

И. Н. ПЕНЬКОВ, Н. А. ОЗЕРОВА, Н. Х. АЙДИНЬЯ

**ПРИРОДА МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ РТУТИ В АНТИМОНИТАХ
И РЕАЛЬГАРАХ ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО
КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА**

(Представлено академиком В. И. Смирновым 21 I 1970)

Как известно (^{1, 2}), в гидротермальных мышьяково-сурьмяно-ртутных месторождениях ртуть обычно отмечается в виде примеси в сульфидах, сопутствующих киновари, в том числе — в антимоните и реальгаре. Содержания ее в этих минералах колеблются в пределах от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}\%$, иногда достигая $n \cdot 10^{-1}\%$. Естественно, что при столь малых концентрациях ртути трудно установить форму ее нахождения. Недавно (³) было показано, что соответствующая информация по другим элементам для антимонитов может быть получена при использовании метода ядерного квадрупольного резонанса (я.к.р.).

Успех эксперимента по изучению влияния примесей на спектры я.к.р. в минералах во многом зависит от того, насколько велико содержание в анализируемых образцах примесей других атомов. Дело в том, что в наблюдаемой картине спектра на эффекты, обуславливающие интересующим нас атомам, могут накладываться аналогичные эффекты от других атомов, отделить которые невозможно. Применительно к атомам ртути такими мешающими примесями являются атомы меди и серебра (см. ниже). Это обстоятельство нами учитывалось при отборе образцов для исследования. Для оценки чувствительности метода были взяты образцы с различным содержанием примеси ртути — три образца антимонита и два реальгара (табл. 1). В этих образцах содержание мешающих примесей меди и серебра относительно мало и находится за пределами чувствительности метода я.к.р. Среди изученных образцов максимальное содержание ртути отмечено в антимоните из ртутно-сурьмяно-вольфрамового месторождения Бу-

Таблица 1

Содержание характерных элементов-примесей в образцах антимонитов и реальгаров*

| № обр. | Минерал | Месторождение | Содержание характерных элементов-примесей, %* | | | | | | | |
|--------|---------------------------|-----------------------------|---|-------|-------|-------|--------|-------------------|--------|--------|
| | | | Hg | As | Sb | Pb | Cu | Ag | Zn | Fe |
| 1 | Антимонит искусственный** | | Содержание примесей $< 10^{-3}$ | | | | | | | |
| 2 | Антимонит | Бурун-Шивец (В. Забайкалье) | 0,09 | 0,1 | | 0,011 | 0,002 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,001 | 0,04 |
| 3 | " | Никитовка (Донбас) | 0,025 | 0,1 | | 0,02 | 0,003 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,0015 | 0,01 |
| 4 | " | Каламбная (Киргизия) | 0,003 | 0,015 | | 0,004 | 0,004 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,001 | 0,006 |
| 5 | Реальгар | Лухуми (Грузия) | 0,001 | | 0,002 | — | 0,003 | — | — | 0,02 |
| 6 | " | Закарпатье | 0,2 | | 0,02 | — | 0,0002 | — | — | 0,0002 |

* Антимониты анализировались А. С. Дудыкиной количественно, реальгары — Р. В. Коргова¹¹ полуколичественно.

** Образец получен методом пиросинтеза из чистых исходных веществ (С. Н. Ненашева, Сибирское отделение АН СССР).

рун-Шивея (0,09%), несколько меньше (0,025%) — в образце из ртутного месторождения Никитовка и наиболее низкое ($3 \cdot 10^{-3}\%$) — в образце из монометалльного сурьмяного месторождения Кадамджай. В реальгарах максимальное содержание ртути (0,2%) обнаружено в образце из ртутно-мышьякового месторождения Закарпатья. Реальгар из месторождения Лу-

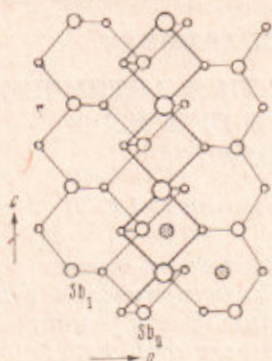


Рис. 1

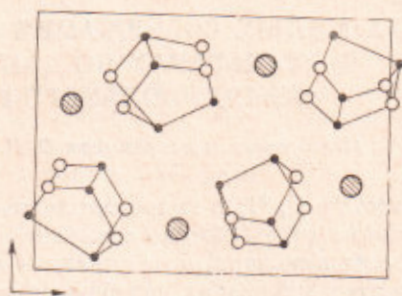


Рис. 2

Рис. 1. Цепочно-слоистый мотив структуры антимонита; Sb_I и Sb_{II} — неэквивалентные положения атомов сурьмы в решетке; заштрихованные кружки — предполагаемые места локализации примесных атомов типа меди (Cu, Hg, Zn, Ag и др.)

Рис. 2. Молекулярная структура реальгара; темные кружки — атомы мышьяка, светлые — серы; заштрихованные кружки — предполагаемые места локализации примесных атомов типа меди

хуми, отличающийся общим низким уровнем содержания примесей, в том числе и ртути, служил в качестве эталона.

Ртуть определяли химическим путем по методике Н. Х. Айдиньян (⁴), другие компоненты — спектральным анализом (в антимоните количественно, в реальгаре — полуколичественно).

Антимонит имеет цепочно-слоистую структуру (⁵). Цепочки, состоящие из групп SbS_2 и SbS_3 , объединяются в ленты состава $[Sb_4S_6]_n$ (рис. 1). Связи внутри групп существенно ковалентные, между цепями — координационные, между лентами — ван-дер-ваальсовские.

В структуре реальгара выделяются дискретные молекулы As_4S_6 (⁶). Позиции атомов мышьяка в молекуле не равноценны. Особенностью структуры является наличие связей As—As, благодаря чему в ближайшем окружении атомов мышьяка оказываются два атома серы и один атом мышьяка (рис. 2). Связи внутри молекул существенно ковалентные, между молекулами — координационные и ван-дер-ваальсовские.

Спектры я.к.р. в антимоните и реальгаре изучены в работах И. А. Сафина и И. Н. Пенькова (^{7, 8}). Наиболее чувствительными к примесям параметрами спектра являются ширина линии я.к.р. $\Delta\nu$ и время спин-спиновой релаксации T_2 . Ширина линии я.к.р. определяется в основном разбросом градиента локального электрического поля по объему образца из-за несовершенства кристаллической структуры, к числу которых следует отнести и примесные атомы. При этом замечается четкая корреляция между концентрацией дефектов и величиной $\Delta\nu$. Уже сам по себе этот факт заслуживает внимания и может служить указанием на структурную природу примесей. Эксперимент показывает, что в антимонитах наибольшее уширение линии я.к.р. вызывают атомы свинца и мышьяка, изоморфно замещающие сурьму (⁹). Подобные замещения приводят к искажениям локальных электрических полей и, как следствие, к уширению линии я.к.р. Несколько слабее уширяют линию примеси Cu, Ag, Zn и Fe, образующие структуры внедрения; в этой же позиции могут быть и ядра примеси Hg.

При помощи резонансных методов исследуются взаимодействия между системой спинов (электронных или ядерных) и решеткой или отдельно спинов между собой в процессе поглощения этой системой внешнего элек-

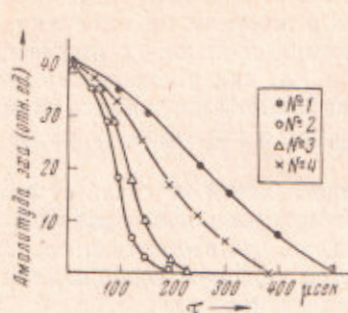


Рис. 3

Рис. 3. Изменение времени спин-спиновой релаксации T_2 в образцах антимонита с различным содержанием примеси Hg (Sb^{121} ; $^{3/2} \leftrightarrow ^{5/2}$; $\eta = 0$; $T = 300^\circ K$). Образцы №№ 1—4

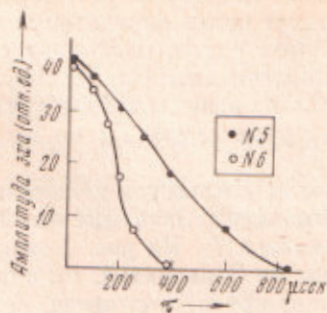


Рис. 4

Рис. 4. Изменение времени спин-спиновой релаксации T_2 в образцах реальгара (As_1 ; $300^\circ K$). Образцы №№ 5, 6

ромагнитного излучения. Скорость обмена энергией (при квантовых переходах) характеризуется временем спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации. Последняя осуществляется главным образом через механизм магнитных взаимодействий резонансных ядер с окружающими ядрами, в числе которых могут быть и ядра примесных атомов, таких как Hg^{201} , $Cu^{63, 65}$, Ag^{107} и др. Следует заметить, что при совместном нахождении этих ядер в минерале эффект будет суммарным. Следовательно, для решения вопроса о влиянии на спектр я.к.р. примеси ртути прибегают дополнительные исследования. Это затруднение можно обойти путем соответствующего подбора образцов, о чем говорилось выше. Из эксперимента видно, что уже малые (порядка 0,0n %) содержания их заметно укорачивают время T_2 . Примеси Pb, Zn и Fe обычно на нем не сказываются. Время T_2 оценивалось по спаду амплитуды сигнала эха в зависимости от интервала τ между зондирующими импульсами согласно соотношению $A \sim A_0 \exp\{-\tau^2 / T_2^2\}$ (рис. 1 и 2).

Спектры я.к.р. измеряли на импульсном я.к.р.-спектрометре ИС-2. Образцы заключали в стеклянные ампулы размером 9×50 мм. Вес образцов составлял: для антимонитов 3 г, для реальгара 1,5 г. Регистрацию сигналов я.к.р. проводили визуально на экране осциллографа. Спектры я.к.р. в антимонитах изучали при температуре $77^\circ K$ и $300^\circ K$ (комнатной), а спектры в реальгаре — только при $300^\circ K$. Интенсивность сигналов (отношение сигнал / шум) для ядер Sb^{121} в антимонитах изменялась в пределах от 1 : 5 до 1 : 30 (обр. № 1), для ядер As^{75} в реальгарах — от 1 : 5 до 1 : 15 (обр. № 8).

Видно, что спектры я.к.р. антимонитов и реальгара заметно различаются по параметрам $\Delta\nu$ и T_2 . Прежде всего, обращает на себя внимание значительное уширение линии в обр. №№ 2 и 3, что может быть обусловлено суммарным эффектом примесей As, Pb и Fe и Hg. Меньшее уширение линии, наблюдаемое в обр. № 4, объясняется общим относительно не-

Таблица 2

Ширина линий я.к.р. $\Delta\nu (\pm 10\%)$ в образцах антимонитов и реальгаров

| № обр. | Минерал | $\Delta\nu$, КГц | Примечание |
|--------|-----------|-------------------|--|
| 1 | Антимонит | 24 | Для групп SbS_3 , переход $^{1/2} \leftrightarrow ^{3/2}$ Sb^{121} ; $77^\circ K$ |
| 2 | " | 180 | |
| 3 | " | 150 | |
| 4 | " | 30 | |
| 5 | Реальгар | 45 | Для положений As_1 ; $300^\circ K$ |
| 6 | " | 80 | |

высоким уровнем содержания в нем примесей, что отмечалось ранее (3). Обр. №№ 2 и 3 выделяются также и по величине спин-спиновой релаксации T_2 (рис. 1). Видно, что амплитуда сигналов эха при комнатной температуре в них спадает быстрее, чем в обр. №№ 1 и 4. Последнее обстоятельство позволяет более определенно судить о влиянии на величину T_2 примесных атомов ртути, поскольку содержания мешающих примесей ниже чувствительности анализа. Примеси Pb и As, как указывалось, почти не сказываются на величине T_2 , а примесь Fe может укорачивать время спин-решетчатой релаксации T_1 ; но этот последний параметр нами не учитывался.

В образцах реальгаров величина $\Delta\nu$ изменяется не столь существенно, как в антимонитах. Зато здесь весьма четко проявляется разница в поведении параметра T_2 . На рис. 2 можно видеть, что амплитуда сигналов эха для образца из Закарпатья, отличающегося высоким содержанием ртути, спадает более круто, т. е. время T_2 укорачивается сильнее.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что примесные атомы ртути влияют на спектры я.к.р. антимонитов и реальгаров. Влияние сказывается на ширине линии $\Delta\nu$ и особенно спин-спиновой релаксации T_2 (см. рис. 3 и 4). В этом отношении атомы ртути ведут себя аналогично атомам меди и серебра, связь которых с матрицей Sb_2S_3 установлена ранее (2). На этом основании можно полагать, что атомы ртути также представляют собой структурную примесь.

Сходный характер эффектов, оказываемых на спектры я.к.р., видимо, отражает одинаковую кристаллохимическую роль атомов Cu, Ag, Hg и Zn. В работе И. Н. Пенькова, А. И. Сафина и Н. Н. Мозговой (4) обосновывается предположение, что примесные атомы меди, серебра и цинка локализируются в интерстициях цепочно-слоистой структуры антимонита. Очевидно, эта модель может быть принята и в случае примесных атомов ртути. Сходной должна быть ситуация и в реальгаре, где атомы ртути могут находиться в межмолекулярных промежутках.

Из вышесказанного следует, что метод я.к.р. может быть применен для изучения природы примесных атомов ртути в антимонитах и реальгарах при содержаниях ртути не ниже 0,0n%. Полученные данные позволяют считать, что атомы ртути представляют собой структурно связанную примесь. Предполагается, что в обоих минералах атомы ртути локализируются в интерстициях структуры.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Сауков, Геохимия ртути, Изд. АН СССР, 1946. ² Н. А. Озерова, Первичные ореолы рассеяния ртути, Изд. АН СССР, 1962. ³ И. Н. Пеньков, И. А. Сафин, Н. Н. Мозгова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12 (1969). ⁴ Н. Х. Айдиньян, Тр. Инст. геол. рудн. месторожд., петрогр., минерал. и геохим. АН СССР, в. 46 (1960). ⁵ S. Scavnicar, Zs. Kristallogr., 114, 85 (1960). ⁶ T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanga, Acta crystallogr., 5, 775 (1952). ⁷ И. А. Сафин, И. Н. Пеньков, ДАН, 147, № 2 (1962). ⁸ И. Н. Пеньков, И. А. Сафин, ДАН, 153, № 3 (1963).