его кристаллическую структуру. Метод рентгеновской спектроскопии поглощения позволяет однозначно ответить на все эти вопросы.

5.2 Результаты

5.2.1. Синтез, химический состав и параметр ячейки выращенных кристаллов

Кристаллы сфалерит-метациннабаритового изоморфного ряда были выращены методом синтеза в солевом расплаве CsCl/NaCl/KCl при температуре 650°C на горячем и 605°C на холодном конце ампулы в течение 30 дней. Средний размер кристаллов и их сростков составил 2×2×3 мм, но он варьировался от 1×1×2 до 3×3×4 мм. Часть кристаллов имеет скелетный габитус (рис. 32а). Цвет выращенных агрегатов зависит от состава и меняется вслед за увеличением содержания HgS от зеленовато-жёлтого и жёлто-зеленого (рис. 31) до коричневого и даже чёрного (при максимальных концентрациях ртути). Результаты РСМА анализов и СЭМ фото получившихся образцов показали гомогенное распределение компонентов при составах, близких к конечным членам изоморфного ряда (2σ для Hg < 1 при содержании HgS до 10 мол.%). Хотя менее гомогенное распределение и наблюдается в середине изоморфного ряда (рис. 33), его степень невелика. Некоторые единичные кристаллы слегка зональны (рис. 32б).



Рис.31 Микрофото синтетических кристаллов сфалерит-метациннабаритового ряда, использовавшихся в работе. Поле зрения 3×4 мм. Фото Т. В. Пашко.

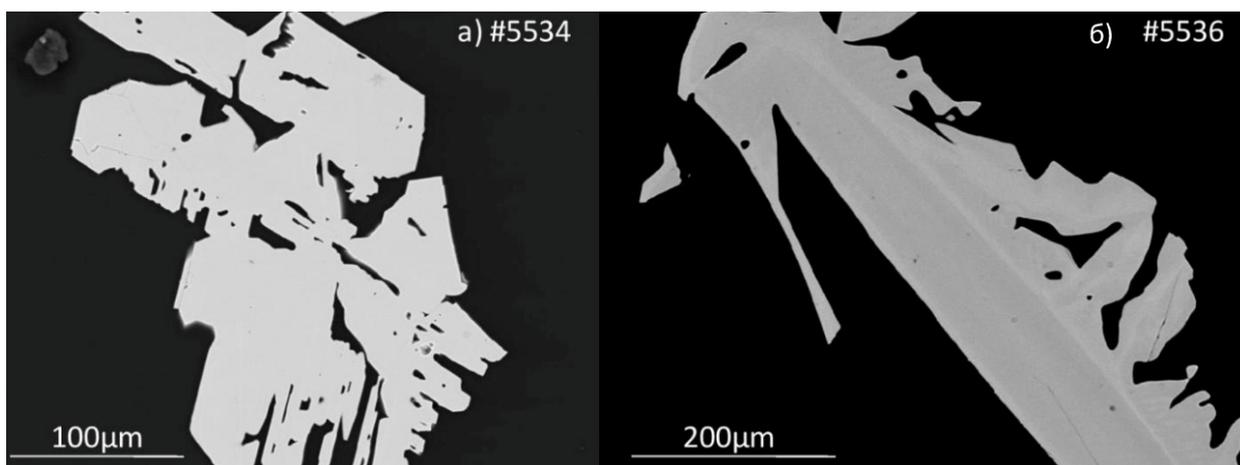


Рис. 32. Фото выращенных кристаллов в обратно-рассеянных электронах: а) образец 5534 с гомогенным распределением примесей; б) образец 5536 с менее гомогенным распределением Hg и Zn.

Химический состав образцов представлен в табл.12

Таблица 12. Состав и параметр решётки кристаллов сфалерит-метациннабаритового ряда.

Образец	PCMA, мас.% ($\pm 2\sigma$)				HgS, мол.%		Баланс валентностей	Параметр решётки a , Å	Число анализов и (зёрен)
	Zn	S	Hg	Сумма	в исходной шихте	в кристаллах			
5534	64,18 (0.40)	32.70 (0.27)	3.02 (0.31)	99.90	2.2	1.5	98	5.432	5 (1)
5576	63.85 (0.72)	31.87 (0.32)	3.78 (0.43)	99.50	2.2	1.9	99	5.411	23 (8)
5577	61.21 (0.49)	31.13 (0.33)	7.78 (0.64)	100.12	4.7	4.0	98	5.419	6 (2)
5536	51.70 (1.13)	29.33 (0.44)	19.63 (0.99)	100.66	9.5	10.5	92	5.461	4 (1)
5578	47.52 (4.02)	26.59 (1.14)	26.06 (5.03)	100.17	15.8	15.4	95	5.467	12 (4)
5579	35.66 (2.79)	23.30 (0.91)	41.35 (3.90)	100.31	29.2	27.9	89	5.511	17 (6)
5580	20.44 (1.92)	19.16 (0.59)	60.44 (2.32)	100.04	48.9	49.7	78	5.627	22 (7)
5581	5.78 (0.26)	15.28 (0.21)	78.90 (1.32)	99.96	79.4	82.1	60	5.781	24 (7)

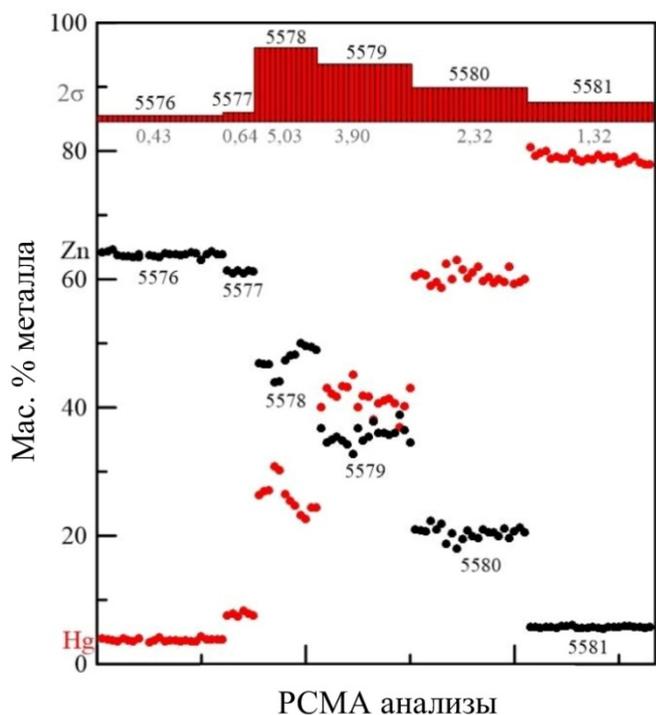


Рис. 33 Химический состав синтетических кристаллов ZnS-HgS. Гистограмма показывает уровень двух стандартных отклонений (2σ) РСМА анализов.

По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии (аналитик М.С.Никольский) все образцы являются чистым сфалеритом без примеси вюртцита или других фаз.

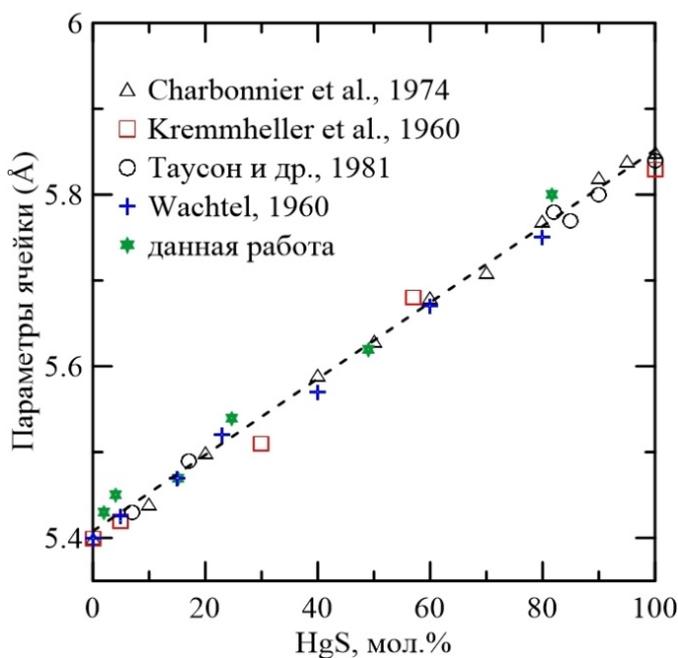


Рис. 34. Зависимость параметров ячейки и химического состава кристаллов сфалерит-метациннабаритового ряда по литературным и данным автора.

Увеличение параметры ячейки (рис. 34) происходит в полном соответствии с законом Вегарда и описанным для данной системы в многочисленных работах (например, Charbonnier et al., 1974; Таусон и др., 1981).

В рамках данной диссертации изучались лишь образцы сфалерита, содержащие ртуть без дополнительных примесей.

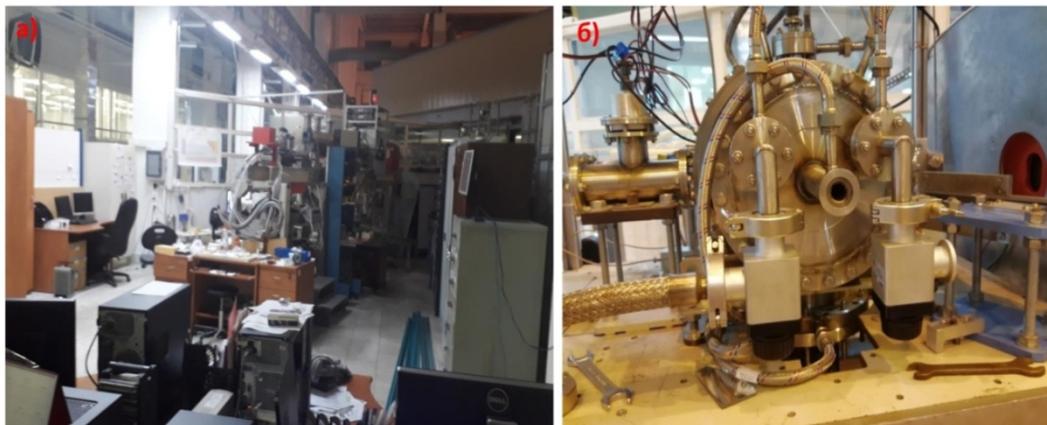


Рис.35. а) Общий вид «Станции структурного материаловедения» Курчатовского Источника Синхротронного Излучения; б) Блок рентгеновской спектроскопии поглощения и место крепления образца

Измерение рентгеновских спектров поглощения L_3 -края Hg в режиме пропускания четырёх образцов ртутистых сфалеритов в диапазоне составов от 1.89 до 81.7 мол.% HgS и нескольких Hg-содержащих стандартов (например, $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, HgO, HgS (α -модификация или киноварь)) проводились на Курчатовском источнике синхротронного излучения в Москве на станции «Структурное материаловедение» (рис.35). Все образцы предварительно были измельчены в агатовой ступке и помещены в плёнку (пакет) из каптона (Capton™). Описание станции приведено в статье (Chernyshov et al., 2009).

Условия работы накопительного кольца: 2.3 ГэВ и 80-100мА. Калибровку монохроматора (111) проводили с использованием энергии поглощения L_3 -края HgS. Шаг сканирования по энергии в области XANES составлял 0.3-0.4 эВ, в области EXAFS ~1-2 эВ, а время интегрирования в точке во всех образцах ~ 2 с. Съёмка одного образца занимала от 2 до 4 часов.

5.2.2 Анализ XAS спектров в программном пакете IFFEFIT

Программный пакет IFFEFIT (Zabinsky et al., 1995; Ravel, Newville, 2005) состоит из нескольких частей. Первичная обработка спектров проводится в программе Athena и включает в себя несколько этапов (см. рис. 36):



Рис.36. Общая блок схема анализа данных рентгеновской спектроскопии поглощения в программном пакете Athena.

Программа Artemis используется для получения информации о локальной координационной сфере спектров поглощения EXAFS по модели, предложенной исследователем. В качестве основы для расчёта обычно используется файл из программы Athena с EXAFS спектрами и файл-описание кристаллической структуры в формате cif. В работе использовалась кристаллическая структура ZnS (Yeh et al., 1992), доступная online с помощью кристаллографической базы данных Crystallography Open Database (www.crystallography.net/cod/). Для расчёта координационных сфер ртути один или два атома Zn были заменены на атомы Hg в структуре ZnS. Информация о рассеивающих атомах рассчитывается в процессе создания модельного спектра в программе FEFF6, встроенной в пакет IFFEFIT. Рассчитанные спектры описаны с помощью серии параметров (фазовый сдвиг ϕ , межатомное расстояние (R), координационное число (N), параметра Дебая-Валлера σ^2), благодаря которым можно точно охарактеризовать положение исследуемого атома в структуре кристалла.

При анализе спектров стандартов получается значение амплитудного множителя S_0^2 (значение 0.9 для данной работы). Оно необходимо для подгонки EXAFS спектров.

Качество эксперимента контролируют три параметра: (1) энергетический сдвиг (E^0 , эВ); (2) R – фактор, который характеризует погрешность подгонки в %; (3) Red (χ^2) параметр, проверяющий, в паре с R, верность гипотезы.

5.2.3 Результаты подгонки EXAFS спектров

L₃ – край Hg

Локальное окружение атомов Hg (координационное число и межатомные расстояния) идентично для всех образцов кристаллов сфалерит-метациннабаритового ряда. Первая координационная сфера (образцы 5579,5581) располагается на расстоянии $R_{HgS} = 2.53 \pm 0.01$ или $2.54 \pm 0.01 \text{ \AA}$ при $N_S = 4$ (как в структуре сфалерита).

Наиболее информативный спектр оказался у образца 5576, не смотря на его худшее качество (рис 37). По нему хорошо видна вторая ($N_{Hg} = 12$ или $N_{Zn} = 12$) и третья ($N_S = 12$) координационная сфера атомов. При этом межатомное расстояние R_{HgS} в первой координационной сфере $2.52 \pm 0.01 \text{ \AA}$, что на 0.21 \AA больше, чем такой же параметр структуры чистого сфалерита. Межатомное расстояние R_{Hg-Hg} или $R_{(Hg-Zn)}$ во второй координационной сфере варьирует от 3.92 ± 0.01 до $4.06 \pm 0.01 \text{ \AA}$, в зависимости от используемой модели, которых для данного образца было предложено три: (1) атомы Hg окружают лишь атомы Hg; (2) атомы Hg окружают лишь атомы Zn; (3) атомы Hg окружают атомы Zn и Hg. Из-за схожих факторов рассеивания цинка и ртути и схожих критериев гипотезы сложно судить, какая из моделей точно реализована.

Расстояния во второй координационной сфере на $0.14 - 0.28 \text{ \AA}$ (в зависимости от используемого приближения) больше, чем в чистом сфалерите (3.78 \AA).

Межатомное расстояние R_{HgS} в третьей координационной сфере варьирует от 4.58 до 4.61 \AA , в зависимости от используемой модели. Эти расстояния в третьей координационной сфере на $0.15 - 0.18 \text{ \AA}$ больше, чем в чистом сфалерите (4.43 \AA). Параметры обработки всех спектров приведены в табл. 13 и 14.

Таблица 13. Локальное атомное окружение атомов Hg в кристаллах сфалерит-метациннабаритового ряда, определённое при подгонке EXAFS спектров в K-пространстве

Тип атома	Экспериментальные данные					Теоретические данные
	N	r, Å	σ^2 , Å ⁻²	Качество подгонки		
				E°, эВ	R-фактор; <i>Red</i> (χ) ²	r, Å (N)
Hg L ₃ – край поглощения						
(Zn,Hg)S-(Hg,Zn)S, образец 5581; k – пространство: 2.6-10 Å⁻¹						
S	4	2.54±0.01	0.006±0.001	9.39±1.54	0.011	2.31 (4)
(Zn,Hg)S-(Hg,Zn)S, образец 5579; k – пространство: 2.6-10 Å⁻¹						
S	4	2.53±0.01	0.007±0.001	10.99±1.04	0.006	2.31 (4)
(Zn,Hg)S-(Hg,Zn)S, образец 5576; k – пространство: 3-8.5 Å⁻¹						
<i>Модель №1. Только Hg вокруг центрального атома Hg</i>						
S	4	2.52±0.01	0.005±0.001	8.95±1.72	0.011	2.31 (4)
Hg	8	3.97±0.01	0.008±0.002			3.78 (12)
S	12	4.59±0.01	0.008±0.002			4.32
<i>Модель №2. Только Zn вокруг центрального атома Hg</i>						
S	4	2.52±0.01	0.005±0.001	7.64±1.90	0.013	2.31 (4)
Zn	12	3.92±0.01	0.019±0.002			3.78 (12)
S	12	4.58±0.01	0.019±0.002			4.98
<i>Модель №3. Zn и Hg вокруг центрального атома Hg</i>						
S	4	2.52±0.01	0.005±0.001	8.74±1.86	0.007	2.31 (4)
Hg	7	4.06±0.01	0.013±0.003			3.78 (12)
Zn	5	3.85±0.01	0.013±0.003			4.43 (12)
S	12	4.61±0.01	0.013±0.003			4.12

Примечания:

* $S_0^2 = 0.9$ (было зафиксировано при расчёте)

** Погрешности рассчитаны в программном пакете ARTEMIS. Значения без погрешностей были зафиксированы в ходе подгонки.

Таблица 14. Положение края поглощения (КП)* рентгеновских спектров Hg L₃-края образцов сфалерит-метациннабаритового ряда и стандартов

	Позиция пика края поглощения, эВ
Образец 5581	12282.2
Образец 5580	12282.3
Образец 5579	12281.9
Образец 5576	12282.4
HgO	12279.6
HgCl ₂	12281.1
Hg(NO ₃) ₂	12279.2
HgS (α-форма)	12280.0

Примечание: * Иногда в подобных таблицах указывают и положение белой линии (БЛ), в случаях, когда образцы сняты в высоком разрешении. В данном случае достаточно лишь привести значения для края поглощения.

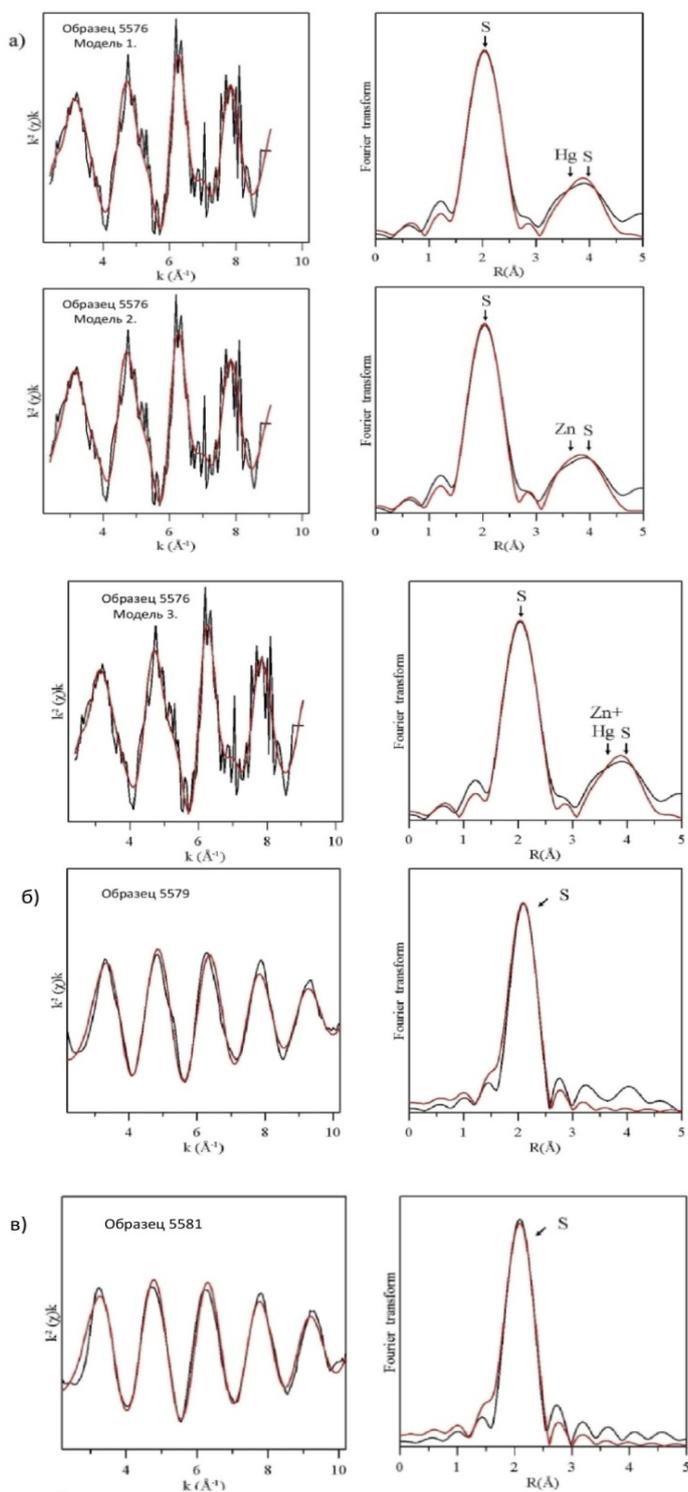


Рис.37. Сравнение осциллирующих частей спектров Hg L_3 -края поглощения и их Фурье преобразований для образцов сфалерит-метациннабаритового ряда (без поправки на фазовый сдвиг). Чёрные жирные линии – экспериментальные спектры, красными линиями показаны модельные спектры. Первый пик Фурье-трансформанты отвечает атомам S в первой координационной сфере Hg на расстоянии 2.12-2.14Å. а) образец 5576; б) образец 5579; в) образец 5581

5.2.4 Результаты анализа спектров XANES

Анализ околокраевой структуры рентгеновских спектров поглощения показывает, что спектры всех изученных образцов идентичны (рис. 38). Различия между максимумами белых линий меньше 1 эВ, что меньше, чем спектральное разрешение. Это позволяет считать, что электронная структура, окружение и координация атомов Hg одинакова во всех образцах.

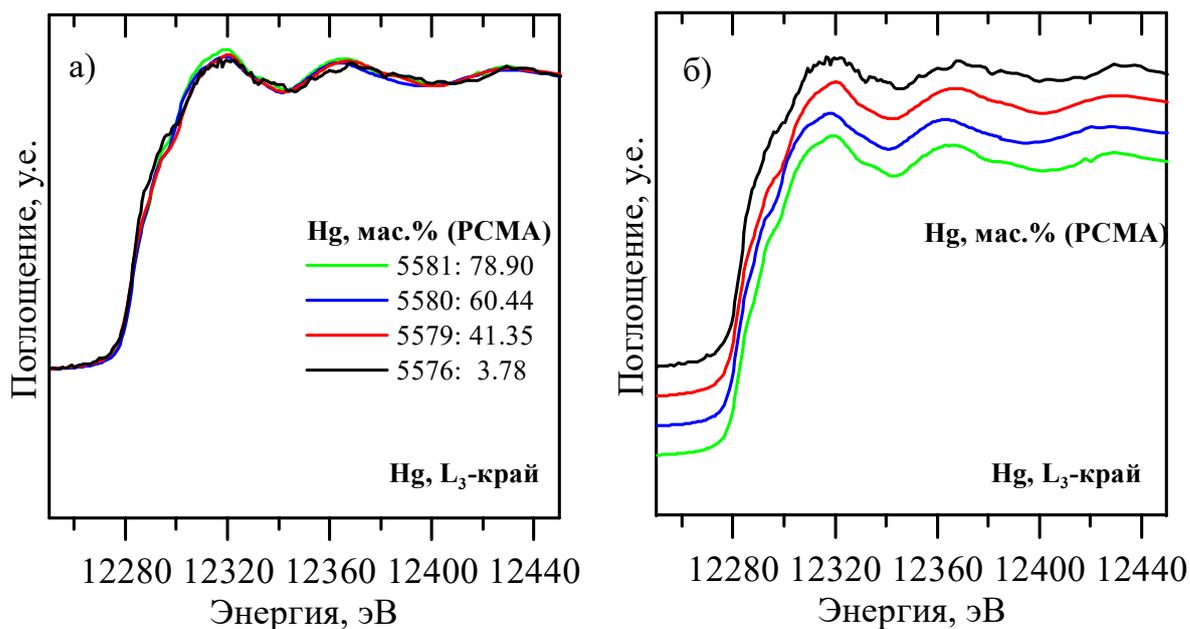


Рис. 38 Околокраевая структура рентгеновских спектров поглощения L₃ края Hg в кристаллах сфалерит-метациннабаритового ряда в: а) наложенные спектры XANES; б) расположенные друг под другом спектры XANES.

Анализ XANES и EXAFS области спектров поглощения образцов и стандартов показал, что они отличаются у выращенных кристаллов и стандартов (рис. 39). Таким образом, можно сказать, что ртуть в изученных образцах не присутствует ни в одной из альтернативных сфалериту форм, характерных для стандартов.

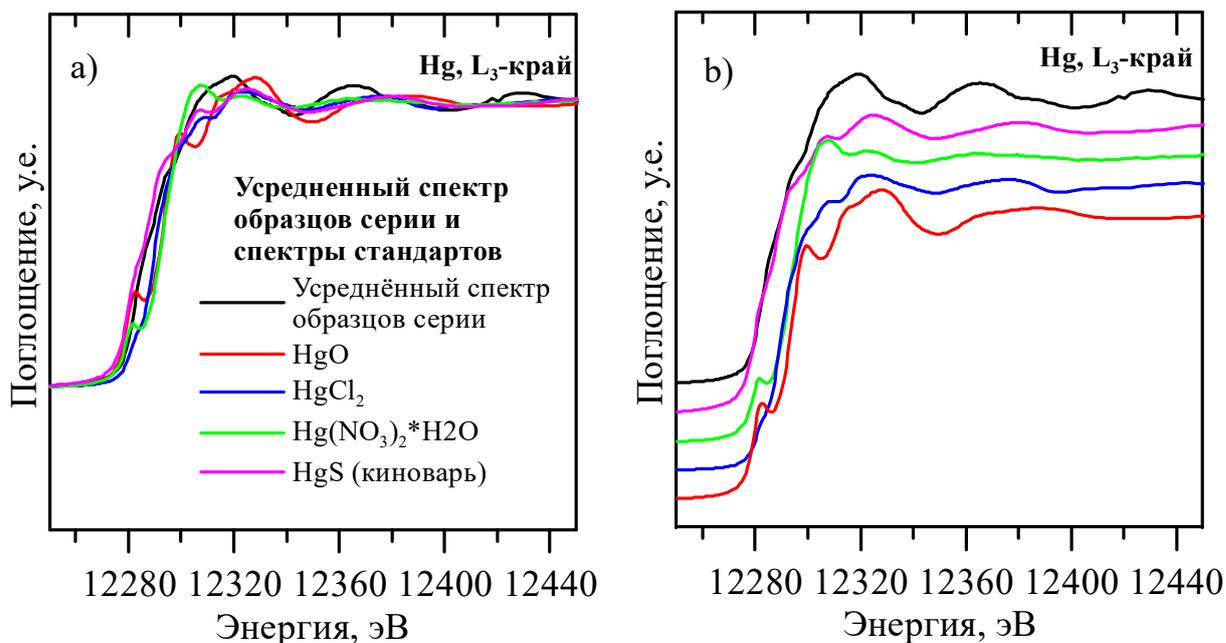


Рис.39. Околокраевая структура рентгеновских спектров поглощения L_3 края Hg в усреднённом спектре образцов и стандартов: а) наложенные спектры XANES; б) расположенные друг под другом спектры XANES.

Так как у всех стандартов валентность у ртути +2 и спектр образца лежит между ними, то у ртути в образце валентность тоже +2. Все лиганды (S^{2-} , O^{2-} , Cl^- , $(NO_3)^-$) у образцов и стандартов имеют разную электроотрицательность, поэтому и энергия их краёв немного отличается (Smith, 2005; Trigub et al., 2017).

5.3 Обсуждение результатов

Ранее исследователями были синтезированы низкотемпературные кристаллы ZnS-HgS с помощью гидротермального метода (Kremmheller et al., 1960 при $350^\circ C$ и Tauson, Abramovich, 1980 при $200-280^\circ C$). Высокотемпературные образцы были выращены методом спекания в кварцевых ампулах (при $750^\circ C$, Wachtel et al., 1960) или же используя метод сухого синтеза (при $800^\circ C$, Charbonnier et al., 1974).

Изученные в диссертации кристаллы, синтезированные при $605-650^\circ C$, с помощью метода солевого расплава, дополняют существующие данные в области средних температур в этой системе.

Средний размер кристаллов и их сростков больше, а их форма значительно совершеннее, чем у продуктов гидротермального синтеза, однако Таусон и Абрамович отмечали присутствие отдельных зёрен сходных размеров. В своей работе они также

отмечали розоватый оттенок кристаллов Hg-содержащего сфалерита (Tauson, Abramovich, 1980), который не был встречен среди продуктов синтеза в солевом расплаве.

Часть выращенных кристаллов оказалась не гомогенной. Максимальная степень неоднородности наблюдается в диапазоне 15-30 мол.% HgS (рис. 33). Более гомогенные кристаллы тяготеют к конечным членам изоморфного ряда. Вероятно, различная степень однородности кристаллов связана со значительной разницей в размерах атомов цинка и ртути. В середине изоморфного ряда существует максимальная концентрация атомов с сильно отличающимися параметрами, и растущие кристаллы не успевают стабилизироваться в процессе роста. Любопытной деталью является то, что Таусон с коллегами тоже отмечали гетерогенность кристаллов, синтезированных гидротермальным методом, в диапазоне 25-28 мол. %. Они объяснили этот феномен тем, что более крупный атом Hg имеет более высокую энергию активации и диффузии, чем атом Zn. Таким образом, времени кристаллизации Hg-содержащего сфалерита при низких температурах недостаточно для стабилизации состава. Напротив, Zn-содержащий метациннабарит образует менее гетерогенные кристаллы (Tauson, Abramovich, 1980).

Таусон и Абрамович отмечали существование области распада кубического твёрдого раствора в середине изоморфного ряда при низких температурах (Tauson, Abramovich, 1980). Ожидалось, что закалка приведёт к распаду твёрдого раствора на две фазы, а именно, на богатые Hg и Zn члены со структурой сфалерита. Однако результаты экспериментов, проведённых в рамках работы, не показали признаков существования распада при заданных условиях (рис. 32).

В отличие от сфалерита (баланс валентностей 92-99%) и в соответствии с ранее опубликованными данными, (Potter, Barnes, 1978) кристаллы метациннабарита оказались нестехиометричными (баланс валентностей 60-89%, см. табл. 12).

Широко известно, что сульфид цинка может кристаллизоваться в кубической (сфалерит) и гексагональной (вюртцит) сингонии. Некоторые примеси (Knitter et al., 1999) или условия образования (Kullerud, 1953; Scott et al., 1972) могут приводить к образованию вюртцитовой структуры, однако все описанные в данном разделе образцы являются чистым сфалеритом.

Изменение параметра решётки выращенных кристаллов полностью соответствует закону Vegarda (Vegard, 1921). Этот факт полностью совпадает с результатами предыдущих экспериментов, полученных с помощью кристаллов, синтезированных другими методами и в немного отличающихся физико-химических условиях. Эти данные позволяют исследователям определять химический состав кристаллов, не напрямую, а на основе результатов рентгеновской дифрактометрии.

Как уже было сказано, Кук с соавторами (Cook et al., 2009), отмечал, что прямое замещение ($Zn^{2+} \leftrightarrow Hg^{2+}$) маловероятно. Вероятно, он пришёл к такому выводу из-за значительной разницы в ионных радиусах элементов (>33%). Более того, не существует очевидной взаимосвязи между концентрациями ртути и других химических элементов, которые могут замещать Zn в структуре сфалерита. А отчётливая корреляция между элементами в одной структурной позиции является одним из главных признаков присутствия компонентов в изоморфной форме.

Однако, с другой стороны, конечные члены системы ZnS-HgS имеют одинаковый тип структуры. Кроме того, ограниченный твёрдый раствор при низких температурах (200-280°C по данным Таусон, Абрамович, 1980) между ZnS и HgS известен исследователям. Наконец, практически неограниченный изоморфный ряд уже был отмечен при высоких температурах (800-850°C, по Wachtel, 1960 и Charbonnier et al., 1974), что позволяет делать предположение о вхождении Hg в изоморфной форме.

Данные EXAFS тоже подтверждают существование твёрдого раствора между ZnS-HgS при 600-650°C. Hg замещает Zn в тетраэдре. Эта особенность ртути позволяет сравнить её поведение с другими типично изоморфными двухвалентными элементами, такими как Fe, Mn, Co, Ni, которые могут легко входить в структуру сфалерита (Ławniczak-Jabłońska et al, 1994; Iwanowski R., et al., 1996; Ławniczak-Jabłońska et al, 1996; Patrick et al., 1998; Warkentin et al., 2006; Cao et al., 2010). Кроме изоморфной формы примесь Cd может формировать Cd-Cd кластеры в структуре ZnS (Patrick et al., 1998).

В соответствии с современными синхротронными исследованиями Co (Chen et al., 2013; Pham et al., 2019; Hoy-Benitez et al., 2020) и Ni (Pfang et al., 2019) уменьшают, а Fe и Mn (Patrick et al., 1998) наоборот увеличивают параметры сфалеритовой структуры. Этому можно дать объяснение, воспользовавшись понятием ионных радиусов элементов (Cordero et al., 2008), которые меньше для Co^{2+} (0.54Å) и Ni^{2+} (0.69Å) и больше для Fe^{2+} (0.77Å), Cd^{2+} (0.92Å) и Mn^{2+} (0.80Å) по сравнению с радиусом иона Zn^{2+} (0.74Å). Элементы с меньшим ионным радиусом, чем Zn, уменьшают расстояние между металлом и серой, а Fe, Cd, Mn – наоборот увеличивают этот параметр. Ионный радиус Hg^{2+} (1.1Å). Это приводит к ещё более значительному увеличению параметров структуры (Tonkacheev et al., 2022).

5.4 Третье защищаемое положение

Исходя из этого, можно сформулировать 3-е защищаемое положение:

«По данным рентгеновской спектроскопии поглощения образцов сфалерит - метациннабаритового ряда (концентрация HgS от 2 до 82 мол.%) вся ртуть в этих сульфидах, синтезированных при 650-605°C, находится в изоморфной форме. EXAFS спектры подтверждают, что из-за большего, по сравнению с цинком, ионного радиуса ртути, координационные сферы в кристаллической структуре метациннабарита - Hg-сфалерита увеличиваются (на 0.14-0.28 Å в зависимости от используемой модели расчёта и координационной сферы) в сравнении с расстояниями в чистом сфалерите, однако тип структуры остаётся прежним. Анализ XANES области рентгеновских спектров поглощения показал, что ртуть, входящая в сфалерит, двухвалентная».

ГЛАВА 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Главное, что может удивить читателя-геолога при знакомстве с диссертацией это: (1) аномальные для природных образцов ZnS высокие содержания Au в синтезированных образцах; (2) высокая – по сравнению с природными обстановками – температура синтеза кристаллов и (3) использование для решения геохимических и кристаллохимических проблем синтетических, а не природных кристаллов. С одной стороны, это связано со скорее химической, чем геологической общей направленностью работы. С другой стороны, полученные результаты могут быть полезны и геологам.

6.1 Температурные условия синтеза

Синтез сфалерита с In методом газового транспорта лучше всего проводить при 850°C. К сожалению только он, очень примерно, но позволяет задавать фугитивность серы в экспериментальной системе, что и было сделано в диссертации.

Второй использованный метод синтеза - в солевом расплаве (главным образом использовалась эвтектическая смесь NaCl/KCl). Отмечу, что сама возможность и кинетика переноса химических элементов сильно зависит от состава солевого флюса (см., например, Чареев, 2018). Иногда перенос происходит, но с чрезвычайно медленной скоростью. Плюс каждая смесь имеет свою температуру эвтектики, при которой и проводится синтез. Синтез In-сфалеритов при более низкой температуре невозможен, исходя из анализа фазовой диаграммы (рис.11). Единичная попытка синтеза Fe-сфалерита (~ 4 мол.% FeS при температуре 470°C на горячем и 340°C на холодном конце ампулы; использовалась эвтектическая смесь LiCl/RbCl) привела к получению кристаллов, в которых содержание золота мало (≤ 5 г/т, обр. №1689 в табл. 4) как для измерения их концентраций рутинными методами, так и для изучения закономерностей вхождения Au в сфалерит физическими, прежде всего спектроскопическими методами.

Таким образом, с учётом результатов экспериментов можно полагать, что, в целом, при более высокой температуре синтеза в сфалерит входит больше Au. **Важный вывод: для получения кристаллов сфалерита со значительной примесью Au (сотни г/т, что требуется для спектроскопических исследований) необходимы высокотемпературные условия кристаллизации.**

6.2 Au, Cu, Ag и In в природных и синтетических кристаллах

Среди изученных геологами природных образцов не известны кристаллы ZnS с концентрацией Au ~ 1 мас.%. Это связано с относительно низкими температурами его образования. Отчасти это может быть обусловлено наличием в природных образцах доменов с вюртцитовой структурой (см., например, Мозгова и др., 2004; Таусон, Чернышёв, 1981 и др.), с составом питающих флюидов, ненасыщенных по Au, и др. факторами. С другой стороны, при небольшом содержании элементов-примесей невозможно определить даже хотя бы некоторые закономерности поведения химических элементов или форму их вхождения в структуру минерала. Поэтому синтез и исследование кристаллов сфалерита с аномально высокими (по сравнению с природными аналогами) содержаниями Au оправдан.

В подавляющем большинстве геологических работ выводы о форме нахождения того или иного элемента в структуре рудного минерала строятся на основе анализа концентраций и пространственного распределения содержания этих элементов методами РСМА и ЛА-ИСП-МС (см. например, Johan, 1988, Murakami et al., 2013 и др.), а точнее по графикам корреляции между концентрациями элементов. В случае с Au, Cu и Ag таким элементом является In, т.к. его основным источником в мире служат полиметаллические Pb-Zn и колчеданные Cu-Pb-Zn месторождения (Mercer, 2015; Schwartz-Schampera, 2014). Многие из этих месторождений и их современных аналогов – руд современных гидротермальных построек на дне океанов – содержат Au в больших количествах (Бортников и др., 2003; Викентьев, 2015; Melekestseva et al., 2017) Некоторые из этих месторождений относятся к мировым гигантам с запасами более, чем в 100 т Au (например, Vikentyev et al., 2004; Mercier-Langevin et al., 2011; Викентьев, 2015). Содержания Au в сфалерите уральских колчеданных месторождений варьирует между 0.1 г/т и первыми десятками г/т (Викентьев, 2015). Таким образом, In, Cu и Ag могут встречаться на одних и тех же объектах. А медь или второстепенные элементы руд (In, Au) – могут являться побочными (попутно извлекаемыми) продуктами переработки существенно цинковых сфалерит-пиритовых руд.

Попарный анализ содержаний элементов-примесей в минерале даёт результат довольно неопределённый и не настолько однозначный, как, например, рентгеновская спектроскопия поглощения. С другой стороны – он гораздо более доступен для широкого круга исследователей. ***В первом разделе экспериментальной части диссертации как***

раз и обсуждаются результаты анализа поведения Au в сфалерите методом РСМА и ЛА-ИСП-МС. Полученные результаты хорошо согласуются с выводами, обоснованными с помощью метода рентгеновской спектроскопии поглощения (Filimonova et al., 2019). Они были получены на тех же синтезированных автором кристаллах, и в обсуждении результатов он принимал активное участие.

Однако, золото всё же не самая распространённая примесь в сфалерите. Поэтому обсуждая получившиеся результаты, касающиеся Au, хотелось бы остановиться и на других элементах подгруппы Cu, так как и в экспериментальных системах, и в природных условиях накоплению этих элементов способствует один и тот же элемент – индий.

6.3 Особенности синтеза кристаллов ZnS, легированных примесями Au, Ag, Cu

Отличие при синтезе кристаллов ZnS с примесью Au, Ag или Cu заключается в том, *что при 850°C, в случае с Au можно использовать золотую проволоку в качестве источника примесного элемента, а в случае с Ag, чтобы получить гомогенные кристаллы сфалерита с примесью Ag, предпочтительнее использовать Ag₂S*. Первые попытки синтеза проводились с участием автора, а вот в последующих экспериментах уже использовалась смесь порошков ZnS и Ag₂S (в небольшом количестве, в соответствии с фазовой диаграммой для данной системы), что привело к образованию Ag-сфалерита. Первые результаты их изучения описаны в тезисах Трофимова и др. (Trofimov et al., 2019).

6.4 Рентгеновская спектроскопия поглощения элементов подгруппы меди в сфалерите

Изучение свойств чистого и легированного примесями ZnS обусловлено не только научными (кристаллохимическими геологическими и т.п.) вопросами, но и потенциальными возможностями широкого применения синтетических кристаллов ZnS в промышленности (см. например, Yen, Weber, 2004; Schorr, 2006). В настоящее время такие легированные полупроводниковые кристаллы привлекают значительное внимание благодаря уникальным оптическим и электронным свойствам (Norris et al., 2008). Эпл и др. (Apple et al., 1959) и Koelmans (1960) синтезировал и исследовал люминофоры ZnS, активированные In и металлами II подгруппы (Ag, Cu). Вхождение In привело к значительному увеличению параметров решётки, что косвенно подтверждает образование

твёрдого раствора. Однако, медленное охлаждение образца от температуры синтеза или повторное нагревание до температуры выше 600°C приводит к погасанию флюоресценции материала. Установлено, что параметр решётки отождённых образцов соответствует параметру чистого ZnS. Таким образом, предложенная схема изоморфизма справедлива лишь в том случае, если In-содержащий ZnS очень быстро охлаждать.

В природных условиях чаще происходит медленное охлаждение. Кроме того, обычны случаи повторного нагрева (в поздние гидротермальные фазы или при метаморфизме) сфалерит-содержащих руд. Последний приводит к перераспределению элементов-примесей (Викентьев, 1987, 2004; Vikentyev et al., 2017). Стоит отметить, что одновременное замещение цинка медью и индием не является необходимым условием для образования In-содержащего сфалерита, так материалы на основе ZnS, содержащие как Cu, так и In, были синтезированы отдельно для технических целей.

Фазовые соотношения и механизм катионного замещения в системе ZnS-CuInS₂ были изучены методами рентгеновской и электронной дифракции (Schorr et al., 2005, 2006). Было показано, что Cu и In образуют ограниченный двухкомпонентный твёрдый раствор Zn_{2x}(CuIn)_{1-x}S₂ с разрывом смесимости в области 0.1 ≤ x ≤ 0.4. В указанной области кубическая фаза, обогащённая Zn, сосуществует с тетрагональной Cu – In фазой, которая представляет собой тетрагональные домены в кубической матрице. Эти данные показывают, что природный Cu-In-несущий сфалерит представляет собой твердый раствор, который кристаллизуется в структуре типа сфалерита и подтверждает схему замещения $2Zn^{2+} \leftrightarrow Cu^{+} + In^{3+}$.

Патрик с соавторами (Patrick et al., 1998) изучили локальную атомную структуру сфалерита, легированного Mn, Cu/In и Cd. Концентрация CuInS₂ в синтезированных сфалеритах составила 8-20 ат.%. Было обнаружено, что эти металлы входят в катионную подрешетку сфалерита, при этом S-тетраэдры вокруг Cu сжимаются, а вокруг In и других легирующих примесей они наоборот увеличиваются в размерах. Кроме того, авторы отметили кластеризацию In/In, Cu/In, которая возникает при высоких концентрациях примесей. Правда, подобные концентрации In превышают природные. Аналогичные результаты по межатомным расстояниям в первых координационных оболочках In и Cu были опубликованы в работах Фибера-Эрдманна (Fiber-Erdmann et al., 1999), где изучались тонкие плёнки состава Zn_{2x}(CuIn)_{1-x}S₂ (x=0.04-1), которые были нанесены на стеклянную подложку и изучались с помощью методов EXAFS-спектроскопии.

Локальная атомная структура люминофоров ZnS, легированных Cu и Mn, была исследована с помощью EXAFS-спектроскопии (Warkentin et al., 2007). Важным результатом этого исследования является то, что Mn замещает Zn в кубической решётке

ZnS, тогда как Cu присутствует в матрице ZnS в основном в виде кластеров CuS, и только небольшая доля Cu замещает Zn. На основании анализа данных EXAFS предполагается, что кластеры CuS интегрированы в матрицу ZnS и не имеют полностью случайной ориентации, т.е. нет никакого аморфного слоя между CuS-подобными нанокристаллитами и кристаллом-хозяином (Warkentin et al., 2007). Образование наноразмерных выделений CuS в матрице ZnS было подтверждено EXAFS-исследованием нанокластеров ZnS, легированных Cu, о которых сообщалось в работе Коррадо с соавторами (Corrado et al. 2009).

Целью исследования статьи Филимоновой с соавторами (Filimonova et al., 2019), в подготовке которой автор принимал участие, являлось определение состояния (локальное атомное окружение, положение в структуре минерала-хозяина, валентное состояние) In и металлов 11-й группы - Cu и Au в сфалерите. Изучалась и возможность In-In, Au-Au, Au-In и Cu-In кластеризации в сфалерите, несущем Au-In и Cu-In. Задача ставилась таким образом, во многом благодаря работе автора диссертации с соавторами (Tonkacheev et al., 2015), где мы обнаружили, что, подобно Cu и In, концентрации Au и In прямо коррелируют. Чтобы определить свойства In и Au в сфалерите, мы ввели эти примеси в синтетические чистые и железосодержащие сфалериты и исследовали синтезированные кристаллы с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения. Кроме того, другие элементы, которые обычно присутствуют в природных сфалеритах (Mn, Cd, Se и др.), были добавлены к одному образцу синтетического Au-In-несущего сфалерита. Природный образец, предоставленный И.В. Чаплыгиным, образовавшийся при 725 °C в активных фумаролах вулкана Кудрявый (остров Итуруп, Россия), использовался для изучения состояния Cu и In с помощью тех же методов. Использование синтетических кристаллов, несущих Au-In, с повышенными концентрациями примесей позволило получать не только спектры XANES, но и EXAFS хорошего качества и, как результат, уверенно характеризовать локальную атомную среду In и Au. Важной особенностью использования Au, как самого тяжёлого из атомов 11-й группы, является то, что в случае кластеризации Au-In вклад атома Au в EXAFS на К-крае может быть легко описан, в отличие от сравнительно лёгкого атома Cu, который нельзя отличить от Zn и Fe.

Результаты исследования доказали, что In в сфалерите существует в состоянии твёрдого раствора. Состояние Cu и Au различно: Cu находится в твердом растворе, тогда как Au, несмотря на однородное распределение и возможность замены компенсации заряда, в основном образует кластеры Au₂S с малой долей твердого раствора Au.

Работ, посвящённых изучению химического состояния Ag в сфалерите, довольно мало. В тезисах Трофимова с соавторами (Trofimov et al., 2019) и его статье (Trofimov et

al., 2020) с помощью метода рентгеновской спектроскопии поглощения показано, что расстояние In-S в первой координационной сфере увеличивается на 0.17, а во второй на 0.1Å, а третья координационная сфера остаётся практически без изменений. Оба изученных ими металла (Ag, Cu) в присутствии In входят в сфалерит в виде твёрдого раствора, в соответствии со схемой $2Zn^{2+} \leftrightarrow Cu^+ + In^{3+}$ и $2Zn^{2+} \leftrightarrow Ag^+ + In^{3+}$. Правда, при отсутствии In в составе сфалерита спектры ZnS свидетельствуют о наличии Ag в форме металла и сульфида серебра.

Таким образом, можно сделать вывод, что все металлы 11-ой подгруппы (Ag, Au, Cu) в присутствии In входят в структуру сфалерита в виде твёрдого раствора, а изоморфизм происходит по общей схеме: $2Zn^{2+} \leftrightarrow Me^+ + In^{3+}$, где Me – Ag, Cu или Au.

6.5 Вклад автора диссертации в изучение структурного положения Au в сфалерите

Надёжных и доступных гражданским учёным источников синхротронного излучения, где можно проводить подобные исследования, в мире всего несколько десятков. Поэтому механизм замещения Zn In и Au в синтетических кристаллах ZnS был изучен автором на основе данных более и доступных методов РСМА и ЛА-ИСП-МС. *Полученные результаты подтвердили возможность вхождение золота в изоморфной форме, особенно в присутствии In и (или) Fe. Отмеченный в экспериментальной части работы факт роста растворимости золота, параллельный увеличению фугитивности серы, с высокой степенью достоверности подтверждает то, что образуется твёрдый раствор.*

6.6 Проблема наличия сфалеритовой и вюртцитовой компонент в природных и синтетических кристаллах ZnS

Отдельного внимания заслуживает вопрос об обособлении вюртцитовой составляющей в кристаллах сфалерита. Дело в том, что традиционно и по фазовым диаграммам вюртцит считается высокотемпературной модификацией ZnS. Его область устойчивости лежит выше 1020 °С. Тем не менее в опытах одной из серий нами был получен сфалерит с доменами вюртцитовой структуры. Изначально было высказано предположение, что появление гексагональной модификации ZnS могло быть связано с

условиями нагревания/охлаждения ZnS. Однако проведённое измерение дифракции образцов при комнатной и повышенной температуре (до 850 °С) показало, что не происходит никакого заметного изменения структуры ZnS при нагревании или охлаждении кристаллов (рис. 30). Отметим, что сфалерит данной серии был синтезирован при чуть пониженной (695°С), по сравнению с другими сериями (750-800°С) температуре на холодном конце ампулы. Анализ литературных данных показал, что существует множество предпосылок к формированию вюртцитовой составляющей как в природных, так и в синтетических образцах. К числу таких факторов относится и фазовый размерный эффект, представляющий собой «изменение параметров физико-химических превращений под влиянием размера фаз или другого связанного с размерами параметра, полагаемого независимым» (Урусов и др., 1997). Механизм действия этого фактора рассматривался в работах Таусона с соавторами (Таусон и др., 1981, 1982). К числу других факторов, способствующих росту вюртцита, относятся: (1) влияние межзерновых и межблочных границ; (2) дефектность структуры; (3) стабилизирующее действие примесей; (4) влияние активности серы; (5) высокое гидростатическое давление, задерживающее увеличение удельной поверхности минеральных фаз и др. факторы (Мозгова и др., 2004).

Некоторые авторы (например, Scott, 1968) связывают образование вюртцита с незначительными отклонениями в стехиометрии соотношения металл/сера от идеального значения. Состав вюртцита характеризуется некоторым недостатком серы и избытком металла по сравнению со стехиометричным ZnS, а сфалериту свойственны обратные соотношения этих элементов.

Коелмансом (Koelmans, 1960) было высказано предположение, что образование In-содержащего вюртцита может происходить из-за образования вакансии в катионной подрешетке: $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{In}^{3+} + \square$.

Вывод. Полученные в работе данные свидетельствуют о меньшей, по сравнению с образцами, состоящими из чистого сфалерита, концентрации Au в In-сфалерите, в котором присутствуют домены с вюртцитовой структурой. Вероятно, в том числе и с влиянием этого фактора, связана меньшая, по сравнению с синтетическими кристаллами, степень вхождения Au в природный ZnS. Распределение всех элементов, включая In, в таких образцах менее гомогенное, чем в случае синтеза сфалерита без примеси в его кристаллической структуре вюртцитовой компоненты (табл.11).

6.7 Попытки определения доли Fe^{3+} в синтетических кристаллах сфалерита

В главе, посвящённой вхождению Au в сфалерит, было высказано предположение, что повышенное в нём содержание золота (максимум до ~600 г/т), по сравнению с образцами, содержащими лишь двухвалентные элементы в качестве примесей, может быть связано с наличием небольшой доли трехвалентного железа в его составе. Сам факт наличия части Fe в данной форме уже был подтверждён методами мессбауэрской спектроскопии (Осадчий, 2016). В связи с этим автором были предприняты попытки определить соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в образцах, участвовавших в наших экспериментах. Для решения задачи предпринимались попытки использовать метод РСМА или рентгеновскую спектроскопию поглощения. Известно, что в случае с оксидами такое исследование может быть выполнено по анализу формы спектра и соотношению между его высокоэнергетическим краем по линии $L\alpha$ и низкоэнергетическим краем пика по $L\beta$ (см., например, Hofer et al., 1994). Однако, совместные с А.Н.Некрасовым (ИЭМ РАН) попытки автора найти подобную или другую схему исследования названной сульфидной системы, пусть даже и по другим аналитическим линиям, оказались неудачными.

Довольно много работ посвящено определению $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и координации атома в природных и синтетических минералах методами рентгеновской спектроскопии поглощения. Наиболее полная статья, посвящённая данному вопросу, была опубликована Вилке с соавторами (Wilke, 2001). В ней он пишет о существующих механизмах определения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в различных группах минералов, например, в выветрелых магнетитах, биотитах, оливинах, стёклах и др. по особенностям формы и положения пре-пика К-края Fe (он обычно находится на 15-20 эВ ниже основного пика). Этот пре-пик оказался чувствителен к электронным переходам между $1s \rightarrow 3d$ и $1s \rightarrow 4p$ атомными уровнями (см. например, Drager et al., 1988) и его положение, в целом, смещается вслед за увеличением энергии при увеличении степени окисления (см. например, White, McKinsty, 1966). Однако, на изученных нами образцах таких изменений не наблюдалось. Скорее всего, это связано с низкой долей трёхвалентного железа ($\leq 5\%$) по сравнению с резко доминирующим двухвалентным. Кроме того, существует проблема поиска и аттестации сульфидных стандартов для подобного исследования, особенно в случае преобладания Fe^{3+} .

6.8 Рентгеновская спектроскопия образцов сфалерит (Zn,Hg)S- метациннабаритового (Hg,Zn)S ряда

Атомная и электронная структура синтетических сфалеритов, легированных Mn, Fe, Co, Ni, были изучены методами рентгеновской спектроскопии поглощения несколькими авторами (Lawniczak-Jablonska et al., 1994, 1995, 1996) и (Iwanovski et al., 1996, 1997, 1998). Они доказали, что данные примеси входят в позицию катионов в структуре сфалерита, оценили расстояния металл-лиганд в легированном сульфиде и рассчитали ковалентные радиусы в тетраэдрах.

Чаще всего исследования методом рентгеновской спектроскопии поглощения любых микроэлементов в природных сфалеритах ограничиваются спектрами рентгеновского поглощения вблизи краевой структуры (XANES) из-за небольшого размера зёрен, их зонального характера и низкой концентрации примесей (Cook et al., 2012, 2015; Belissont et al., 2016; Bonnet et al., 2017). *Для получения высококачественных EXAFS-спектров предпочтительнее использовать синтетические кристаллы.* В рамках данной диссертации подобное исследование было проведено для сфалерит (Zn, Hg)S - метациннабаритового (Hg,Zn)S твёрдого раствора. Оно показало возможность синтеза существенно более крупных и достаточно однородных кристаллов.

Спектры рентгеновской спектроскопии поглощения показали, что не существует абсолютно никаких отличий в электронном строении и координации атомов ртути в зависимости от состава кристаллов. Вся ртуть входит в образцы сфалерит-метациннабаритового ряда в изоморфной форме, не смотря на то, что в природных образцах корреляция между содержаниями ртути и других элементов не всегда хорошо проявлена. Из-за большего ионного радиуса Hg по сравнению с Zn параметры его структуры (радиусы первой, второй и третьей координационных сфер) увеличиваются. Спектры изученных сульфидов не соответствуют спектрам использовавшихся стандартов, а валентность ртути равна +2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в диссертации было показано, что, по крайней мере, часть Au, находящаяся в составе сфалерита, может входить в его структуру в изоморфной форме. Накоплению Au особенно способствует примесь In. Другим положительным фактором является высокая фугитивность серы в системе. Происходит гетеровалентный изоморфизм согласно следующей схеме: $Au^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$, которая аналогична известным по многочисленным работам механизмам замещения для Cu и Ag. По-видимому, и другие трёхвалентные элементы будут способствовать увеличению концентрации Au в сфалерите. Ёмкость другой полиморфной модификации ZnS - вюртцита по отношению к Au гораздо меньше, чем сфалерита. Во второй части экспериментального раздела диссертации была доказана исключительно изоморфная форма вхождения ртути в сфалерит при любых её концентрациях (вплоть до метациннабарита). Несмотря на скептицизм, выраженный в некоторых работах (Cook et al., 2009), вся ртуть в сфалерите двухвалентная.

Полученные в процессе работы данные демонстрируют возможности использования современных методов исследования по изучению структурного положения элементов-примесей в синтетических кристаллах – аналогах природных минералов - и дополняют уже имеющиеся обширные сведения о геохимии и кристаллохимии сфалерита. Наиболее полную картину можно получить, комбинируя РСМА, ЛА-ИСП-МС и рентгеновскую спектроскопию поглощения. При этом подобные работы предпочтительнее проводить на синтетических, а не природных кристаллах. Методы РСМА и ЛА-ИСП-МС доступны широкому кругу исследователей, а рентгеновская спектроскопия поглощения даёт гораздо более надёжные данные, однако процесс обработки спектров - задача достаточно сложная и трудоёмкая. Несмотря на повышенную, по сравнению с оцениваемой в среднем для природных образцов температуру образования, полученные кристаллы Au-In-содержащего сфалерита (и выводы по их исследованию) могут подтолкнуть учёных и обогатителей на более внимательное изучение природных In-сфалеритов на предмет определения содержания в них не только Cu и Ag, но и Au. Скорее всего, если такая примесь и будет найдена в природных образцах, то она будет небольшой, однако в настоящий момент её вполне можно обнаружить с помощью метода ЛА-ИСП-МС, что было невозможно ранее.

В дальнейших исследованиях было бы интересно определить структурное положение и некоторых других примесей в сфалерите, особенно Tl или As. В процессе подготовки работы была предпринята попытка синтеза методом газового транспорта

образцов As, Sb и Bi-содержащего сфалерита. Однако в конце опыта на холодном конце ампулы была получена смесь кристаллов, состоящая из чистого ZnS и соответствующего шихте сульфида As, Sb или Bi. При следующей попытке синтеза As-сфалерита при температуре около 350°C уже использовался расплав природного аурипигмента (As_2S_3) и несколько мг чистого сульфида цинка. В результате были получены кристаллы реальгара (As_4S_4) и смесь сульфидов цинка и мышьяка, но не сфалерит. Синтез Tl-содержащего сфалерита затруднён крайне высокой токсичностью таллия. В будущем возможно проведение исследования природного Tl-содержащего сфалерита знаменитого Ленгенбахского карьера в Швейцарии. К сожалению, подобные измерения возможны (из-за малых размеров зёрен такого сфалерита) лишь на ограниченном количестве иностранных синхротронов, оборудованных специальными аналитическими приставками. Остался не до конца решённым и вопрос влияния примеси трёхвалентного железа на ёмкость сфалерита по отношению к золоту. В работе были сделаны попытки проследить корреляцию между содержанием Fe^{3+} и количеством Au. Однако оказалось, что как с помощью рентгеноспектрального метода, так и с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения, решить эту задачу невозможно. Самым надёжным методом для её решения в настоящий момент остаётся мессбауэрская спектроскопия, хотя попытки решить эту задачу с помощью, например, рамановской спектроскопии тоже могут быть предприняты в будущем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Bassam K.S., Hak J., Watkinson D.H.* Contribution to the origin of the Serguza Lead-Zinc-Pyrite deposit, Northern Iraq // *Mineralium Deposita*. 1982. Vol. 17, №1. P. 133-149.
2. *Aminoff G.* Untersuchung uber die Kristallstrukturen von Wurtzit und Rotnckelkies // *Z. Krist.* 1923. Vol. 58. P. 203-219.
3. *Anagnostopoulos A., Kambas K., Spyridelis J.* On the optical and electrical properties of the $Zn_3In_2S_6$ layered compound // *Materials Research Bulletin* 1986. Vol. 21, № 4. P. 407-413.
4. *Andersen J.C., Stickland R.J., Rollinson G.K., Shail R.K.* Indium mineralisation in SW England: Host parageneses and mineralogical relations // *Ore Geology Reviews*. 2016. Vol. 78, № 10. P. 213-238.
5. *Apple E.F., Williams F.E.* Associated donor-acceptor luminescent centres in zinc sulfide phosphors // *Journal of the Electrochemical Society*. 1959. Vol. 106. P. 224-230.
6. *Arnold R.G.* Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 323 to 742°C // *Economic Geology*. 1962. Vol. 57. P. 72-90.
7. *Asadi H.H., Voncken J.H.L., Hale M.* Invisible gold at Zarshuran, Iran // *Economic Geology*. 1999. Vol. 94, №8. P. 1367-1374.
8. *Balabin A.I., Sack R.O.* Thermodynamics of (Zn, Fe)S sphalerite. A CVM approach with large basis clusters // *Mineralogical Magazine*. 2000. Vol. 64, №5. P. 923-943.
9. *Balabin A.I., Urusov V.S.* Recalibration of the sphalerite cosmobarometer: experimental and theoretical treatment // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. Vol. 59, № 7. P. 1401-1410.
10. *Banno S.* On the sphalerite geobarometer // *Geochemical Journal*. 1988. Vol. 22, № 3. P. 129-131.
11. *Barker W.W., Parks T.C.* The thermodynamic properties of pyrrhotite and pyrite: a re-evaluation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. Vol. 50, № 10. P. 2185-2194.
12. *Barnett D.E., Bookman R.S., Sutherland J.K.* New data on ternary phases in the system Zn-In-S // *Physica Status Solidi*. 1971. Vol. 4, № 1. P. 49-51.
13. *Barton P.B.* Some ore textures involving sphalerite from the Furutobe mine, Akita prefecture, Japan // *Mining Geology*. 1978. Vol. 28. P. 293-300.
14. *Barton P.B.* Sulfide petrology // *Mineralogical Society of America. Special Paper № 3*. 1970. P. 187-198.
15. *Barton P.B., Bethke P.M.* Chalcopyrite disease in sphalerite: pathology and epidemiology // *American Mineralogist*. 1987. Vol. 72, № 5-6. P. 451-467.
16. *Barton P.B., Skinner B.J.* Sulfide mineral stabilities // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Holt, Reinhart and Wilnston. 1979. P. 236-333.
17. *Barton P.B., Toulmin P.* Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system // *Economic Geology*. 1966. Vol. 61, № 5. P. 815-849.
18. *Barton P.B., Toulmin P.* Sphalerite phase equilibria in the system Fe-Zn-S between 580°C and 850°C // *Geological Society of America. Boulder Co. Annual Meetings Abstracts*. 1963. 1191 p.
19. *Barton P.B. Jr., Bethke P.M., Roedder E.* Environment of ore deposition in the Creede mining district // *San Juan Mountains, Colorado Part III Progress towards interpretation of the chemistry of the ore-forming fluid for OH vein* // *Economic Geology*. 1977. № 72. P. 1-24.
20. *Bauer M., Seifert T., Burish M., Krause J., Richter N., Gutzmer S.* Indium-bearing sulfides from Hammerlein skarn deposit, Erzbirge, Germany: evidence for late stage diffusion of indium into sphalerite // *Mineralium Deposita*. 2019. Vol. 54, issue 2. P. 175-192.
21. *Beaudoin G.* Acicular sphalerite enriched in Ag, Sb and Cu embedded within color-banded sphalerite from the Kokanee Range, BC // *Canadian Mineralogist*. 2000. Vol. 38, № 6. P. 1387-1398.
22. *Becker W., Lutz H.D.* Phase studies in the systems CoS-MnS, CoS-ZnS, and CoS-CdS // *Materials Research Bulletin*. 1978. Vol. 13, № 9. P. 907-911.

23. *Belissant R., Munoz M., Boiron M.-C., Luais B., Cathelineau M.* LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac – Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 2014. Vol. 126. P. 518-540.
24. *Belissant R., Munoz M., Boiron M.-C., Luais B.* Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by μ -XRF and K-edge μ -XANES: insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 2016. Vol. 177. P. 298-314.
25. *Bente K., Doering T.* Solid-state diffusion in sphalerites: an experimental verification of the “chalcopyrite disease” // *European Journal Mineralogy*. 1993. Vol. 5, № 3. P. 465-478.
26. *Bente K., Doering T.* Experimental studies on the solid state diffusion of Cu + In in ZnS and on “Disease”, DIS (Diffusion Induced Segregations) in sphalerite // *Mineralogy and Petrology*. 1995. №53. P.285
27. *Benzaazoua M., Marion P., Pinto A., Migeon H., Wagner F.E.* Tin and indium mineralogy within selected samples from the Neves Corvo ore deposit (Portugal): a multidisciplinary study // *Minerals Engineering*. 2003. Vol. 16, № 11. P. 1291-1302.
28. *Bernstein L.R.* Germanium geochemistry and mineralogy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. Vol. 49, № 11. P. 2409-2422.
29. *Beun J.A., Nitsche R., Lichtensteiger M.L.* Photoconductivity in ternary sulfides // *Physica*. 1960. Vol.26, № 8. P. 647-649.
30. *Boctor N.* Sphalerite geobarometry in Bodeninais ore, Bavaria // *American Mineralogist*. 1980. Vol. 65. P. 1031-1037.
31. *Bogdanov K., Tsonev D., Kuzmanov K.* Mineralogy of gold in the Elshitsa massive sulphide deposit, Sredna Gora zone, Bulgaria // *Minerals*. 1997. Vol. 33, №3. P. 219-229
32. *Bogdanov Y.A., Stavrov O.O.* Invisible gold in sulfides from seafloor massive sulfide edifices // *Geology of Ore Deposits*. 2003. Vol. 45, № 3. P. 201-212.
33. *Bohac P., Tanner V., Gauermann A.* Crystallization of sulphides in KSCN melts // *Crystal Research & Technology*. 1982. Vol. 17, № 6. P. 717-722.
34. *Bonnet J., Mosser-Ruck R., André-Mayer A.-S., Cauzid J., Bailly L.* Germanium distribution in sphalerite from North-East America MVT deposits: A multiscale study // *Acta Geologica Sinica*. 2014. Vol. 88, № 2. P. 437-439.
35. *Bonnet J., Cauzid J., Testemale D., Kieffer I., Proux O., Lecomte A., Bailly L.* Characterization of germanium speciation in sphalerite (ZnS) from Central and Eastern Tennessee, USA, by X-ray absorption spectroscopy // *Minerals*. 2017. Vol.7. P. 79.
36. *Boorman R.S.* Subsolidus studies in the ZnS-FeS-FeS₂ system // *Economic Geology*. 1967. Vol. 62, № 5. P. 614-631.
37. *Boorman R.S., Sutherland J.K.* Subsolidus phase relationships in the ZnS-In₂S₃ system: 600 - 1080°C // *Journal of Materials Science*. 1969. Vol. 4, № 8. P. 658-671.
38. *Boorman R.S., Sutherland J.K., Chernyshev L.V.* New data on the sphalerite-pyrrhotite-pyrite solvus // *Economic Geology*. 1971. Vol. 66. P. 670-675.
39. *Bortnikov N. S., Genkin A. D., Dobrovol'skaya M. G., Muravitskaya G. N., Filimonova A. A.* The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite; exsolution, coprecipitation, or "disease"? // *Economic Geology*. 1991. Vol.86 (5) P. 1070–1082.
40. *Bortnikov N.S., Dobrovol'skaya M.G., Genkin A.D., Naumov V.B., Shapenko V.V.* Sphalerite-galena geothermometers; distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotopes // *Economic Geology*. 1995. Vol. 90, №1. P. 155-180.
41. *Bortnikov N.S., Cabri L.J., Vikentiev I.V., Tagirov B.R., McMahon G., Burke E.A.J., Kieft C.* Roquesite and Cu-In-bearing sphalerite from Långban // *Canadian Mineralogist*. 1980. Vol.18. P. 361-363.
42. *Bragg W. L.* The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1913. 89(610), 248–277
43. *Brill B.A.* Trace element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia // *Canadian Mineralogist*. 1989. Vol. 27. P. 263-274.
44. *Briskey J.A.* Descriptive model of southeast Missouri Pb-Zn // *Mineral Deposit models: U.S. Geological Survey Bulletin*. 1986. P. 234-243.

45. *Bryndzia L.T., Scott S.D., Spry P.G.* Sphalerite and hexagonal pyrrhotite geobarometer. Experimental calibration and application to the metamorphosed sulfide ores of Broken Hill, Australia // *Economic Geology*. 1988. Vol. 83, №6. P. 1193-1204.
46. *Brummage W.H., Yager C.R., Lin C.L.* Effect on the exchange coupling of Mn²⁺ ions on the magnetic susceptibilities of ZnS-MnS crystals // *Physical Review*. 1964. Vol. 133. P. 765-767.
47. *Burke E.A.J., Kieft C.* Roquesite and Cu-In-bearing sphalerite from Langban, Bergslagen, Sweden // *Canadian Mineralogist* 1980. Vol. 18. P. 361-362.
48. *Cabri L.J., Campbell J.L., Laflamme J.H.G., Leigh R.G., Maxwell J.A., Scott J.D.* Proton-microprobe analysis of trace elements in sulfides from some massive sulfide deposits // *Canadian Mineralogist*. 1985. Vol. 23. P. 133-148.
49. *Cahill R.A., Shiley R.H.* Forms of trace elements in coal // *Proceedings: International Conference on Coal Science – Dusseldorf: Verlag Gluckauf, Essen*. 1981. 874 p.
50. *Campbell F.A., Ethier V.G.* Environment of deposition of the Sullivan orebody // *Mineralium Deposita*. 1983. Vol. 18, №1. P. 39-55.
51. *Cao J., Yang J., Zhang Y., Yang L., Wang D., Liu Y., Xie Z.* XAFS analysis and luminescent properties of ZnS: Mn²⁺ nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal structure // *Optical Materials*. 2010. V32, P. 643-647.
52. *Carrillo-Rosua J., Morales-Ruano S., Hach-Ali F.P.* Textural and chemical features of sphalerite from the Palai-Islica deposit (SE Spain): Implications for ore genesis and color // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*. 2008. Vol. 185, № 1. P.63-78.
53. *Carvalho J.R.S., Relvas J.M.R.S., Pinto A.M.M., Frenzel M.* Indium and selenium distribution in the Neves-Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal // *Mineralogical Magazine*. 2018. Vol. 82, №1. P. 5-41.
54. *Cassard D., Chabod J.C., Marcoux E., Bourguine B., Castaing C., Gros Y., Kosakevich A., Moisy M., Viallefond L.* Mise en place et origine des mineralisations du gisement a Zn, Ge, Ag (Pb, Cd), de Noailhac – Saint-Salvy (Tarn, France) // *Chronique de la Recherche Miniere*. 1996. Vol. 514. P. 3-37.
55. *Chaplygin I.V., Mozgova N.N., Mokhov A.V., Koporulina E.V., Bernhardt H.-J., Bryzgalov I.A.* Minerals of the system ZnS–CdS from fumaroles of the Kudriavy volcano, Iturup island, Kuriles, Russia // *Canadian Mineralogist*. 2007. Vol. 45, № 4. P. 709-722.
56. *Charbonnier M.* Contribution à l'étude des sulfures simples et mixtes des métaux des groupes I B (Cu–Ag) et II B (Zn–Cd–Hg) // *Charbonnier*. 1973. 164 p.
57. *Charbonnier M., Murat M.* Sur la détermination des diagrammes de phases à température ambiante des sulfures mixtes appartenant aux systèmes Zn–Cd–S, Zn–Hg–S, Cd–Hg–S // *C. r. Acad. sci*. 1974. Vol. 278, № 4. P. 259-261.
58. *Chareev D.A., Osadchii V.O., Shiryaev A.A., Nekrasov A.N., Koshelev A.V., Osadchii E.G.* Single-crystal Fe-bearing sphalerite: synthesis, lattice parameter, thermal expansion coefficient and microhardness // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2017. Vol. 44, № 4. P. 287-296.
59. *Chen K., Hou Q., Dong X., Zhang H., Li Y., Liu H., Huang Y., Li Q.* Structural transformation on Co-doped ZnS Nanoparticles. *15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS15)* // *Journal of Physics: Conference Series* 2013. Vol.430, 012077
60. *Chen S., Cheng H., Web D.* Enrichment mechanisms and implications of Tl-Cd-Ga in sulfides of Shaojiwan Pb-Zn deposit, Guizhou Province, China // *Acta Mineralogica Sinica*. 2012. 3.
61. *Chen W.W., Zwang J.V., Ardell A.J., Dunn B.* Solid-state phase equilibria in the ZnS-CdS system // *Materials Research Bulletin*. 1988. Vol. 23, № 11. P. 1667-1673.
62. *Chengfa W.* Two patterns of tin deposit zoning // *Geological review*.1986. Vol. 2
63. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* Structural materials science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2009. Vol. 603. P. 95-98.
64. *Cheroff G., Keller S.P.* Optical transmission and photoconductive and photovoltaic effects in activated and unactivated single crystals of ZnS // *Physical Review*. 1958. Vol. 111. P. 98-102.
65. *Chiaradia M., Tripodi D., Fontboté L., Reza B.* Geologic setting, mineralogy, and geochemistry of the early tertiary Au-rich volcanic-hosted massive sulfide deposit of La Plata, Western Cordillera, Ecuador // *Economic Geology*. 2008. Vol. 103, № 1. P. 161-183.

66. *Chryssoulis S.L., Surges L.J.* Behavior of tetrahedrite in the mill circuits of Brunswick Mining and smelting corporation ltd. Silver: Exploration, Mining and treatment // Inst. Mining Metall, London. 1988. P. 205-216.
67. *Cifici E.* Mercurian sphalerite from Akoluk deposit (Ordu, NE Turkey): Hg as a cathodoluminescence activator // Mineralogical Magazine. 2009. Vol. 73, № 2. P. 257-267.
68. *Clark A.H.* Arsenian sphalerite from mina Alcaran, Pampa Larga, Copiapo, Chile // American Mineralogist. 1970. Vol.55 (9-10). P.1794-1797.
69. *Clark M., Walsh S., Smith J.* The distribution of heavy metals in an abandoned mining area; a case study of Strauss Pit, the Drake mining area, Australia: implications for the environmental management of mine sites // Environmental Geology. 2001. Vol. 40, № 6, P. 655-663.
70. *Cook N.J., Etschmann B., Ciobanu C.L., Geraki K., Howard D.L., Williams T., Rae N., Fieber-Erdmann M., Rossner H., Holub-Krappe E., Eyert V., Luck I.* Structural properties of $Zn_{2-2x}(CuIn)_xS_2$ ($X \leq 1$) solid solution thin film obtained by EXAFS // Journal of Synchrotron Radiation. 1999. Vol. 6. P. 474-476.
71. *Cook N.J., Ciobanu C.L., Brugger J., Etschmann B., Howard D.L., de Jonge M.D., Ryan C., Paterson D.* Determination of the oxidation state of Cu in the substituted Cu-In-Fe-bearing sphalerite via μ -XANES spectroscopy // American Mineralogist. 2012. Vol. 97, № 2-3. P. 476-479.
72. *Cook N.J., Ciobanu C.L., Ehrig K., Slattery A., Verdugo-Ihl M.R., Courtney-Davies L., Gao W.* Advances and Opportunities in Ore Mineralogy // Minerals. 2017. Vol. 7. P. 233.
73. *Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danushevsky L., Melcher F.* Trace and minor elements in sphalerite // Geochimica and Cosmochimica Acta. 2009. Vol. 73. P. 4761-4791.
74. *Cook N.J., Ciobanu C.L., Williams T.* The mineralogy and mineral chemistry of indium in sulphide deposits and implications to mineral processing // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 108, № 3-4. P. 226-228.
75. *Cook N.J., Klemd R., Okrusch M.* Sulphide mineralogy, metamorphism and deformation in the Matchless massive sulphide deposit, Namibia // Mineralium Deposita. 1994. Vol. 29, № 1. P. 1-15.
76. *Cook N.J., Sundblad K., Valkama M., Nygard R.* Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals // Chemical Geology. 2011. Vol. 284, № 1-2. P. 62-73.
77. *Cook N.J., Ciobanu C.L., Brugger J., Etschmann B., Howard D.L., Martin D.J., Ryan C., Paterson D.* Determination of the oxidation state of Cu in the substituted Cu-In-Fe-bearing sphalerite via μ -XANES spectroscopy // American Mineralogist. 2012. Vol. 97 (2-3). P. 476-479.
78. *Cook N.J., Etschmann B., Ciobanu C.L., Geraki K., Howard D.L., Williams T., Rae N., Pring A., Chen G., Johannessen B., Brugger J.* Distribution and substitution mechanism of Ge in Ge-(Fe)-bearing sphalerite // Minerals. 2015. 5(2). P. 117-132.
79. *Cordero B., Gómez V., Platero-Pratz A.E., Reves M., Echeverra J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S.* Covalent radii revisited // Dalton Trans. 2008. Issue 21, 2832-2838
80. *Corrado C., Jiang Yu., Oba F., Kozina M., Bridges F., Zhang J.Z.* Synthesis, structural, and optical properties of stable Zn S: Cu, Cl-nanocrystals // Journal of Physical Chemistry A. 2009. Vol. 113. P. 3830-3839.
81. *Cugerone A., Cenki-Tok B., Chauvet A., Le Goff E., Bailly L., Alard O., Allard M.* Relationships between the occurrence of accessory Ge-minerals and sphalerite in Variscan Pb-Zn deposits of the Bossost anticlinorium, French Pyrenean Axial Zone: Chemistry, microstructures and ore-deposit setting // Ore Geology Reviews. 2018. Vol. 95. P. 1-19.
82. *Czamanske G.K.* The FeS content of sphalerite along the chalcopyrite-pyrite-bornite sulfur fugacity buffer // Economic Geology. 1974. Vol. 69, № 8. P. 1328-1334.
83. *Danushevsky L., Robinson P., Gilbert S., McGoldrick P.* Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS. Standard development and consideration of matrix effects // Geochemistry Exploration, Environment Analysis. 2011. Vol. 11. P. 51-60.
84. *De Waal S.A., Johnson J.A.* Chemical heterogeneity of sphalerite in a base metal sulfide deposit // Economic Geology. 1981. Vol. 76. P. 694-705.
85. *Di Benedetto F., Bernardini G.P., Costagliola P., Plant D., Vaughan D.J.* Compositional zoning in sphalerite crystals // American Mineralogist. 2005. Vol. 90, № 8-9. P. 1384-1392.

86. *Di Benedetto F., Bernardini G.P., Caneschi A., Cipriani C., Danti C., Pardi L., Romanelli M.* EPR and magnetic investigations on sulfides and sulphosalts // *European Journal of Mineralogy*. 2002. Vol. 14, № 6. P. 1053-1060.
87. *Dill H.G., Garrido M.M., Melcher F., Gomez M.C., Weber B., Luna L.I., Bahr A.* Sulfidic and non-sulfidic indium mineralization of the epithermal Au-Cu-Zn-Pb-Ag deposit San Roque (Provincia Rio Negro, SE Argentina) – with special reference to the “indium window” in zinc sulfide // *Ore Geology Reviews*. 2013. Vol. 51. P. 103-128.
88. *Dräger G., Frahm R., Materlik G., Brummer O.* On the multipole character of the X-ray transitions in the pre-edge structure of Fe K-edge absorption spectra // *Physica Status Solidi B*. 1988. Vol. 146. P. 287-293.
89. *Durmishaj B., Hyseni S.* Some differences on Py-Sph-Ga mineral phases in Hajvali - Badovc - Kizhnica, and Artana Mine (Electronic Microprobe Analyses). Trepca Ore Belt, Kosovo // *International Journal of Technology Enhancements and Emerging engineering research*. 2016. Vol. 4, №1. P.12-16.
90. *Einaudi M.T.* Sphalerite-pyrrhotite-pyrite equilibria: a re-evaluation // *Economic Geology*. 1968. Vol. 63, №7. P. 832-834.
91. *Eldridge C.S., Bourcier W.L., Ohmoto H., Barnes H.L.* Hydrothermal inoculation and incubation of the chalcopyrite disease in sphalerite // *Economic Geology*. 1988. Vol. 83, № 5. P. 978-989.
92. *El Goresy A., Ehlers K.* Sphalerites in EH chondrites. 1. Textural relations, compositions, diffusion profiles, and pressure-temperature histories // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. Vol. 53. P. 1657-1668.
93. *Evrard C., Fouquet Y., Moëlo Y., Rinnert E., Etoubleau J., Langlade J.A.* Tin concentration in hydrothermal sulphides related to ultramafic rocks along the Mid-Atlantic Ridge: a mineralogical study // *European Journal of Mineralogy*. 2015. Vol. 27, № 5. P. 627-638.
94. *Fiber-Erdmann M., Rossner H., Holub-Krappe E., Eyert V., Luck L.* Structural properties of $Zn_{2-x}(CuIn)_xS_2$ ($x < 1$) solid solution thin films obtained by EXAFS // *Journal of synchrotron Radiation*. 1999. Vol.6. P. 474-476
95. *Filimonova O.N., Trigub A.L., Tonkacheev D.E., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Chaplygin I.V., Kovalchuk E.V., Lafuerza S., Tagirov B.R.* Substitution mechanism in In, Au, and Cu-bearing sphalerites studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic and natural minerals // *Mineralogical Magazine*. 2019. 83(3). P. 435-451.
96. *Fleischer M.* Minor elements in some sulfide minerals // *Economic Geology*. 1955. Vol. 50. P. 970-1024.
97. *Fok M.V.* Forbidden bandwidth and effective charge of ions in the crystal lattice of ZnS // *Soviet Physics - Solid State*. 1963. Vol. 5. P. 1085-1088.
98. *Fraley K.L., Frank M.R.* Gold solubilities in bornite, intermediate solid solution, and pyrrhotite at 500°C to 700°C and 100MPa // *Economic Geology*. 2014. Vol. 109. P. 407-418.
99. *Frenzel M., Hirsch T., Gutzmer J.* Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type– A meta-analysis // *Ore Geology Reviews*. 2016. Vol. 76. P. 52-78.
100. *Frenzel M., Ketris M.P., Gutzmer J.* On the geological availability of germanium // *Mineralium Deposita*. 2014. Vol. 49. № 4. P. 471-486.
101. *Gagnevin D., Menuge J.F., Kronz A., Barrie C., Boyce A.J.* Minor elements in layered sphalerite as a record of fluid origin, mixing, and crystallization in the Navan Zn-Pb Ore Deposit, Ireland // *Economic Geology*. 2014. Vol. 109. № 6. P. 1513-1528.
102. *Gallard-Esquivel M.C., Cepedal A., Fuertes-Fuente M.* Enrichment in critical metals (In-Ge) and Te-Se in epithermal deposits of the ‘La Carolina’ district, San Luis, Argentina // *Mineralogical Magazine*. 2018. Vol. 82. №1. P. 61-87.
103. *Garnit H., Bouhlef S., Barca D., Craig A.J., Chaker C.* Phosphorite-hosted zinc and lead mineralization in the Sekarna deposit (Central Tunisia) // *Mineralium Deposita*. 2012. №47. P.545
104. *George L.L., Cook N.G., Ciobanu C.L.* Minor and trace elements in natural tetrahedrite-tennantite: effects of element partitioning among base metal sulfides // *Minerals*. 2017. Vol.7. №2. P.1-25

105. *Goeddeke C.R., Chapman J.B., Samson I.M.* Controls on indium mineralization in tin-tungsten-base metal deposits of the Canadian Appalachians // Geological Survey of Canada. 2015. P. 101-110.
106. *Gottesmann W., Kampe A.* Zn/Cd ratios in calcsilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia // *Chemie der Erde – Geochemistry*. 2007. Vol. 67. № 4. P. 323-328.
107. *Gottesmann W., Gottesmann B., Seifert W.* Sphalerite composition and ore genesis at the Tumurtijn-ovoo Fe-Mn-Zn skarn deposit, Mongolia // *Journal of Mineralogy and geochemistry*. 2009. Vol. 185. № 3. P. 249-280.
108. *Graeser M.* Minor elements in sphalerite and galena from Binnatal // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1969. Vol. 24. #2. P. 156-163 P. 156-163.
109. *Grammatikopoulos T.A., Valeyev O., Roth T.* Compositional variation in Hg-bearing sphalerite from the polymetallic Eskay Creek Deposit, British Columbia, Canada // *Chemie der Erde – Geochemistry*. 2006. Vol. 66. № 4. P. 307-314.
110. *Gray A.L.* Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analyst*. 1985. Vol. 110. P. 551-556.
111. *Guan Y., Huss G.R., Leshin L.A.* $^{60}\text{Fe} - ^{60}\text{Ni}$ and $^{53}\text{Mn} - ^{53}\text{Cr}$ isotopic systems in sulfides from unequilibrated enstatite chondrites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. Vol. 71, issue 16. P. 4082-4091.
112. *Guangchi T.* Geochemistry of Dispersed Elements and Mechanism of Their Metallogenesis // Geological Publishing House. 2003. 254 p.
113. *Gunther D., Hattendorf B.* Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Trends in Analytical Chemistry*. 2005. Vol. 24. P. 255-265.
114. *Hagni R.D.* Guidebook to the geology and environmental concerns in the Tri-State lead-zinc district, Missouri, Kansas, Oklahoma // Association of Missouri geologists. 1986.
115. *Hagni R.D.* Mineral paragenesis and trace element distribution in the Tri-State zinc-lead district Missouri, Kansas, Oklahoma // Missouri School of Mines and Metallurgy. 1962.
116. *Halbig J.B. A Ph.D.* Trace element studies in synthetic sulfide systems: the solubility of thallium in sphalerite and the partition of selenium between sphalerite and galena // The Pennsylvania State University. 1969.
117. *Hall W.E.* Unit cell Edges of Cobalt- and Cobalt-Iron-bearing Sphalerites // US Geological Survey Professional Papers. 1961. Vol. 424-B. P. 271-273.
118. *Hannington M.D., Scott S.D.* Sulfidation equilibria as guides to gold mineralization in volcanogenic massive sulfides; evidence from sulfide mineralogy and the composition of sphalerite // *Economic Geology*. 1989. Vol. 84, № 7. P. 1978-1995.
119. *Hannington M. D., Tivey M. K., Larocque A.C.L., Petersen S., Rona P.A.* The occurrence of gold in sulfide deposits of the Tag Hydrothermal Field, Mid Atlantic Ridge // *Canadian Mineralogist*. 1995. Vol. 33. P. 1285-1310.
120. *Lei H., Wang Z., Lu A., Gu X., Yi L.* A typomorphic study of sphalerite from the Hutouya Pb-Zn deposit in Qinghai Province // *Acta Petrologica et Mineralogica*. 2014. Vol. 5. P. 924-936
121. *Hayba D.O.* Environment of ore deposition in the Greed mining district, Colorado: Part V. Epithermal mineralization from fluid mixing in the OH vein // *Economic Geology*. 1997. Vol. 92. P. 29-44.
122. *Hekinian R., Ferner M., Bischoff J.U., Picoi P., Sharks W.C.* Sulfide deposits from the East Pacific Rise near 21° N // *Science*. 1980. Vol. 207. 433 p.
123. *Hofer H.E., Brey G.P., Schulz-Dobrick B., Oberhansli R.* The determination of the oxidation state of iron by the electron microprobe // *European Journal of Mineralogy*. 1994. Vol. 6. P. 407-418.
124. *Hofmann C., Henn U.* Grune sphalerit aus Zaire // *Z. Deutsch Gemmology. Gesellschaft*. 1984. Vol. 33. № 1-2. P. 72-74.
125. *Holton W.C., DeWil M., Watts R.K., Estle T.L., Schneider J.* Paramagnetic copper centres in ZnS // *Journal of Physicas and Chemistry of Soilds*. 1969. Vol. 30. P. 963-977.
126. *Holl R., Kling M., Schroll E.* Metallogenesis of germanium – A review // *Ore Geology Reviews*. 2007. Vol. 30, issue 3-4. P. 145-180.
127. *Houghton J.L., Wayne C., Shanks III W.C., Sezfried Jr. W.E.* Massive sulfide deposition and trace element remobilization in the Middle Valley sediment-hosted hydrothermal system, northern Juan de Fuca Ridge // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. Vol. 68, № 13. P. 2863-2873.

128. *Hoy-Benitez L.A., Colina Ruiz R.A., Lezama-Pancheco J.S., Mustre de Leon, Espinosa-Faller F.J.* Local atomic structure and lattice defect analysis in heavily Co-doped ZnS thin films using X-ray absorption fine structure spectroscopy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020. Vol. 136, 109154.
129. *Hurley T.D., Crocket J.H.* A gold-sphalerite association in a volcanogenic base-metal-sulfide deposit near Tilt Cove, Newfoundland // *The Canadian Mineralogist*. 1985. Vol. 23. P. 423–430.
130. *Huston D.L., Jablonski W., Sie S.H.* The distribution and mineral hosts of silver in Eastern Australian volcanogenic massive sulfide deposits // *Canadian Mineralogist*. 1996. Vol. 34. P. 529-546.
131. *Huston D.L., Sie S.H., Suter G.F., Cooke D.R., Both R.A.* Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite: comparison with delta ³⁴S values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems // *Economic Geology*. 1995. Vol. 90, № 5. P. 1167-1196.
132. *Hutcheon I.* Calculation of metamorphic pressure using the sphalerite-pyrrhotite-pyrite equilibrium // *American Mineralogist*. 1978. Vol. 63. P. 87-95.
133. *Hutcheon I.* Calculated phase relations for pyrite-pyrrhotite-sphalerite: correction // *American Mineralogist*. 1980. Vol. 65. P. 1063-1084.
134. *Hutchison M.N., Scott S.D.* Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S system // *Economic Geology*. 1981. Vol. 76. P. 143-153.
135. *Hutchison M.N., Scott S.D.* Experimental calibration of the sphalerite cosmobarometer // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1983. Vol. 47. P. 101-108.
136. *Intiomale M.M., Oosterbosch R.* Geologie et géochimie du gisement de Kipushi, Zaire // *Annales de la Société géologique de Belgique*. 1974. P. 123-164.
137. *Ishihara S., Hoshino K., Murakami H., Endo Y.* Resource evaluation and some genetic aspects of indium in the Japanese ore deposits // *Resource Geology*. 2006. Vol. 56, № 3. P. 347-364.
138. *Ishihara S., Endo Y.* Indium and other trace elements in volcanogenic massive sulfide ores from the Kuroko, Besshi and other types in Japan // *Bulletin of the Geological Survey of Japan*. 2007. Vol. 58. P. 7-22.
139. *Ishihara S., Qin K., Wang Y.* Resource evaluation of indium in the Dajing tin-polymetallic deposits, Inner Mongolia, China // *Resource Geology*. 2008. Vol. 58, №1. P. 72-79.
140. *Ishihara S., Murakami H., Marquez-Zavalía M.F.* Inferred Indium Resources of the Bolivian Tin Polymetallic Deposits // *Resource Geology*. 2011. Vol. 61, №2. P.174-191.
141. *Iwanowski R.J., Ławniczak-Jabłońska K.* EXAFS studies of local atomic structure in Zn_{1-x}Mn_xS // *Solid State Communications*. 1996. Vol. 97. P. 879-885.
142. *Iwanowski R.J., Ławniczak-Jabłońska K.* EXAFS determination of bond lengths in Zn_{1-x}Fe_xS ternary alloys // *Acta Physica Polonica A*. 1997. Vol. 91, № 4. P. 797-801.
143. *Iwanowski R.J., Ławniczak-Jabłońska K., Golacki Z., Traverse A.* Tetrahedral covalent radii of Mn, Fe, Co and Ni estimated from extended X-ray absorption fine structure studies // *Chemical Physics Letters*. 1998. Vol. 283. P. 313-318.
144. *Jackson S.E., Longerich H.P., Dunning G.R., Fryer B.G.* The application of laser-ablation microprobe: inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ trace element determination in minerals // *Canadian Mineralogist*. 1992. Vol. 30, № 4. P. 1049-1064.
145. *Johan Z.* Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with copper // *Mineralogy and Petrology*. 1988. Vol. 39, №3-4. P. 211-229.
146. *Johan Z., Oudin E., Picot P.* Analogues germanifères et gallifères des silicates et oxydes dans les gisements de zinc des Pyrénées centrales, France. Argutite et carboirite, deux nouvelles espèces minérales // *Tschermak's mineralogische und petrographische Mitteilungen*. 1983. Vol. 31. P. 97-119.
147. *Johan Z., Oudin E.* Presence de grenats, Ca₃Ga₂[GeO₄]₃, Ca₃Al₂[(Ge, Si) O₄]₃ et d'un équivalent ferrifère, germanifère et gallifère de la sapphirine, Fe₄(Ga, Sn, Fe)₄(Ga, Ge)₆O₂₀ dans la blende des gisements de la zone axiale pyrénéenne. Conditions de formation des phases germanifères et gal // *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. 1986. P. 811-816.
148. *Jonsson E., Hogdahl K., Majka J., Lindeberg T.* Roquesite and associated Indium-bearing sulfides from a Paleoproterozoic carbonate-hosted mineralization: Lindbom's prospect, Bergsladen, Sweden // *Canadian Mineralogist*. 2013. Vol. 51, № 4. P. 629-641.

149. Jovic S.M., Guido D.M., Schalamuk I.B., Rios F.J., Tassinari C.G., Recio C. Pinguino In-bearing polymetallic vein deposit, Deseado Massif, Patagonia, Argentina: characteristics of mineralization and ore-forming fluids // *Mineralium Deposita*. 2011. Vol.46, №3. P. 257-271.
150. Kaneko S., Aoki H., Nonaka I., Imoto F., Matsumoto K. Solid solution and phase transformation in the system ZnS-MnS under hydrothermal conditions// *Journal of the Electrochemical Society*. 1983. Vol. 130, № 12. P. 2487-2489.
151. Kato A. Sakuraiite, a new mineral// *Chigaku Kenkyu*. 1965. Vol.1-5.
152. Kelley K.D., Leach D.L., Johnson C.A., Clark J.L., Fayek M., Slack J.F., Anderson V.M., Ayuso R.A., Ridley W.I. Textural, compositional, and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the Red Dog Zn-Pb-Ag deposits, Brooks Range, Alaska: implications for ore formation // *Economic Geology*. 2004. Vol. 99, №7. P. 1509-1532.
153. Khant W., Warmada I.W., Idrus A., Setijadji L.D., Watanabe K. Sphalerite's mineral chemistry and sulfidation state of polymetallic epithermal quartz veins at Soripesa prospect area, Sumbawa island, Indonesia // *Proceedings of International Conference on Geological Engineering Geological Engineering Department, Engineering Faculty, GadjahMada University*. 2013.
154. Kieft C., Holmgren J., Eriksson G. The silver-mercury-antimony minerals of Sala, Sweden // *Canadian Mineralogist* 1987. Vol. 25. P. 647-658.
155. Kieft K., Damman A.H. Indium-bearing Chalcopyrite and Sphalerite from the Gåsborn area, West Bergslagen, Central Sweden// *Mineralogical Magazine*. 1990. Vol. 374. P. 109-112.
156. Kissin S.A., Owens D.R. The crystallography of sakuraiite // *Canadian Mineralogist*. 1986. Vol. 24, №4. P. 679-683.
157. Knitter S., Binnewise M. Chemical vapour transport of solid solutions. 5. Chemical vapour transport of MnS/ZnS and FeS/MnS mixed crystals // *Zeitschrift. Anorganische. Allgem. Chemie*, 1999, 1582-1588
158. Koelmans H. Association and dissociation of centres in luminescent ZnS-In // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1960. Vol. 17. P. 69-79.
159. Kojima S., Sugaki A. Phase relations in the central portion of the Cu-Fe-Zn-S system between 800-500°C // *Mineralogical Journal*. 1984. Vol. 12. P. 15-28.
160. Kojima S., Sugaki A. Phase relations in the Cu-Fe-Zn-S system between 500°C and 300°C under hydrothermal conditions // *Economic Geology*. 1985. Vol. 80, №1. P. 158-171.
161. Kolodziejczyk J., Prsek J., Voudouris P., Melfos V., Asllani B. Sn-bearing minerals and associated sphalerite from Lead-Zinc deposits, Kosovo: An Electron Microprobe and LA-ICP-MS study // *Minerals*. 2016. Vol. 6, № 2. 42 p.
162. Koski R.A., Clague D.A., Oudin E. Mineralogy and chemistry of massive sulfide deposits from the Juan de Fuca Ridge // *GSA Bulletin*. 1984. Vol. 95, № 8. P. 930-945.
163. Kramer V., Hirth H., Hofherr M., Trah H.-P. Phase studies in the systems Ag₂Te-Ga₂Te₃, ZnSe-In₂S₃ and ZnS-Ga₂S₃ // *Thermochimica Acta*. 1987. Vol.112, № 1. P. 89-94.
164. Kullerud G. The FeS-ZnS system: a geological thermometer // *Norsk Geologisk Tidsskrift*. 1953. Vol. 32. P. 61-147.
165. Kullerud G., Yoder H. S. Pyrite stability relations in the Fe-S system // *Economic Geology*. 1959. Vol. 54. №. 4. C. 533-572.
166. Kremmheller A., Levine A.K., Gashurov G. Hydrothermal preparation of the two-component solid solution from II-VI compounds // *Journal of Electrochem Society*. 1960. Vol. 107. P. 12-15.
167. Kroger F.A. Formation of solid solutions in the system zinc sulfide-manganese sulfide // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1939. Vol. 100, № 1-6. P. 543-546.
168. Labrenz M., Druschel G.K., Thomsen-Ebert T., Gilbert B., Welch S.A., Kemner K.M., Logam G.A., Summons R.E., De Stasio G., Bond P.L., Lai B., Kelly S.D., Banfield J.F. Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria // *Science*. 2000. Vol. 290. P. 1744-1747.
169. Lappe F., Niggli A., Nitsche R., White J.G. The crystal structure of In₂ZnS₄, // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1962. Vol. 117, № 2-3. P. 146-152.
170. Lawniczak-Jablonska K., Golacki Z. Extended X-ray absorption fine structure studies of Co doped ZnS and ZnSe alloys // *Acta Physica Photonica A*. 1994. Vol. 86, № 5. P. 727-735.
171. Lawniczak-Jablonska K., Iwanowski R.J., Golacki Z., Traverse A., Pizzini S., Fontaine A. Correlation between XANES of the transition metals in ZnS and ZnSe and their limit of solubility // *Physica B*. 1995. Vol. 208-209. P. 497-499.

172. *Lawniczak-Jablonska K., Iwanowski R.J., Golacki Z., Traverso A., Pizzini S., Fontaine A., Winter I.* Local electronic structure of ZnS and ZnSe doped by Mn, Fe, Co, Ni from X-ray absorption near-edge structure studies // *Physical Review B*. 1996. Vol. 53. P. 1119-1128.
173. *Lei H., Wang Z., Lu A., Gu X., Yi L.* (2014) A typomorphic study of sphalerite from Hutouya Pb-Zn deposit in Qinghai Province. // *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 10
174. *Lepetit P., Bente K., Doering T., Luckhaus S.* Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2003. Vol. 30, № 4. P. 185-191.
175. *Lerouge C., Gloaguen E., Wille G., Bailly L.* Distribution of In and other rare metals in cassiterite and associated minerals on Sn ± W ore deposits of the Western Variscan Belt // *European Journal of Mineralogy*. 2017. Vol. 29, № 4. P. 739-753.
176. *Li B., Gu X., Han R., Wen S.* Trace element geochemistry of sphalerite in Huize lead-zinc deposit, northeast Yunnan, China // *International Conference on Multimedia Technology*. Hangzhou, China. 2011.
177. *Li J.* The Tl-Zn-S and Tl-Cd-S systems in comparison with Tl-Hg-S system // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*. 1993. Vol. 166. P. 53-58.
178. *Li S., Lein A.Y., Ulyanov A.A.* Trace elements and their distribution in sulfides from black smokers of the Broken Spur hydrothermal vent field (Mid-Atlantic Ridge) // *Moscow University Geology Bulletin*. 2010. Vol. 65, issue 4. P.254-258.
179. *Li Y., Tao Y., Zhu F., Liao M., Xiong F., Deng X.* Distribution and existing state of indium in the Gejiu Tin polymetallic deposit, Yunnan Province, SW China // *Chinese Journal of Geochemistry*. 2015. Vol. 34, № 4. P. 469-483.
180. *Liu J., Rong Y., Zhang S., Liu Z., Zheng W.* Indium mineralization in the Xianghualing Sn-polymetallic Orefield in Southern Hunan, Southern China // *Minerals*. 2017. Vol. 7, № 9. 173 p
181. *Liu J., Gu X., Shao Y., Feng Y., Lai J.* Indium Mineralization in Copper-Tin Stratiform Skarn Ores at the Saishitang-Rilonggou Ore Field, Qinghai, Northwest China // *Resource Geology*. 2016. Vol. 66, № 4. P. 351-367.
182. *Liu J., Rong Y., Zhang S.* Mineralogy of Zn-Hg-S and Hg-Se-S series minerals in carbonate-hosted mercury deposits in Western Hunan, South China // *Minerals*. 2017. Vol. 7, №6.101.
183. *Li S., Lein A.Yu., Ul'yanov A.A.* Trace Elements and Their Distribution in Sulfides from Black Smokers of the Broken Spur Hydrothermal Vent Field (Mid Atlantic Ridge) // *Moscow University Geology Bulletin*. 2010. Vol. 65, №. 4. P. 254-258.
184. *Liu T., Ye L., Zhou J.-X., Wang X.-L.* Cd primarily isomorphously replaces Fe but not Zn in sphalerite // *Acta Mineralogica Sinica*. 2010. Vol. 2.
185. *Lockington J.A., Cook N.J., Ciobanu C.L.* Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits // *Mineralogy and Petrology*. 2014. Vol. 108, № 6. P. 873-890.
186. *Luais B.* Isotopic fractionation of germanium in iron meteorites: Significance for nebular condensation, core formation and impact processes // *Earth and Planetary Science Letters*. 2007. Vol. 262, № 1-2. P. 21-36.
187. *Lusk J., Calder B.O.E.* The composition of sphalerite and associated sulfides in reactions of the Cu-Fe-Zn-S, Fe-Zn-S and Cu-Fe-S systems at 1bar and temperatures between 250 and 535°C // *Chemical Geology*. 2004. Vol. 203, № 3-4. P. 319-345.
188. *Lusk J., Ford C.E.* Experimental extension of the sphalerite geobarometer to 10kbar // *American Mineralogist*. 1978. Vol. 63. P. 516-519.
189. *Lusk J., Scott S.D., Ford C.E.* Phase relations in the Fe-Zn-S system to 5 kbars and temperatures between 325 and 150°C // *Economic Geology*. 1993. Vol. 88, № 7. P. 1880-1903.
190. *Marfunin A.S.* Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals // *Mineralogical Magazine*. 1979. Vol. 43, № 330. P. 829.
191. *Martin J.D., Gil A.S.I.* An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850°C and up to 1 Gpa // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69, № 4. P. 995-1006.
192. *Martin M., Janneck E., Kermer R., Patzig A., Reichel S.* Recovery of indium from sphalerite ore and flotation tailings by bioleaching and subsequent precipitation processes // *Minerals Engineering*. 2015. Vol. 75. P. 94-99.
193. *Martindale J., Hagemann S., Huston D., Danyushevsky L.* Integrated stratigraphic-structural-hydrothermal alteration and mineralisation model for the Kangaroo Caves zinc-copper deposit, Western Australia // *Australian Journal of Earth Sciences*. 2014. Vol. 61, № 1. P.159-185.

194. *Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V.* Study of Trace Element Zonation in Vent Chimneys from the Silurian Yaman-Kasy Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposit (Southern Urals, Russia) Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS) // *Economic Geology*. 2009. Vol. 104, №8. P. 1111-1141.
195. *Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V., Herrington R.J., Ayupova N.R., Zaykov V.V., Lein A.Y., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Y., Tessalina S.G.* Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers // *Ore Geology Reviews*. 2017. Vol. 85. P. 64-106.
196. *Mavrogenes J.A., MacIntosh I.W., Ellis D.J.* Partial melting of the Broken Hill galena-sphalerite ore: experimental studies in the system PbS-FeS-ZnS-(Ag₂S) // *Economic Geology*. 2001. Vol. 96. № 1. P. 205-210.
197. *McClung C.R., Viljoen F.* A detailed mineralogical assessment of sphalerites from the Gamsberg zinc deposit, South Africa: The manganese conundrum // *Minerals Engineering*. 2011. Vol. 24. № 8. P. 930-938.
198. *Melcher F., Oberthur T., Rammlmair D.* Geochemical and mineralogical distribution of germanium in the Khusib Springs Cu-Zn-Pb-Ag sulfide deposit, Otavi Mountain Land, Namibia // *Ore Geology Review*. 2006. Vol. 28. № 1. P. 32-56.
199. *Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danushevsky L., Large R., Yuminov A.M., Sadykov S.A.* Gold- and silver-rich massive sulfides from the Semenov-2 hydrothermal field 13°31.13'N, Mid-Atlantic Ridge: a case of magmatic contribution? // *Economic Geology*. 2017. Vol. 112. P. 741-773.
200. *Mercer C.N.* Indium: bringing liquid-crystal displays into focus // U.S. Geological Survey Fact Sheet. 2015. 3012 p.
201. *Mercier-Langevin P., Hannington M.D., Dubé B., Bécu V.* The gold content of volcanogenic massive sulfide deposits // *Mineralium Deposita*. 2011. Vol.46. P. 509-539.
202. *Mishra B., Mookherjee A.* Geothermometry based on fractionation of Mn and Cd between coexisting sphalerite and galena from some carbonate-hosted sulfide deposits in India // *Mineralium Deposita*. 1988. Vol. 23. 179 p.
203. *Mizuta T.* Compositional homogenization of sphalerite in hydrothermal ore deposits of Japan by Post-depositional Diffusion Processes: with particular reference to metamorphosed besshi-type deposits // *Mining Geology*. 1988. Vol. 38, № 3. P. 263-278.
204. *Mizuta T.* Interdiffusion rate of zinc and iron in natural sphalerite // *Economic Geology*. 1988. Vol. 83, № 6. P. 1205-1220.
205. *Mizuta T., Scott S.D.* Kinetics of iron depletion near pyrrhotite and chalcopyrite inclusions in sphalerite; the sphalerite speedometer // *Economic Geology*. 1997. Vol. 92, № 7-8. P. 772-783.
206. *Moh G.H.* Tin-containing mineral systems, part II: phase relations and mineral assemblages in the Cu-Fe-Zn-Sn-S system // *Chemie der Erde*. 1975. Vol.34. P.1-61
207. *Moh G.H., Jager A.* Phasengleichgewichte des Systems Ge-Pb-Zn-S in Relation zu Germanium-Gehaltenalpiner Pb-Zn-Lagerstätten // *Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt Wien*. 1978. P. 437-440.
208. *Moles N.R.* Sphalerite composition on relation to deposition and metamorphism of the Foss stratiform Ba-Zn-Pb deposit, Aberfeldy, Scotland // *Mineralogical Magazine*. 1983. Vol. 47. P. 487-500.
209. *Moller P., Dulski P.* Germanium and gallium distribution in sphalerite. In *Formation of Hydrothermal Vein Deposits - Case Study of the Pb-Zn, Baryte and Fluorite Deposits of the Harz Mountains* // *Monograph Series on Mineral Deposits*. 1993. Vol. 30. P. 189-196.
210. *Moller P., Dulski P., Schneider H.J.* Interpretation of Ga and Ge content in Sphalerite from the Triassic Pb-Zn Deposits in the Alps. In: *Schneider H.J. (ed.) Mineral Deposits in the Alps and of the Alpine Epoch in Europe* // *Special Publication №3 of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits*. Springer. 1983. Vol. 3
211. *Moskalyk R.R.* Gallium the backbone of the electronics industry // *Minerals*. 2003. Vol. 16. P. 921-929.

212. *Moss R., Scott S.D.* Geochemistry and mineralogy of gold-rich hydrothermal precipitates from the Eastern Manus Basin, Papua, New Guinea // *Canadian Mineralogist*. 2001. Vol. 39. № 4. P. 957-978.
213. *Moura M.A., Botelho N.F., Mendonca F.* The indium-rich sulfides and rare arsenates from of the Sn-In-mineralized Mangabeira A-type granite, central Brazil // *Canadian Mineralogist*. 2007. Vol. 45, № 3. P. 485-496.
214. *Murakami H., Ishihara S.* Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study // *Ore Geology Reviews*. 2013. Vol. 53. P. 223-243.
215. *Murao S., Sie S.H., Suter G.F.* Distribution of rare metals in kuroko-type ore: a PIXEPROBE study // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1996. Vol. 109-110. P. 627-632
216. *Murao S., Deb M., Furuno M.* Mineralogical evolution of indium in high grade tin-polymetallic hydrothermal veins - a comparative study from Toshama, Haryana State, India and Goka, Naegi District, Japan // *Ore Geology Reviews*. 2008. Vol. 33. P. 490-504.
217. *Murcielago A., Garsia-Sanchez A.S.R.* Zinc, cadmium and thallium distribution in soils and plants of an area impacted by sphalerite-bearing mine wastes // *Geoderma*. 2013. Vol. 207-208. P. 25-34.
218. *Nagase T., Kojima S.* A SEM examination of the chalcopyrite disease textures and its genetic implications // *Mineralogical Magazine*. 1997. Vol. 61. P. 89-97.
219. *Newton T.* Geochemistry of the Timberville Zn-Pb. District, Rockingham County, VA. 2013.
220. *Nitsche R.* Crystal growth and phase investigations in multi-component systems by vapour transport // *Journal of Crystal Growth*. 1971. Vol. 9. P. 238-243.
221. *Nitta E., Kimata M., Hoshino M., Echigo T., Hamasaki S., Nishida N., Shimizu M., Akasaka T.* Crystal chemistry of ZnS minerals formed as high-temperature volcanic sublimates: matraite identical with sphalerite // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2008. Vol. 103. P. 145-151.
222. *Norris D.J., Efros A.L., Erwin S.C.* Doped nanocrystals // *Nature*. 2008. Vol.319. P. 1776-1779.
223. *Nriagu J.O.* History, production, and uses of thallium. In *Thallium in the Environment* // John Wiley and Sons. 1998. P. 1-14.
224. *Oen I.S., Kager P., Kieft C.* Oscillatory zoning of a discontinuous solid-solution series // *American Mineralogist*. 1980. Vol. 65. P. 1220-1232.
225. *Ohta E.* Occurrence and chemistry of Indium-containing Minerals from the Toyoha Mine, Hokkaido, Japan // *Mining Geology*. 1989. Vol. 39. № 6. P. 355-372.
226. *Oliveira D.P.S., Matos J.X., Rosa C.J.P., Figueiredo M.O., Silva T.P., Guimaraes F., Carvalho J.R.S., Pinto A.M.M., Relvas J.R.M.S., Reiser F.K.M.* The Lagoa Salgada orebody, Iberian Pyrite Belt, Portugal // *Economic Geology*. 2011. Vol. 106. P. 1111-1128.
227. *Olivo G.R., Gibbs K.* Paragenesis and mineral chemistry of alabandite (MnS) from the Ag-rich Santo-Toribio epithermal Deposit, Northern Peru // *Mineralogical Magazine*. 2003. Vol. 67. P. 95-102.
228. *Ono S., Hirai K., Matsueda H., Kabashima T.* Polymetallic mineralization at the Suttu Vein-type Deposit, Southwestern Hokkaido, Japan // *Resource Geology*. 2004. Vol. 54. Issue 4. P. 453-464.
229. *Orberger B., Pasava J., Gallien J.-P., Daudin L., Trocelier P.* Se, As, Mo, Ag, Cd, In, Sb, Ot, Au, Tl. Re traces in biogenic and abiogenic sulfides from Black Shales (Selwyn Basin, Yukon Territory, Canada): a nuclear microprobe study // *Nuclear Instrument Methods Physics Research. Section B: Interactions with Materials and Atoms*. 2003. Vol. 210. P. 441-448.
230. *Osadchii E.G.* Solid solutions and phase relations in the system $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS-CdS}$ at 850 and 700°C // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*. 1986. Vol. 155. P. 23-38
231. *Osadchii E.G.* The kesterite-velikite ($\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{-}_x\text{Hg}_x\text{SnS}_4$) and sphalerite-metacinnabarite ($\text{Zn}_{1-x}\text{Hg}_x\text{S}$) solid solutions in the system $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS-HgS}$ at temperatures of 800, 700 and 550°C. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*. 1990. P. 13-34.
232. *Paiement J.-P., Beaudoin G., Paradis S., Ulrich T.* Geochemistry and Metallogeny of Ag-Pb-Zn Veins in the Purcell Basin, British Columbia // *Economic Geology*. 2012. Vol. 107. P. 1303-1320.
233. *Palero-Femandey F.J., Martin-Izard A.* Trace element contents in galena and sphalerite from ore deposits of the Alcurdia Valley mineral field (Eastern Sierra Morena, Spain) // *Journal of Geochemical Exploration*. 2005. Vol. 86, № 1. P. 1-25.

234. *Paradis S.* Indium, germanium and gallium in volcanic- and sediment-hosted base-metal sulphide deposits // Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings. British Columbia Ministry of Energy and Mines, British Columbia Geological Survey Paper. 2015. P. 23-29.
235. *Parasyuk O.V., Voronyuk S.V., Gulay L.D., Davidyuk G.Y., Halka V.O.* Phase diagram of the CuInS-ZnS system and some physical properties of solid solution phases // Journal of Alloys and Compound. 2003. Vol. 348. P. 57-64.
236. *Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J.* Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2011. Vol. 26, № 12. 2508 p.
237. *Patrick R.A.D., Howell R.J.* The genesis of the West Shropshire Orefield: evidence from fluid inclusions, sphalerite chemistry, and sulfur isotopic ratios // Geological Journal. 1991. Vol. 26. P. 101-115.
238. *Patrick R.A.D., Dorling M., Polya D.A.* TEM study of indium- and copper-bearing growth-banded sphalerite // Canadian Mineralogist. 1993. Vol. 31, № 1. P. 105-117.
239. *Patrick R.A.D., Mosselmans J.F.W., Charnock J.M.* An X-ray absorption study of doped sphalerites // European Journal of Mineralogy. 1998. Vol. 10. P. 239-249.
240. *Pavlova G.G., Borovikov A.A.* Silver-antimony deposits of Central Asia: physico-chemical model of formation and sources of mineralization // Australian Journal of Earth Sciences. 2010. Vol. 57 P.755-775.
241. *Pfaff K., Koenig A., Wenzel T., Ridley I., Hildebrandt H.I., Leach D., Markl G.* Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications to their genesis // Chemical Geology. 2011. Vol. 286, № 3-4. P. 118-134.
242. *Pham M.T., Ca N.X., Loan P.N., Tran N., Huy B.T., Dang N.T., Phan T.L.* Electronic Structure and Ferromagnetism in Zincblende Zn_{1-x}Co_xS Nanoparticles // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 2019. Vol. 32, 1761-1768
243. *Pirri I.V.* On the occurrence of selenium in sulfides of the ore deposits of Bacca Locci (Gerrei, SE Sardinia) // Neu Jahrbuch für Mineralogie. Monatsch. 2002. P. 207-224.
244. *Pitcairn I.K., Teagle D.A.H., Craw D., Olivo G.R., Kerrich R.B., Tim S.* Sources of metals and fluids in orogenic gold deposits: insights from the Otago and Alpine Schists, New Zealand // Economic Geology. 2006. Vol. 101. P. 1525-1546.
245. *Posfai M., Dunin-Borkowski R.E.* Sulfides in biosystems // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2006. Vol. 61. P. 679-714.
246. *Potter R.W., Barnes H.L.* Phase relations in the binary Hg-S // American Mineralogist. 1978. 63, P. 1143-1152
247. *Pring A., Tarantino S.C., Tenailleau C., Etchmann B., Capreuter M.A., Yhang M., Liu Z., Withers R.L.* The crystal chemistry of Fe-bearing sphalerites; an infrared spectroscopic study // American Mineralogist. 2008. Vol. 93. P.591-597.
248. *Qian Z., Xiaoqing Z., Yuliang H., Junjie J., Dapeng W.* Indium enrichment in the Meng'entaolegai Ag-Pb-Zn Deposit // Resource Geology. 2008. Vol. 56, № 3. P. 337-346.
249. *Qian Y., Xinyhi Y., Jiazong P., Shao S.* Geochemical enrichment and mineralization of Indium // Chinese Journal of Geochemistry. 1998. Vol. 17. № 3. P. 221-225.
250. *Quian X.* Trace elements in sphalerite and galena and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits // Chinese Journal of Geochemistry. 1987. Vol. 6. P. 177-190.
251. *Radautsan S.I., Donika F.G., Kyosse G.A., Mustya I.G.* Polytypism of ternary phases in the system Zn-In-S // Physica status solidi. 1970. Vol.37, № 2. P. 123-127.
252. *Radosavljević S.A., Stojanović J.N., Radosavljević-Mihajlović A.S., Vuković N.S.* (Pb-Sb)-bearing sphalerite from the Čumavići polymetallic ore deposit, Podrinje Metallogenic District, East Bosnia and Herzegovina // Ore Geology Reviews. 2016. Vol. 72. P. 253-268.
253. *Rager H., Amthauer G., Bernroider M., Schurmann K.* Colour, crystal chemistry and mineral association of a green sphalerite from Steinpert, Dill Syncline, FRG // European Journal of Mineralogy. 1996. Vol. 8. P. 1191-1198.
254. *Rambaldi E.R., Rayan R.S., Housley R.M., Wang D.* Gallium-bearing sphalerite in a metal sulfide nodule of the Qingzhen (EH₃) chondrite // Meteoritics & Planetary Science. 1986. Vol. 21. P. 23-31.

255. *Ravel B., Newville M.* ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *Journal of Synchrotron Radiation*. 2005. Vol. 12. P. 537-541.
256. *Rehr J.J., Albers R.C.* Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure // *Reviews in Modern Physics*. 2000. Vol. 72. P. 621-654.
257. *Rehr J.J., Ankudinov A.L.* Progress in the theory and interpretation of XANES // *Chemistry Reviews*. 2005. Vol. 249. P. 131-140.
258. *Rooymans C.J.* A phase transformation in the wurtzite and zinc blende lattice under pressure // *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 1963. Vol. 25. P. 253-255.
259. *Ryalli W.R.* Mercury in the Broken Hill (N.S.W., Australia) lead-zinc-silver lodes // *Journal of Geochemical Exploration*. 1979. Vol. 11, № 2. P. 175-194.
260. *Sack R.O.* Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 2000. Vol. 64. P. 3803-3812.
261. *Sahlstrom F., Arribas A., Dirks P., Corral I., Chang Z.* Mineralogical Distribution of Germanium, Gallium and Indium at the Mt Carlton High-Sulfidation Epithermal Deposit, NE Australia, and Comparison with similar deposits worldwide // *Minerals*. 2017. Vol. 7, № 11. P. 213.
262. *Saint-Eidukat B., Mecher F., Lodziak J.* Zinc-germanium ores of the Tres Marias Mine, Chihuahua, Mexico // *Mineralium Deposita*. 2009. Vol. 44. P. 363-378
263. *Samara G.A., Drickamer H.G.* Pressure induced phase transitions in some II-IV compounds // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1962. Vol. 23. P. 457-461.
264. *Sasvari K.* ZnS mineral with ZnS-3R crystal structure // *Acta Mineralogica-Petrographica*. 1958. Vol. 11. P. 23-27.
265. *Sayers D.E., Stern E.A., Lytle F.W.* New technique for investigation noncrystalline structures – Fourier analysis of extended x-ray absorption fine structure // *Physical Review Letters*. 1971. Vol. 27. P. 1204-1207.
266. *Schaefer M.O., Gutzmer J., Beukes N.J., Greyling L.N.* Mineral chemistry of sphalerite and galena from Pb-Zn mineralization hosted by the Transvaal Supergroup in Griqualand West, South Africa // *South African Journal of Geology*. 2004. Vol. 107, № 3. P. 341-354.
267. *Schorr S., Wagner G.* Structure and phase relations of the $\text{Zn}_{2x}\text{CuIn}_{1-x}\text{S}_2$ solid solution series // *Journal of Alloys and Compound*. 2005. Vol. 396. P. 202-207.
268. *Schorr S., Tovar M., Stuesser N., Sheptyakov D., Geandier G.* Where the atoms are: Cation disorder and anion displacement in $\text{D}^{\text{II}}\text{X}^{\text{VI}}-\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ semiconductors // *Physica B*. 2006. P. 385-386.
269. *Schroll E., Kurzl H., Weinzierl O.* Geochemometrical studies applied to the Pb-Zn deposit Bleiberg, Austria // *Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits*. 1994 Vol. 10.
270. *Schwartz-Schampera U., Herzig P.M.* Indium: Geology, Mineralogy and Economics // *Springer*. 2002. 257 p.
271. *Schwarz-Schampera U., Terblanche H., Oberthur T.* Volcanic-hosted massive sulfide deposits in the Murchison greenstone belt, South Africa // *Mineralium Deposita*. 2010. Vol. 45. P. 113-145.
272. *Scott S.D.* Sphalerite geothermometry and geobarometry // *Economic Geology*. 1973. Vol. 66. P. 653-669.
273. *Scott S.D.* Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains // *American Mineralogist*. 1976. Vol. 61. P. 661-670.
274. *Scott S.D.* Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments // *Mineralogical Magazine*. 1983. Vol. 47. P. 427-435.
275. *Scott S.D., Barnes H.I.* Sphalerite geothermometry and geobarometry // *Economic Geology*. 1971. Vol. 66. P. 653-669.
276. *Scott S.D., Barnes H.L.* Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1972. Vol. 36, 1275-1295
277. *Scott S.D., Kissin S.A.* Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300°C. // *Economic Geology*. 1973. Vol. 68. P. 475-479.
278. *Seifert T., Sandmann D.* Mineralogy and geochemistry of In-bearing polymetallic vein type-deposits: implications for the host mineral from the Freiberg District, Eastern Erzgebirge, Germany // *Ore Geology Reviews*. 2006. Vol. 28. P. 1-31.
279. *Self P.G., Norrish K., Milnes A.R., Graham J., Robinson B.W.* Holes in the background in XRS // *X-ray Spectrometry*. 1990. Vol. 19. P. 59-61.

280. *Shamshurin A.V., Efyushina N.P.* Crystal field parameters of Mn²⁺ centers in CaCO₃ and ZnS phosphors // *Inorganic Materials*. 1997. Vol. 33. P. 659-661.
281. *Shimizu M., Shikazono N.* Iron and zinc partitioning between coexisting stannite and sphalerite: a possible indicator of temperature and sulfur fugacity // *Mineralium Deposita*. 1985. Vol. 20. P. 314-320.
282. *Shimizu M., Kato A., Shiozawa T.* Sakuraiite: chemical composition and extent of Zn-Fe-In-for-Cu-Sn-substitution // *Canadian Mineralogist*. 1986. Vol. 24. P. 405-409.
283. *Shimizu M., Matsubara S., Kyouna Y., Harada A., Cook N.J.* High grade Ag-Cu-Sn-In mineralization in the Nishizawa-Ashio-Area, Tochigi Prefecture, Central Japan // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. Vol. 71, № 1. P. 930.
284. *Shimizu T., Morishita Y.* Petrography, chemistry, and near-infrared microthermometry of indium-bearing sphalerite from the Toyoha polymetallic deposit, Japan // *Economic Geology*. 2012. Vol. 107, № 4. P. 723-735.
285. *Sinclair A.J.* Trend-surface analysis of minor elements in sulfides of the Slocan mining camp, British Columbia, Canada // *Economic Geology*. 1967. Vol. 62, № 8. P. 1095-1101.
286. *Sinclair W.D., Kooman G.J.A., Martin D.A., Kjarsgaard I.M.* Geology, Mineralogy and geochemistry of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada // *Ore Geology* 2006. Reviews. 28. P. 123-145.
287. *Skinner B.J.* Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites // *American Mineralogist*. 1961. Vol. 46, № 11-12. P. 1399-1411.
288. *Skinner B.J., Barton P.B. Jr.* The substitution of oxygen for sulphur in wurtzite and sphalerite // *American Mineralogist*. 1960. Vol. 45. P. 612-625.
289. *Smith P.G., Koch I., Gordon R.A., Mandoli D.F., Chapman B.D., Reimer K.J.* X-ray absorption near-edge structure analysis of arsenic species for application to biological environmental samples // *Environmental Science Technology*. 2005 Vol. 39, 248-254
290. *Sombuthawee C., Hummel F.A.* Phase equilibria in the system ZnS-MnS, ZnS-CuInS, and MnS-CuInS // *Journal of Solid State Chemistry*. 1978. Vol. 25. P. 391-399.
291. *Sombuthawee C., Hummel F.A.* Subsolidus equilibria in the system ZnS-MnS-CuInS₂ // *Journal of Solid State Chemistry*. 1979. Vol. 30. P. 125-128.
292. *Spokes E.M., Mitchell D.R.* Relation of magnetic susceptibility to mineral composition // *Mineral Engineering*. 1958. Vol. 60. P. 373-379.
293. *Styrt M.M., Brackmann A.J., Holland H.D., Clark B.C., Pisutha-Arnond V., Eldredge C.S., Ohmoto H.* The mineralogy and isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide/sulfate deposits on the East Pacific Rise, 21°N latitude // *Earth Planetary Science Letters*. 1981. Vol. 53. P. 382-390.
294. *Sugaki A., Kitakaze A., Kojima S.* Bulk composition of intimate intergrowths of sphalerite and chalcopyrite and their genetic implications // *Mineralium Deposita*. 1987. Vol. 22. P. 26-32.
295. *Surour A.A., Bakhsh R.* Microfabrics and microchemistry of sulfide ores from the 640 FW-E level at the Al Amar gold mine, Saudi Arabia // *Journal of Microscopy and Ultrastructure*. 2013. Vol. 1, № 3. P. 96-110.
296. *Sylvester P.* Laser-ablation-ICPMS in the Earth sciences: current practices and outstanding issues // *Mineralogical Association of Canada. Short Course Series*. 2008. Vol. 40. 348 p.
297. *Taylor C.M., Radtke A.S.* Micromineralogy of silver-bearing sphalerite from Flat River, Missouri // *Economic Geology*. 1969. Vol. 64. P. 306-318.
298. *Tauson V.L., Chernyshev L.V., Makeev A.B.* Phase relation and structural characteristics of mixed crystals in the system ZnS-MnS. // *Geochemistry International*, 1977. Vol. 14, 33-45
299. *Tauson V.L., Abramovich M.G.* Hydrothermal study of the ZnS-HgS system // *Geochemistry International*. 1980. Vol. 17, 117-128
300. *Tiegeng L., Lin Y.* The relationship between mineralogical characteristics and isotopic composition of sphalerite, as exemplified by the Huxu deposit // *Chinese Journal of Geochemistry* 1995. Vol. 14. 160 p.
301. *Tonkacheev D.E., Chareev D.A., Abramova V.D., Yudovskaya M.A., Minervina E.A., Tagirov B.R.* Sphalerite as a matrix for noble, non-ferrous metals and semimetals: A EPMA and LA-ICP-MS study of synthetic crystals // *Proceedings of the 13th Biennial SGA Meeting*. 2015. Vol. 2. P. 847-850.

302. *Tonkacheev D., Vikentyev I., Vymazalova A., Merkulova M., Trigub A., Kovalchuk E., Makeyev A., Osadchii V.* The chemical state of Hg in synthetic crystals of zinc and mercury sulfides studied by XAFS spectroscopy // *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. Volume 305. 122708.
303. *Tinoco T., Polian A., Itié J.P., López S.A.* Structure of $\text{III}_a\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ under high pressures // *Physica status solidi*. 1999. Vol.211, № 1. P. 385-387.
304. *Tivey M.K., Humpris S.E., Thompson G., Hannington M.D., Rona P.A.* Deducing patterns of fluid flow and mixing within the TAG active hydrothermal mound using mineralogical and geochemical data. *Journal of geophysical research // Solid Earth*. 1995. Vol. 100, № B7. P. 12527-12555.
305. *Tong L.L., Hong Y.Y., Jia N.X., Peng C.X., Chao L.*, The Mechanism of In and Ge Occurrence in Sphalerite Crystal and the Influence on Properties: A DFT (Density Function Theory) Simulation // *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 262. P. 303-306.
306. *Tossell J.A., Vaughan D.J.* Theoretical Geochemistry Application of Quantum Mechanics in the Earth and Mineral Sciences // *Oxford University Press*. 1992.
307. *Toulmin P III, Barton p.B. Jr., Wiggins L.B.* Commentary on the sphalerite geobarometer // *American Mineralogist*. 1991. Vol. 76. P. 1038-1051.
308. *Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Shiryayev A.A., Baranova N.N., Kovalchuk E.V., Mokhov A.V.* X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system // *American Mineralogist*. 2017. Vol.102. P.1057-1065.
309. *Trofimov N.D., Filimonova O.N., Nickolsky M.S., Abramova V.D., Evstigneeva P.V., Trigub A.L., Chareev D.A., Tagirov B.R.* The state of copper, silver and indium in sphalerite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic minerals // *SGA Biennial Meeting*. Glasgow, Great Britain. 2019.
310. *Tucker C. B., Taylor C., Ames D. E.* Geology and metal contents of the Ruttan volcanogenic massive sulfide deposit, northern Manitoba, Canada // *Mineralium Deposita*. 2005. Vol. 39. P.795-812.
311. *Ueno T., Scott S.D.* Solubility of gallium in sphalerite and wurtzite at 800° and 900°C // *Canadian Mineralogist*. 1991. Vol. 29. P. 143-148.
312. *Ueno T., Scott S.D., Kojima S.* Inversion between sphalerite and wurtzite-type structures in the system Zn-Fe-Ga-S // *Canadian Mineralogist*. 1996. Vol. 34, №5. P. 949-958.
313. *Vaughan D.J., Craig J.R.* Metal chemistry of Metal Sulfides // *Cambridge University Press*. 1978.
314. *Vaughan D.J., Rosso K.M.* Chemical bonding in sulfide minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2006. Vol. 61. P. 231-264.
315. *Vavelidis M., Melfos V., Eleftheriadis G.* Mineralogy and microthermometric investigations in the Au-bearing sulfide mineralization of Palea Kavala (Macedonia, Greece) Conference: Mineral Deposits: Research and Exploration - Where Do They Meet? // *Society for Geology Applied to Mineral Deposits (SGA) 4th Biennial Meeting* Turku, Finland. 1997.
316. *Vegard L.* Die Konstitution der Mischkristlle und die Raumbfüling der Atome // *Zeitschrift für Physik*, 1921. Vol. 5, P. 17-26
317. *Velebil D., Zacharias J.* Fluid inclusion study of the Horni Luby cinnabar deposit, Saxothuringian Zone, Bohemian Massif: clues for the metamorphic remobilization of mercury // *Journal of Geosciences*. 2013. Vol. 58, № 3. P. 283-298.
318. *Viets J.G., Leach D.L., Lichte F.E., Hopkins R.T., Gent C.A., Powell J.W.* Paragenetic and minor and trace-element studies of Mississippi Valley-type ore deposits of the Cracow-Silesia district, southern Poland // *Prace Geologiczne*. Polish Geological Institute Quarterly. 1996.
319. *Vikentyev I.V., Yudovskaya M.A., Mokhov A.V., Kerzin A.L., Tsepin A.I.* Gold and PGE in massive sulfide ore of the Uzelginsk deposit, Southern Urals, Russia // *Canadian Mineralogist*. 2004. Vol. 42. P. 651-665.
320. *Vikentyev I.V.* Precious metal and telluride mineralogy of large volcanic-hosted massive sulfide deposits in the Urals // *Mineralogy and Petrology*. 2006. Vol. 87. P. 305
321. *Vikentyev I.V., Belogub E.V., Novoselov K.A., Moloshag V.P.* Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology // *Ore Geology Reviews*. 2017. Vol. 85. P. 30-63.
322. *Wachtel A.* (Zn, Hg)S and (Zn, Cd, Hg)S electroluminescent phosphors // *Journal of The Electrochemical Society*. 1960. Vol. 107, № 8. P. 682-688.

323. Wang D., Rambaldi E.R. A mineralogical study of Qingzhen meteorite (EH_3) and its origin. // *Acta Mineralogica Sinica*. 1988. 04.
324. Warkentin M., Bridges F., Carter S.A., Anderson M. Electroluminescence materials ZnS: Cu,Cl and ZnS:Cu, Mn, Cl studied by EXAFS spectroscopy // *Physical Review B*. 2007. Vol. 75. 075301.
325. Watling R.J. Trace Element Distribution in Primary Sulphide Minerals from the Keel Prospect, County Longford // *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section B: Biological, Geological, and Chemical Science*. 1976. Vol. 76. P. 26-241.
326. Wen H., Zhu C., Zhang Y., Cloquet C., Fan H., Fu S. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6.
327. White E.H., McKinsty H.A. Chemical effect on X-ray absorption-edge fine structure // *Advances in X-ray Analysis*. 1966. Vol. 9. P. 376-392.
328. Wiggins L.B., Craig J.R. Reconnaissance of the Cu-Fe-Zn-S system sphalerite phase relationships // *Economic Geology*. 1980. Vol. 75. P. 742-752.
329. Wilke M., Farges F., Petit P.-E., Brown Jr. G.E., Martin F. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study // *American Mineralogist*. 2001. Vol. 86. P. 714-730.
330. Wilson S.A., Ridley W.I., Koenig, A.E. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2002. Vol. 17, № 4. P. 406-409.
331. Wohlgemuth-Ueberwasser C.C., Viljoen F., Petersen S. Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: An in-situ LA-ICP-MS study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. Vol. 159. P. 16-41.
332. Wohlgemuth-Ueberwasser C.C., Ballhaus C., Berndt J., Stotter née Paliulionyte V., Meisel T. Synthesis of PGE sulfide standards for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2007. Vol. 154, № 5. P. 607-617.
333. Wu P., Kershaw R., Dwight K., Wold A. Growth and characterization of nickel-doped single crystals // *Materials Research Bulletin*. 1989. Vol. 24. P. 49-53.
334. Wu Z., Sun X., Xu H., Konishi H., Wang Y., Wang C., Day Y., Deng X., Yu M. Occurrences and distribution of “invisible” precious metals in sulfide deposits from Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge // *Ore Geology Reviews*. 2016. Vol. 79. P. 105-132.
335. Wu Z., Sun X., Xu H., Konishi H., Wang Y., Lu Y., Cao K. Microstructural characterization and in-situ sulfur isotopic analysis of silver-bearing sphalerite from Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge // *Ore Geology Reviews*. 2018. Vol. 92. P. 318-347.
336. Xiong Y. Hydrothermal thallium mineralization up to 300 C: a thermodynamic approach // *Ore Geology Reviews*. 2007. Vol. 32. P. 291-313.
337. Xu G. Geochemistry of sulphide minerals at Dugald River, NW Queensland, with reference to ore genesis // *Mineralogy and Petrology*. 1998. Vol. 63 (1-2). P. 119.
338. Ye J., Shi X., Yang Y. The occurrence of gold in hydrothermal sulfide at Southwest Indian Ridge 49.6°E // *Acta Oceanology Sinica*, 2012, Vol. 31. №. 6, P. 72-82
339. Ye L., Cook N.J., Liu T., Christiana L. Ciobanu, Gao W., Yang Y. The Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou province, southwest China: ore genesis and mechanisms of cadmium concentration // *Mineralium Deposita*. 2012. Vol. 47.(6) P. 683
340. Ye L., Cook N.G., Ciobanu C.L., Yuping L., Qian Z., Wei G., Yulong Y., Danushevskiy L. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICP-MS study // *Ore Geology Reviews*. 2011.
341. Yen W.M., Weber M.J. Inorganic phosphors: composition, preparation and optical properties // CRC Press. 2004.
342. Yu C.-Y., Lu Z.W., Froyen S., Zunger A. Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors // *Physical Review. Section B*. 1992. 46. P. 10086.
343. Yuan B., Zhang C., Yu H., Yang Y., Zhao Y., Zhu C., Ding Q., Zhou Y., Yang J., Xu Y. Element enrichment characteristics: Insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China // *Journal of Geochemical Exploration*. 2018. Vol. 186. P. 187-201.

344. *Yund R.A., Hall H.T.* Kinetics and mechanism of pyrite exsolution from pyrrhotite // *Journal of Petrology*. 1970. Vol. 11. P. 381-404.
345. *Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J.* Multiple-scattering calculations of X-ray-absorption spectra // *Physical Review B*. 1995. Vol. 52. 2995 p.
346. *Zbingen M., Le Bris N., Compere P., Martinez L., Guyot F., Gaili F.* Mineralogical gradients associated with alvinellids at deep-sea hydrothermal vents // *Deep-Sea Research*. 2003. Vol. 50. P. 269-280.
347. *Zbingen M., Martinez I., Guyot F., Cambon-Bonavita M.A., Gaill F.* Zinc-iron sulphide mineralization in tubes of hydrothermal vent worms // *European Journal of Mineralogy*. 2001. Vol. 13. P. 653-659.
348. *Zhang Q., Zhu X., He Y., Jiang J., Wang D.* Indium Enrichment in the Meng'entaolegai Ag-Pb-Zn Deposit, Inner Mongolia, China // *Resource Geology*. 2006. Vol. 56. №3. P. 337-346.
349. *Zhang Y., Wei Z.C., Shaohong F.U., Zhou G., T Qin T., Fan H., Wen H.* A study on the enrichment regularity of ispersed elements Ge in the Pb-Zn deposits in Sichuan, Yunnan and Guizhou Provinces, China. *Acta Mineralogica Sinica*. 2012. 01.
350. *Zierenberg R.A., Shanks W.C. III, Bischoff J.I.* Massive sulfide deposits at 21°N, East Pacific Rise chemical composition, stable isotopes and phase equilibria // *Journal of GSA Bulletin*. 1984. Vol. 95. P. 922-929.
351. *Zunbin G., Garz R.H., Laurie A.* Leshin ⁶⁰Fe, ⁶⁰Ni and ⁵³Mn, ⁵³Cr isotopic systems in sulfides from unequilibrated enstatite chondrites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. Vol. 71. P. 4082-4091.
352. *Биюшкина А.В., Доника Ф.Ж., Мустиа И.Г., Радауцан С.И.* Кристаллическая структура $Zn_3In_2S_6(I_b)$ однослойный политип // *Известия Академии Наук СССР, Серия физико-технических и математических наук*. 1989. №3, С. 68-70.
353. *Биюшкина А.В., Доника Ф.Ж., Радауцан С.И.* Кристаллическая структура шестислойного политипа $ZnIn_2S_4(VI_a)$ // *Доклады Академии Наук СССР*. 1989. Т. 306, №3. С. 617-619.
354. *Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Успенская Т.Ю.* Типоморфные особенности современных океанических сульфидов // *Вестник МГУ. Серия геология*. 2010. Вып. 65(2). С.66-75.
355. *Бортников Н.С., Евстигнеева Т.Л.* Кристаллохимия, устойчивость и условия образования сульфидов со сфалеритоподобной кристаллической структурой // *Геология рудных месторождений*. 2003. Том 45, №2. С. 152-172
356. *Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В., Мак-Мэйхон Г., Богданов Ю.А.* Невидимое золото в сульфиде из современных подводных гидротермальных построек // *Доклады Академии Наук*. 2000. Т. 372, № 6. С. 804-807.
357. *Васильев В.И.* Новые данные о составе метациннабарита и Hg-сфалерита с изоморфной примесью Cd // *Русская геология и геофизика*. 2011. Т.52. №7. С.701-708.
358. *Васильев В.И.* О Zn-содержащей форме метациннабарита - гвадалкацарите в ртутных рудах Алтая // *Доклады Академии Наук СССР*. 1963. Т. 153, № 3. С. 676-678.
359. *Викентьев И.В.* Метаморфогенные структуры Тишинского месторождения (Рудный Алтай) // *Геология рудных месторождений*. 1987. № 1. С. 66-76.
360. *Викентьев И.В.* Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы и новые данные для сульфидных руд Урала // *Геология рудных месторождений*. 2015. Т. 57, № 4. С. 237-265.
361. *Викентьев И.В.* Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд // М.: Научный мир. 2004. 340 с.
362. *Викентьев И.В., Тюкова Е.Э., Мурзин В.В., Викентьева О.В., Павлов Л.Г.* Воронцовское золоторудное месторождение. Геология, форма золота, генезис // Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть. 2016. 209с.
363. *Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов // «МИР», Москва, 1981 г., 588 с.
364. *Гаськов И.В., Владимиров А.Г., Ханчук А.А., Павлова Г.А., Гвоздев Г.И.* Распределение индия в рудах некоторых месторождений Сибири и Дальнего Востока // *Геология рудных месторождений*. 2017.Т. 59, №1.С. 55-67.
365. *Гинзбург А.И., Чернышева Л.В., Курянова И.И. и др.* Типоморфизм минералов // *Справочник*. 1989. 560 с.
366. *Доника Ф.Ж.* Кристаллическая структура тройных полупроводниковых фаз системы $ZnS-In_2S_3$ // Автореферат диссертации на соискание степени кандидата физико-математических наук. 1972. 22 с.

367. Доница Ф.Ж., Киоссе Г.А., Радауцан С.И., Семилетов С.А., Доница Т.В., Мустиа И.Г., Житарь В.Ф. Кристаллическая структура политипа $ZnIn_2S_4(I_a)$ // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 4. С. 813-815.
368. Доница Ф.Ж., Киоссе Г.А., Радауцан С.И., Семилетов С.А., Житарь В.Ф. Кристаллическая структура $Zn_3In_2S_6$ // Кристаллография. 1967. Т. 12, № 5. С. 854-859.
369. Доница Ф.Ж., Киоссе Г.А., Радауцан С.И., Семилетов С.А., Доница Т.В., Мустиа И.Г. Кристаллическая структура политипов $Zn_2In_2S_5(III_a)$ // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 4. С. 816-817.
370. Доница Ф.Ж., Киоссе Г.А., Радауцан С.И., Семилетов С.А., Доница Т.В., Мустиа И.Г. Кристаллическая структура двухслойных политипов $ZnIn_2S_4(II)$ и уточнение структуры трехслойного $ZnIn_2S_4(III)$ политипа // Кристаллография. 1971. Т. 16, № 1. С. 235-237.
371. Доница Ф.Ж., Радауцан С.И., Семилетов С.А., Доница Т.В., Мустиа И.Г. Кристаллическая структура двухслойного политипа $Zn_2In_2S_5(II_a)$ // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 3. С. 666-667.
372. Доница Ф.Ж., Радауцан С.И., Семилетов С.А., Киоссе Ж.А., Мустиа И.Г. Кристаллическая структура двухслойного политипа $ZnIn_2S_4(II_b)$ // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 3. С. 663-665.
373. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. Учебник. //Москва. «КДУ». 2005. 589 с.
374. Житарь В.Ф., Гориунова Н.А., Радауцан С.И. Исследование тонких пленок некоторых сечений цинк-индий-мышьяк-сера четверных систем // Известия АН СССР. Серия физико-технических и математических наук. 1965. № 2. С. 9-14.
375. Житарь В.Ф., ЛангеТ.И., Радауцан С.И. Определение дислокаций в пластинчатых кристаллах $ZnIn_2S_4$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4, №10. С. 1810-1812.
376. Иващенко В.И., Голубев А.И. Новые металлогенические аспекты скарнов из Питкярантской рудной провинции // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. № 7. С. 127-148.
377. Индолев Л.Н., Невойса Г.Г. Серебро-свинцовые месторождения Якутии // Новосибирск: Наука, 1974. 248 с.
378. Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. Некоторые особенности регистрации рентгеновского излучения на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100 // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, № 3. С. 255-260.
379. Лякова П.Ю., Минович Л.В. Применение термогравиметрии для исследования сложных полупроводниковых соединений // Ужгород: Ужгородский университет, Некоторые вопросы физики и полупроводников сложного состава. 1970. С. 169-171.
380. Макеев А.Б. Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите // Л.: Наука, 1985, 126 стр.
381. Мозгова Н.Н., Органова Н.Н., Бородаев Ю.С., Трубкин Н.В., Сундберг М. Дефекты упаковки в кристаллахсульфидов цинка в черных курильщиках (задуговой бассейн Манус, район Папуа - Новая Гвинея) // Новые данные о минералах. 2004. Вып. 39. С. 94 – 101.
382. Осадчий В.О. Трехвалентное железо в структуре сфалерита // М.: Макс-Пресс. 2016. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_6_8355.htm
383. Пальянова Г.А., Михлин Ю.Л., Карманов Н.С., Кох К.А., Сереткин Ю.В. Видимая и «невидимая» форма золота и серебра в продуктах кристаллизации системы Fe-Ag-Au-S: экспериментальные данные // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 474, № 2. С. 636-640.
384. Радауцан С.И., Житарь В.Ф., Тезлеван В.Е., Доница Ф.Ж. Исследование структуры и некоторые свойства пленок на основе In_2S_3 и сульфидах цинка и кадмия // Минск: Наука и техника. 1969. С. 423-427.
385. Сафина Н.П., Аюпова Н.Р., Белогуб Е.В., Масленников В.В., Блинов И.А., Жуков И.Г., Артемьев Д.А. Первая находка галлий-содержащих минералов в рудах сульфидных месторождений Урала // Доклады Академии Наук. 2018. № 480. С. 746-749.
386. Соболев В.В. Зональная структура кристаллов типа- $CdIn_2S_4$ // Известия Академии Наук СССР. Серия физико-технических и математических наук. 1976. №2, С. 60-63.
387. Таусон В.Л., Абрамович М.Г. Исследование системы $ZnS-HgS$ гидротермальным методом // Геохимия. 1980. №6. С. 808-820.
388. Таусон В.Л., Абрамович М.Г. О полиморфизме сульфидов цинка и кадмия и фазовом размерном эффекте // Минералогический Журнал. 1982. Т. 4, №3. С.35-43.

389. *Таусон В.Л., Чернышев Л.В.* Экспериментальное исследование кристаллохимии и геохимии сульфида цинка // Новосибирск: Наука. 1981. 190 с.
390. *Таусон В.Л., Миронов А.Г., Смагунов Н.В., Бугаева Н.Г., Акимов В.В.* Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований // Геология и геофизика, 1996, т. 37, № 3, с. 3-14.
391. *Тонкачев Д.Е., Чареев Д.А., Абрамова В.Д., Ковальчук Е.В., Викентьев И.В., Тагиров Б.Р.* Механизм вхождения Au в In-, Fe- и In-Fe-содержащие синтетические кристаллы сфалерита по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС // Литосфера 2019. 19(1), 148-161.
392. *Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.* Геохимия твердого тела // М.: ГЕОС. 1997. 500 с.
393. *Фетисов Г.В.* Синхротронное излучение. Методы исследования структуры вещества // Под ред. Л.А.Асланова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007. 672 с.
394. *Филиппов В.А., Рябинин В.Ф., Сысоева З.З.* Золотое месторождение Гагарка на Центральном Урале, Россия // Геология рудных месторождений. 2013. Вып. 55№1. С.27-40
395. *Чареев Д. А.* Термодинамика пирит-пирротинового равновесия при температуре 500—730 К и давлении 1—5000 бар в системе Ag—Fe—S и T-P параметры образования металлического серебра // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Черноголовка, ИЭМ РАН. 2006.
396. *Чареев Д.А.* Общие принципы синтеза кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах, используя стационарный температурный градиент // Кристаллография. 2016. Т.61, вып. 3. С. 475-489
397. *Чареев Д.А., Волкова О.С., Герингер Н.В., Кошелев А.В., Некрасов А.Н., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г., Филимонова О.Н.* Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте // Кристаллография. 2016. Т.61, вып. 4. С. 652-662
398. *Чареев Д. А.* Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в галоидных расплавах в стационарном температурном градиенте // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Москва, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. 2018.