

## СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ СФАЛЕРИТОВ И ГАЛЕНИТА ДАЛЬНЕГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 4—300 К

Р.И. Гуляева, Е.Н. Селиванов, Г.А. Дорогина, С.А. Упоров, С.В. Пряничников

*Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Россия*

Исследованы структура и физические свойства природных сфалеритов и галенита Дальнегорского рудного массива. В интервале 80—300 К методом рентгеновской дифракции установлена нелинейность температурной зависимости параметра элементарной ячейки сфалерита. Изучена микроструктура образцов и определен элементный состав сфалеритов, отличающихся содержанием железа. Показано, что повышение содержания железа в твердом растворе сфалерита приводит к росту параметров элементарной ячейки. Установлено, что сфалериты являются изоляторами и в температурном интервале от 4 до 300 К имеют абсолютные значения удельного электрического сопротивления более 1 МОм·м. На температурной зависимости намагниченности сфалерита при нагреве выявлен максимум, соответствующий переходу из антиферромагнитного в ферримагнитное состояние с температурой Нееля около 90 К в полях 0, 0.15 и 1.00 Тл. Магнитное состояние природного галенита обусловлено примесью сфалерита — на температурной кривой намагниченности при нагреве зафиксированы экстремумы, характерные для сфалерита.

*Сфалерит, галенит, структура, состав, электрическое сопротивление, магнитные свойства.*

## STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF NATURAL SPHALERITES AND GALENA FROM THE DAL'NEGORSK DEPOSIT IN THE TEMPERATURE RANGE 4–300 K

R.I. Gulyaeva, E.N. Selivanov, G.A. Dorogina, S.A. Uporov, and S.V. Pryanichnikov

The structure and physical properties of natural sphalerites and galena from the Dal'negorsk ore massif were investigated. A nonlinear temperature dependence of the unit-cell parameters of sphalerite in the range 80–300 K was established by X-ray diffraction. The microstructure and elemental composition of sphalerites with different contents of iron were studied. The results show that an increase in iron content in sphalerite solid solution leads to an increase in the unit-cell parameters. We have established that sphalerites are insulators in the temperature range from 4 to 300 K, as their absolute electrical resistivity is greater than 1 MOhm·m. The temperature dependence of sphalerite magnetization has a peak corresponding to the mineral transition from antiferromagnetic to ferrimagnetic state with a Neel temperature of about 90 K in fields of 0, 0.15, and 1.00 T. The magnetic state of natural galena is due to a sphalerite impurity: The extrema in the temperature magnetization curve are typical of sphalerite.

*Sphalerite, galena, structure, composition, electrical resistance, magnetic properties*

### ВВЕДЕНИЕ

В природных сульфидах всегда присутствуют неоднородности, дефекты и разупорядоченности, поэтому их свойства не являются постоянными. Например, природные сульфидные минералы содержат многочисленные примеси, часть из которых изоморфно замещают ионы базовых металлов в катионной подрешетке [Васильев, 2011]. Изучение микроструктуры и составов рудных минералов, а также сопутствующих им примесей важны при пояснении генезиса и оценки геометрии геологических массивов. Соотношения между составом, структурой и свойствами минералов являются одним из необходимых инструментов геологических изысканий [Shuey, 1975]. Поскольку сульфиды демонстрируют разнообразие электрических и магнитных свойств, выявление закономерностей их изменения представляет научную и практическую значимость. Так, данные электрических и магнитных свойств сульфидных минералов способствуют анализу результатов гео- и палеомагнитных исследований [Палеомагнетизм..., 2013], находят применение в геофизических поисках месторождений [Воган, Крейг, 1981], а также стимулируют разработку новых способов обогащения рудного сырья, отделения целевых продуктов от пустой

породы, переработку отходов пиromеталлургического и гидрометаллургического производств [Pearce et al., 2006].

Сфалерит (кубическая модификация сульфида цинка) как диамагнитный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.2—3.9 эВ при 300 К [Воган, Крейг, 1981] применяют при изготовлении люминофоров, лазеров, детекторов ионизирующего излучения [Логинов, Можерин, 2014], а также используют в оптическом приборостроении благодаря удачному сочетанию оптических и механических свойств [Deulkar et al., 2006]. Сульфид свинца (галенит) также является диамагнитным полупроводником с шириной запрещенной зоны около 0.4 эВ при 300 К [Воган, Крейг, 1981]. Вследствие высокой фоточувствительности в инфракрасном диапазоне сульфид свинца нашел применение в радиоэлектронике и оптоэлектронике [Sadovnikov et al., 2013].

В то же время магнитные свойства сфалерита и галенита в области низких температур недостаточно изучены. Исходя из литературных данных [Воган, Крейг, 1981], одним из факторов, влияющих на магнитные свойства сфалерита, являются примеси переходных металлов. В работе [Brumage et al., 1964] показано, что зависимости магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) от обратной температуры ( $1/T$ ) для монокристаллов ZnS, легированных  $Mn^{2+}$  от 0.5 до 7.5 %, линейны в области температур ниже 77 К. Выше этой температуры зависимости  $\chi = 1/T$  заметно искривляются, их отклонения от закона Кюри объясняются наличием антиферромагнитных связей в образцах. Для полупроводникового ZnS с примесью марганца [Суркова и др., 2009] магнитные свойства пояснены *s-p-d* обменным взаимодействием. В работах [Twardowski et al., 1991; Stojic et al., 1999] изучена магнитная восприимчивость сульфидов  $Zn_{1-x}Fe_xS$  при температурах ниже 20 К, а в статье [Di Benedetto et al., 2005] — в области температур 4—300 К. Спутником сфалерита часто является галенит, встречающийся в тех же месторождениях. Галенит может присутствовать как отдельный минерал, так и образовывать гипогенные замещения в сфалерите.

Целью данной работы является изучение влияния состава природных образцов сфалерита и галенита Дальнегорского месторождения на структуру, термическое расширение, электрические и магнитные свойства в температурном интервале 4 — 300 К.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛЫ

Для определения магнитных состояний предварительно измельченных минералов до частиц менее 1 мм использован вибромагнитометр Cryogenic VSM CFS-9T-CVTI. Перед измерениями проведена стабилизация образцов охлаждением до 4 К и последующим нагревом до 300 К (без внешнего поля). Температурные зависимости магнитных моментов образцов измерены по протоколам:

ZFC — (спонтанная намагниченность) охлаждение без поля;

ZFCup — (спонтанная намагниченность) нагрев (5 К/мин) в нулевом поле;

ZFCd — (спонтанная намагниченность) повторное охлаждение в нулевом поле;

ZFCup 0.15Тл или ZFCup 1Тл — нагрев в полях напряженностью 0.15 или 1.0 Тл после охлаждения без поля;

FC — охлаждение в полях напряженностью 0.15 или 1.0 Тл;

FCup 0.15Тл или FCup 1Тл — нагрев после охлаждения в полях напряженностью 0.15 или 1.0 Тл.

При температурах 4 и 300 К определены зависимости магнитных моментов от индукции магнитного поля  $M(B)$ . Ошибки измерения полевых характеристик не превышали  $\pm 0.015$  Тл, а температуры  $\pm 1$  К.

Резистивные характеристики минералов определены стандартным четырехзондовым методом с использованием автоматизированной системы Cryogenic VSM CFS-9T-CVTI в области температур 5—300 К. В качестве источника постоянного тока использован прибор Keithley K2400, регистрацию напряжения вели нановольтметром Keithley K2182, амплитуда тока при измерениях составляла 10 мкА. Для измерения электропроводности использованы вырезанные участки кристаллов образцов сфалерита, имеющие форму параллелепипеда с размером сторон 9, 3 и 3 мм. Электрический контакт между образцом и подложкой держателя осуществлен пайкой галлий-индиевым сплавом.

Фазовый состав образцов определен методом рентгеновской порошковой дифракции с применением дифрактометра XRD 7000 Shimadzu Maxima ( $CuK_\alpha$  излучение, графитовый монохроматор, база дифракционных данных ICDD 2012). Температурная зависимость параметров элементарной ячейки (ЭЯ) сфалерита определена по рентгенографическим данным, полученным в ходе нагрева обр. 2 от 80 до 300 К.

Микроструктура и элементный состав фаз образцов установлен методом рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА) на электронном микроскопе JSM-59000LV и энергодисперсионном рентгеновском спектрометре Oxford INCA Energy 200.

Химический анализ образцов выполнен в лаборатории аналитической химии Института металлургии УрО РАН. Содержание элементов в образцах определяли химическими и инструментальными

Таблица 1. Химический состав образцов сфалерита и галенита Дальнегорского рудного поля

Образец	Минерал	Химический состав, мас. %						
		Zn	Fe	S	Pb	Cu	Mn	SiO <sub>2</sub>
1	Сфалерит	45.7	8.8	30.0	13.0	0.240	0.19	0.6
2	»	61.6	3.3	30.7	3.9	0.003	0.21	0.4
3	Галенит	18.6	0.9	19.0	60.5	0.024	—	0.5

методами на атомно-абсорбционном спектрофотометре Hitachi-Z8000 и оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Spectroflame. Чувствительность методов, в зависимости от определяемых элементов, составляет  $10^{-1}$ — $10^{-3}$  %.

В качестве исследуемых образцов взяты природные кристаллы минералов — сфалерит и галенит Дальнегорского месторождения (Дальний Восток, Россия). Исходные образцы сфалерита (обр. 1, 2) наряду с цинком и серой содержат железо, свинец, медь и марганец (табл. 1). В галените (обр. 3) помимо свинца и серы содержатся цинк, железо и медь. Исходя из химического состава образцов, можно полагать, что они представлены полиминеральными образованиями.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взятые для анализа образцы представлены смесью минералов (сфалерит и галенит). Кристаллы имеют буро-черный цвет, что указывает на присутствие примеси железа в сфалерите. Светло-серые кристаллы галенита при дроблении проявляют характерную спайность (111). Микроструктура обр. 1 и 2 однородна (рис. 1), представлена в основном сфалеритом, по поверхности шлифов которого выявлены выраженные кристаллы галенита, реже встречающиеся в обр. 2.

Образец 1 ( $\times 2500$ ) характеризуется структурой распада (рис. 2), образованной в природных условиях при охлаждении расплава сульфидов [Костов, 1971]. В массиве сфалерита обнаружен халькопирит в виде мелкодисперсных включений (около 1 мкм). Состав халькопирита (табл. 2) приведен ориентировочно, что обусловлено пониженной точностью метода РСМА при анализе дисперсных включений. Кроме того, в образце выявлены частицы галенита размером менее 1 мкм. Сфалерит содержит 9.7—10.5 % Fe и 0.41—0.66 % Mn, его состав близок к формуле  $Zn_{0.86}Fe_{0.21}S$ . При анализе суммарного спектра участка поверхности сфалерита в нем выявлен кадмий в количестве до 0.20 %.

В обр. 2 сфалерит содержит (%): 54.0—56.8 S, 2.3—2.6 Fe, 40.7—43.4 Zn и отвечает составу  $Zn_{0.96}Fe_{0.04}S$ , что близко к стехиометрии (см. рис. 2, табл. 2). Граничащий со сфалеритом галенит (PbS) практически не содержит примесей.

Основной фазовой составляющей обр. 1 и 2, по данным (рис. 3) рентгенофазового анализа (РФА), является сфалерит кубической сингонии, пространственной группы  $F4(-)3m$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 0.5415(1)$  нм,  $V = 0.1588$  нм<sup>3</sup> и  $a = 0.5411(1)$  нм,  $V = 0.1584$  нм<sup>3</sup> соответственно. Помимо сфалерита в обр. 1 выявлен галенит в небольшом количестве. Расчетные значения параметров ЭЯ (табл. 3) сфалерита в образцах 1 и 2 несколько превышают известные данные (ICDD 01-071-5971) [International..., 2012]. В образце 2 (см. рис. 3) не выявлены сопутствующие фазы, что объясняется либо их низким содержанием, либо изоморфным замещением металлов в кристаллической решетке, например  $Zn_{1-x}Fe_xS$ . Как известно [Lepetit et al., 2003; Osadchii, Gorbaty, 2010], повышение содержания железа в

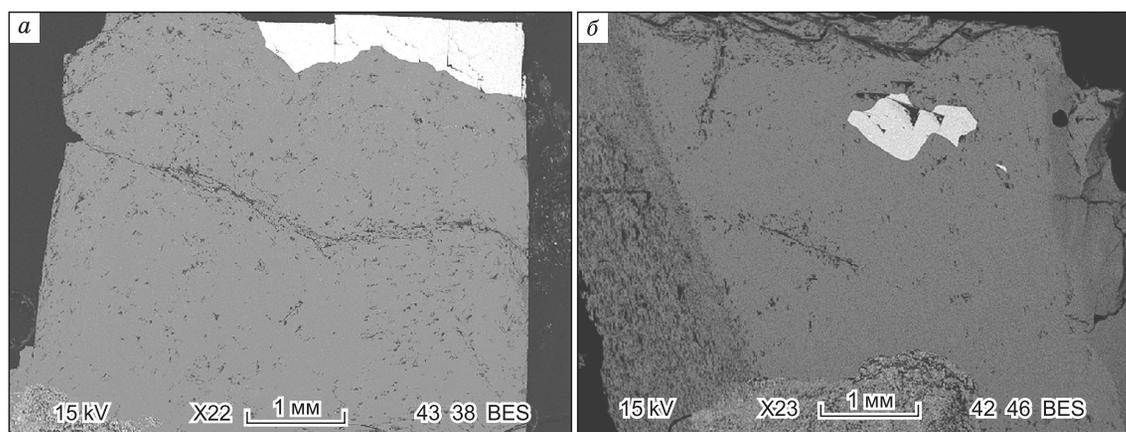


Рис. 1. Структура образцов 1(а) и 2(б).

Таблица 2. Элементный состав фаз в природных образцах (см. рис. 2)

№ точки	Содержание, мас. %						Фаза
	Zn	Fe	S	Cu	Mn	Pb	
<b>Обр. 1</b>							
1	10.2	2.3	14.6	—	—	71.4	PbS—ZnS
2	4.8—31.2	20.5—28.8	33.7—35.2	14.6—30.9	—	—	<i>mss</i> CuFeS <sub>2</sub> —ZnS
3	56.4—57.3	9.7—10.5	32.3—32.9	—	0.4—0.7	—	Zn <sub>0.86</sub> Fe <sub>0.18</sub> S
4*	51.2—60.8	6.7—12.0	32.2—33.2	до 3.0	до 0.5	—	Zn <sub>0.85</sub> Fe <sub>0.21</sub> S
5	—	—	12.5—13.2	—	—	86.8—87.3	Pb <sub>1.04</sub> S
<b>Обр. 2</b>							
6	63.4—65.3	1.9—2.8	32.7—33.3	до 0.8	—	—	Zn <sub>0.96</sub> Fe <sub>0.04</sub> S
7	—	—	13.0—13.8	—	—	86.2—87.0	PbS

\* Обнаружено 0.2 % Cd в суммарном спектре.

сфалерите приводит к росту межатомного расстояния в базовой решетке минерала. Для расчета параметров ЭЯ сфалерита рекомендовано уравнение [Воган, Крейг, 1981], учитывающее состав образцов,

$$a = 0.54093 + 0.546 \cdot 10^{-4} \text{FeS} + 2.02 \cdot 10^{-4} \text{MnS} + 4.24 \cdot 10^{-4} \text{CdS} - 0.7 \cdot 10^{-4} \text{CoS} + 2.59 \cdot 10^{-4} \text{ZnSe} - 3 \cdot 10^{-4} \text{ZnO}, \quad (1)$$

где количество примесей взято в моль. %. Расчет параметра  $a$  сфалерита по данным РСМА о составе фаз позволил оценить его величину в 0.5420 и 0.5411 нм для обр. 1 и 2 соответственно.

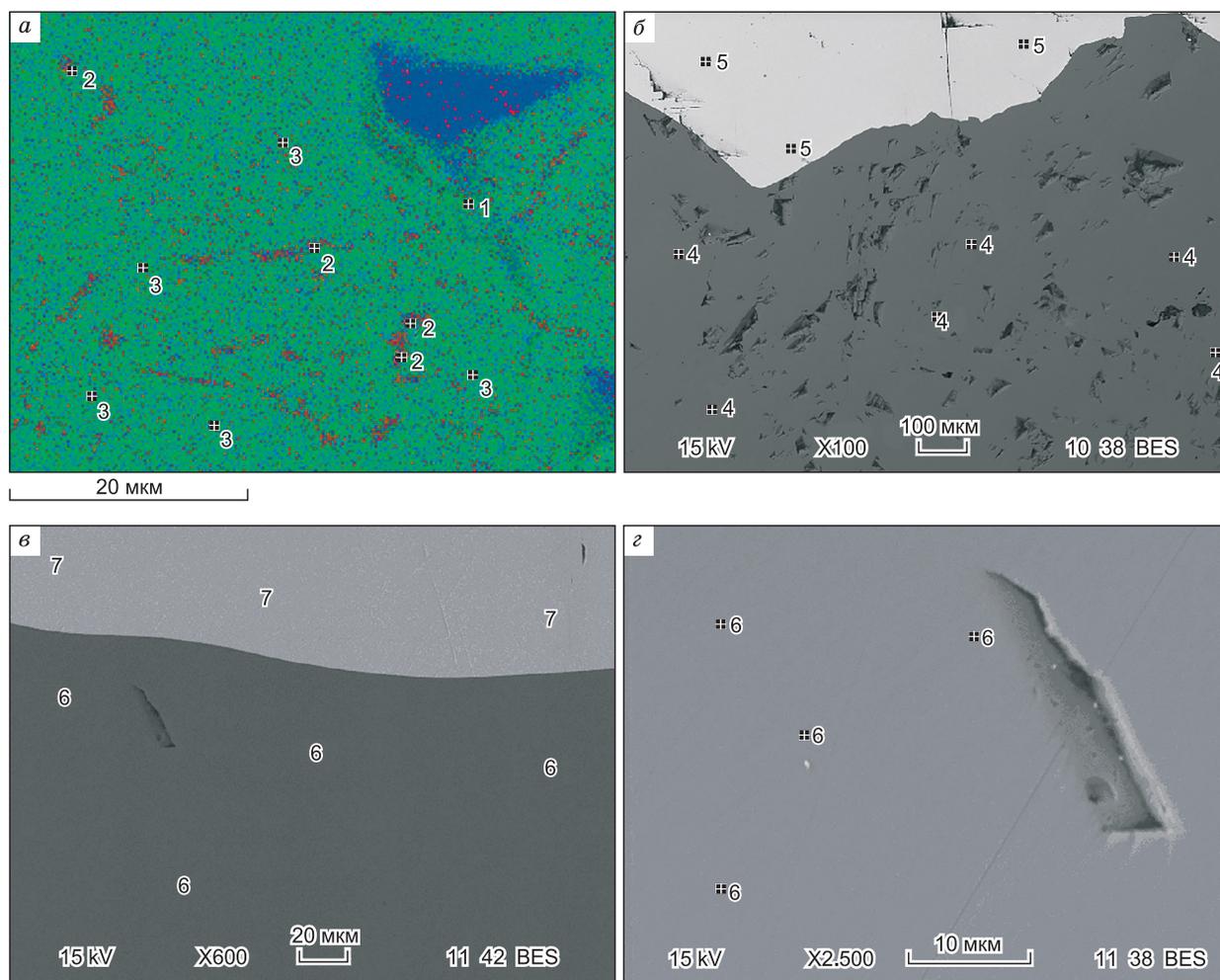


Рис. 2. Микроструктура и точки локального зондирования фаз (1—7) в образцах 1 (а, б) и 2 (в, з)

Таблица 3.

Параметры элементарных ячеек сфалерита и галенита по данным РФА

Образец	Параметры элементарной ячейки			
	Сфалерит ( $Zn_{1-x}Fe_xS$ )		Галенит (PbS)	
	$a$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	$a$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>
1	0.5415	0.1588	0.5923	0.2078
2	0.5411	0.1584	—	—
3	0.5409	0.1583	0.5927	0.2083
ZnS (ICDD 01-071-5971) [International..., 2012]	0.5409	0.1583	—	—
PbS (ICDD 01-077-0244) [International..., 2012]	—	—	0.5934	0.2089

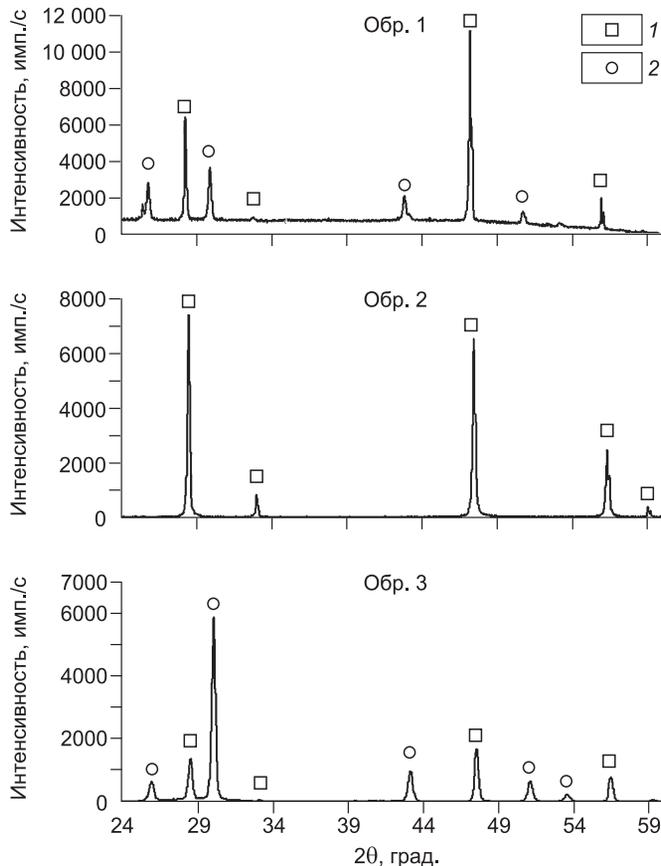
Расчет изменения параметра  $a$  сфалерита обр. 2 с температурой (рис. 4) по данным РФА показал отклонение зависимости  $a = f(T)$  от линейной [Филатов, 1990]. С понижением температуры параметр  $a$  решетки сфалерита уменьшается и ниже температуры 100 К практически становится неизменным, зависимость имеет вид (коэффициент корреляции  $R^2 = 0.996$ )

$$a = 0.5405 - 2.57 \cdot 10^{-6} T + 0.015 \cdot 10^{-6} T^2. \quad (2)$$

Ранее нелинейное расширение вюрцита и сфалерита в интервале температур от 2 до 317 К экспериментально установлено в работах [Reeber, Powell, 1967; Reeber, 1975] и подтверждено расчетными методами [Biernacki, Scheffler, 1989; Wang, 2006]. Согласно этим данным, сфалерит имеет отрицательные значения коэффициента теплового расширения при температурах ниже  $\sim 100$  К, что указывает на структурные превращения минерала. Выявленные (см. рис. 4) изменения параметра  $a$  сфалерита (обр. 2) подтверждают ранее полученные данные [Reeber, 1975].

В обр. 2 сфалерит находится в парагенезисе с галенитом, имеющим кубическую кристаллическую решетку пространственной группы Fm-3m с параметрами ЭЯ, равными:  $a = 0.5927$  нм и  $V = 0.2083$  нм<sup>3</sup>.

В ходе измерений электрических свойств обр. 1 и 2 в температурном интервале 5 — 300 К установлены абсолютные значения удельного электрического сопротивления более 1 МОм·м, близкие к



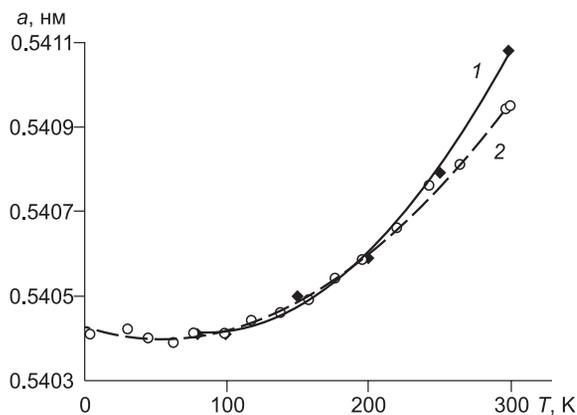
данным работ [Deulkar et al., 2003; Pearce et al., 2006; Шеваренков, Щуров, 2006] и характерные для изоляторов. Отличительной особенностью образцов является специфическая вольт-амперная характеристика (рис. 5). Подобного типа зависимости ранее наблюдали для ряда оксидов металлов и трактовали их как переходные в ряду изолятор—металл [Пудалов, 2006; Махнев и др., 2009]. В области изоляционного поведения обнаружены небольшие различия в формах вольт-амперных характеристик. Переход к металлической проводимости имеет место при приложении напряжения более 13 В для обоих сфалеритов. Выше перехода в (квази)металлическое состояние образцы имеют высокие значения электрического сопротивления ( $\rho$ ), что не типично для большинства металлических систем. Рассчитанные значения  $\rho$  при разных величинах приложенного напряжения приведены на рис. 6. Характерными представителями такой группы материалов являются галенит и сфалерит [Воган, Крейг, 1981].

Рис. 3. Дифрактограммы образцов 1, 2 и 3.

1 — (Zn, Fe)S, 2 — PbS.

**Рис. 4. Изменения параметра  $a$  элементарной ячейки сфалерита с температурой (обр. 2):**

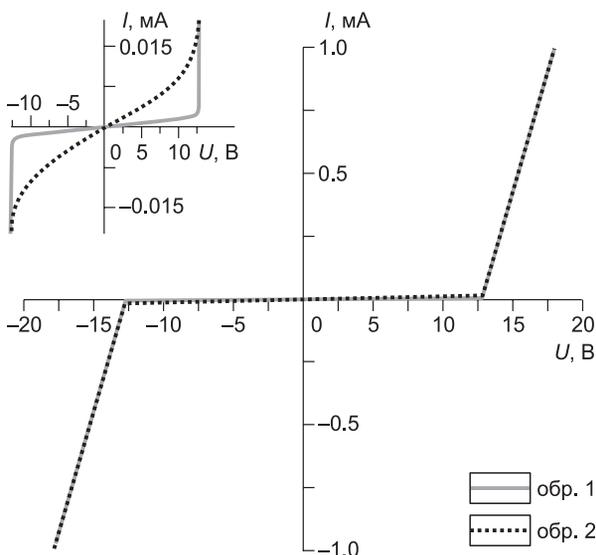
1 — данные авторов, 2 — данные для  $\beta\text{ZnS}$  [Reeber, 1975].



Результаты измерений магнитных свойств показали, что на температурной кривой (рис. 7) спонтанной намагниченности обр. 2 при нагреве после охлаждения в нулевом поле выявлен максимум, соответствующий переходу из антиферромагнитного (АФМ) в ферромагнитное (ФМ) состояние с температурой Нееля около 85 К. Повторное охлаждение образца без поля до 100 К снижает его удельную намагниченность ( $\sigma$ ), которая в последующем (до температуры 4 К) повышается. Вид кривой  $\sigma(T)$  отвечает закону Кюри—Вейса. Подобное изменение намагниченности обр. 2 при охлаждении имеет место и в магнитных полях 0.15 и 1.00 Тл. Аналогичные данные получены и для обр. 1. Однако при нагреве сфалеритов в полях 0.15 и 1.00 Тл на кривой  $\sigma(T)$  имеется так называемый  $\lambda$ -пик, отвечающий переходу из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное (рис. 8).

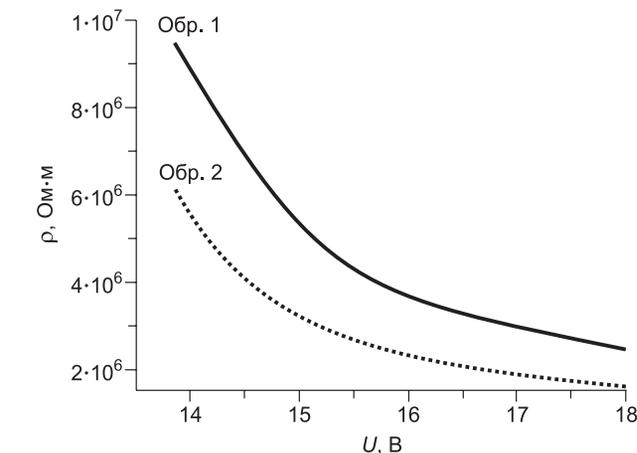
Полагая, что в идеальном антиферромагнетике эквивалентные позиции в кристаллической решетке образуют две взаимопроникающие ферромагнитные подрешетки, а магнитные моменты в них ориентированы противоположно, спонтанная намагниченность в рассматриваемых образцах должна отсутствовать [Тикадзуми, 1983]. Однако обр. 1 и 2 обладают спонтанной намагниченностью, которая может быть обусловлена изоморфным замещением цинка железом, способным влиять на магнитные свойства материала. Помимо этого, даже при измерениях без намагничивания, в рабочем пространстве вибрационного магнетометра имеет место слабое остаточное поле (до  $0.5 \cdot 10^{-5}$ — $1.0 \cdot 10^{-5}$  Тл), оказывающее воздействие на свойства образцов.

Антиферромагнитное состояние может быть изменено наложением магнитного поля [Белов, 2000; Дорогина и др., 2013, 2015], но в рассмотренных образцах оно достаточно стабильно в полях напряженностью до 1 Тл (табл. 4). Переход образцов сфалерита в ферромагнитное состояние, по-видимому, обусловлен структурными превращениями при нагреве [Свяжина и др., 1996]. По литературным данным [Di Benedetto et al., 2005; Osadchii, Gorbaty, 2010; Wright, Gale, 2010], железо в сфалерите при низкой температуре, даже в случае сильного разбавления, формирует кластеры, которые влияют на намагниченность. Эти кластеры содержат ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , что способствует суперобменному взаимодействию. Как видно из табл. 4, температура Нееля исследуемых сфалеритов варьирует от 76 до 100 К в зависимости от условий нагрева и химического состава образцов. Подобно сфалериту, джемсонит  $\text{MPb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ , где М — Fe, Mn [Léone et al., 2003], имеет  $\lambda$ -пик при температуре  $\sim 30$  К и проявляет антиферромагнитное состояние при температурах ниже 30 К. Повы-

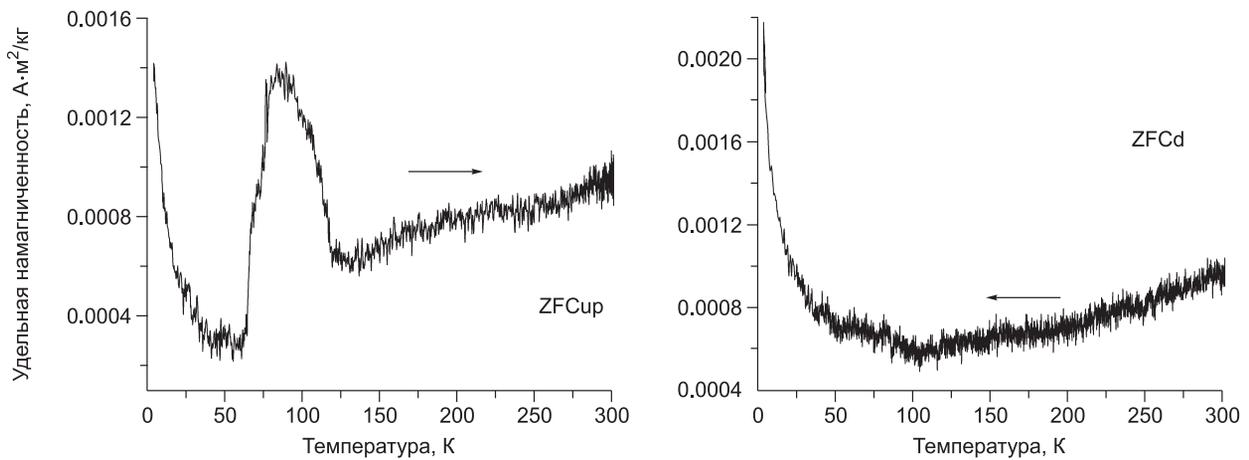


**Рис. 5. Вольт-амперные характеристики образцов 1 и 2 при 300 К.**

На вставке показан увеличенный фрагмент изоляционной области.



**Рис. 6. Электрическое сопротивление образцов 1 и 2 при 300 К в квазиметаллической области как функция приложенного напряжения.**



**Рис. 7.** Изменение спонтанной намагниченности обр. 2 при нагреве (протокол ZFCup) и при повторном охлаждении в нулевом поле (протокол ZFCd).

шенная температура Нееля сфалерита указывает на его большую стабильность в антиферромагнитном состоянии в сравнении с джемсонитом.

Для магнитных свойств обр. 3 (галенит) при нагреве в поле 1 Тл также характерен (рис. 9) выраженный экстремум намагниченности при  $\sim 85$  К (FCup, 1Тл), обусловленный примесями сфалерита в массе галенита. Зависимость  $\sigma(T)$  при нагреве обр. 3 в магнитном поле 0.15 Тл после охлаждения в нулевом поле отвечает закону Кюри—Вейса. На кривой намагниченности при нагреве по режиму FCup, 0.15Тл зафиксировано (см. рис. 9) слабовыраженное изменение  $\sigma(T)$ . Магнитный фазовый переход обр. 3 находится в температурном диапазоне, близком к сфалеритам, значения намагниченности у него на порядок меньше, что, по-видимому, свидетельствует о магнитном состоянии галенита, вызванном примесью сфалерита.

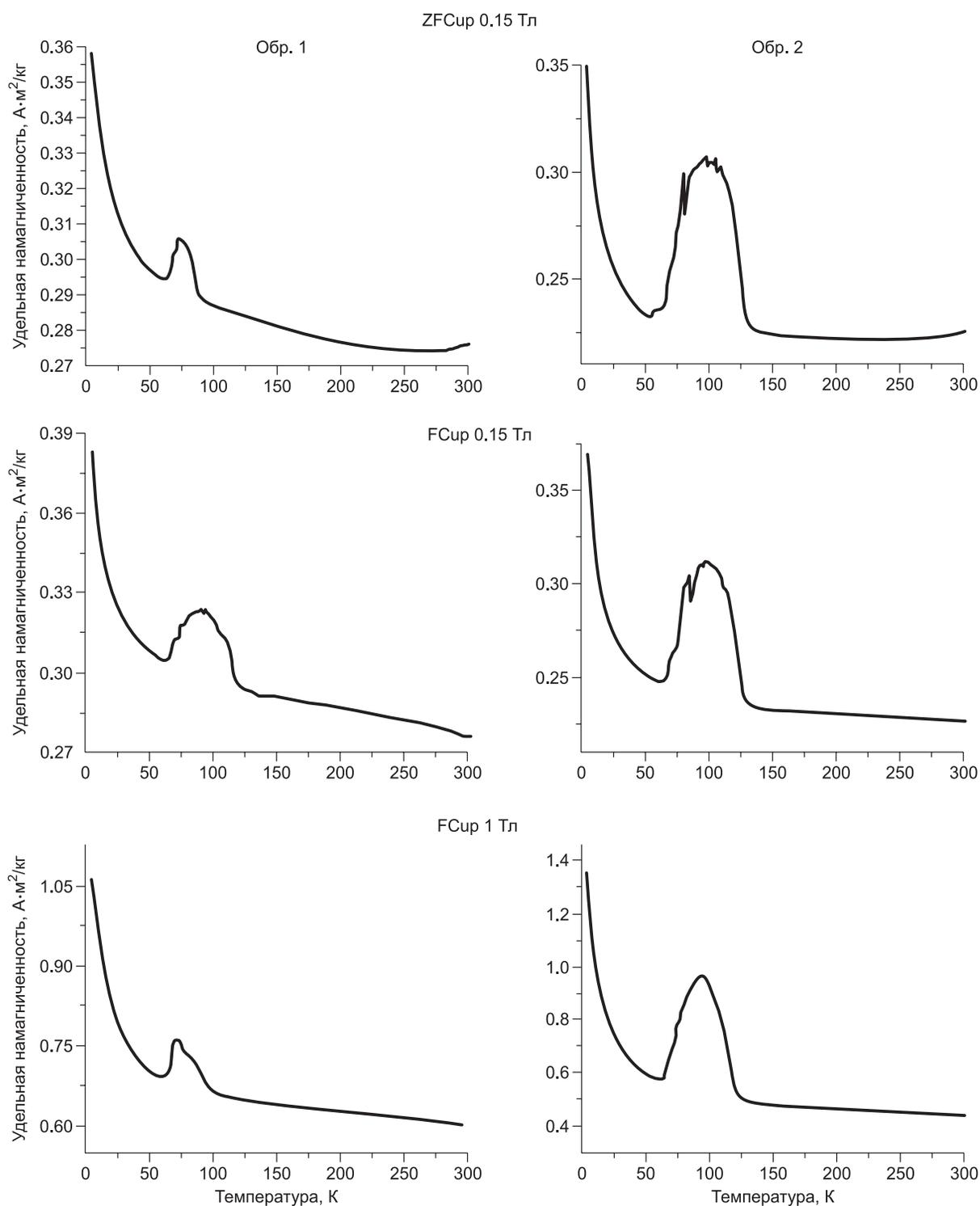
Изменение удельной намагниченности образцов сфалеритов и галенита от напряженности магнитного поля представлены на рис. 10. Ход зависимостей  $\sigma(B)$  при 4 К, представленный двумя противоположно направленными «лепестковыми» кривыми, сходящимися в одну линию в области нулевой напряженности магнитного поля, подтверждает антиферромагнитную структуру сфалеритов. Результаты измерений полевых зависимостей намагниченности сфалерита при 300 К свидетельствуют о том, что вблизи нулевого поля вид кривой  $\sigma(B)$  характерен для ферромагнитного состояния вещества, которое сопровождается гистерезисом [Dunlop, Ozdemir, 1997].

В обр. 3 (галенит) при 4 К выявлена нескомпенсированная гистерезисная кривая, отвечающая состоянию, в котором зависимость  $\sigma(B)$  не приходит в точку максимального положительного значения напряженности магнитного поля. Это, по-видимому, обусловлено структурными «помехами», вызывающими запаздывание в изменении магнитного момента. При 300 К образец проявляет себя как ферромагнетик с характерным изменением  $\sigma$  в цикле охлаждения — нагрев в магнитном поле. Удельная намагниченность обр. 3 имеет меньшие значения, чем обр. 1 и 2, как при 4, так и 300 К.

Как следует из кривых  $\sigma(B)$ , значения намагниченности в поле напряженностью 2 Тл при 4 К для всех образцов существенно выше, чем при 300 К (табл. 5). Сравнение намагниченности образцов 1 и 2 указало на их существенные различия, связанные с содержанием железа в сфалерите ( $Zn_{0.86}Fe_{0.18}S$  против  $Zn_{0.96}Fe_{0.04}S$ ). Помимо железа образцы имеют повышенное содержание свинца в виде галенита, снижающего общую намагниченность [Li et al., 2014]. Влияние железа сказывается и на значениях коэрци-

Таблица 4. Температурный диапазон  $\lambda$ -пика и температуры Нееля  $T_N$  образцов 1—3

Режим измерений при нагреве	Обр. 1		Образец 2		Образец 3	
	Сфалерит				Галенит	
	$\lambda$ -пик, К	$T_N$ , К	$\lambda$ -пик, К	$T_N$ , К	$\lambda$ -пик, К	$T_N$ , К
ZFCup 0.15Тл	65—93	76	57—137	100	—	—
FCup 0.15Тл	66—122	96	64—132	100	61—72	70
FCup 1Тл	66—122	96	67—127	96	65—106	85



**Рис. 8. Изменение удельной намагничённости образцов 1 и 2 при нагреве в разных режимах.**

тивной силы и остаточной намагничённости образцов (см. табл. 5, рис. 10). Повышенное содержание железа, а также дефектность кристаллической решетки и неоднородность структуры обр. 1 приводит к более высоким в сравнении с обр. 2 и 3 значениям коэрцитивной силы при температурах как 4 К, так и 300 К. Эта же тенденция наблюдается и для остаточной намагничённости, величины которой для сфалерита (обр. 2) и галенита, в пределах ошибки измерений, близки к нулю.

Таблица 5. Критические значения намагниченности образцов минералов при 4 и 300 К

Образец	Коэрцитивная сила, А/м		Остаточная намагниченность, А·м <sup>2</sup> /кг		Намагниченность в поле 2 Тл, А·м <sup>2</sup> /кг	
	4 К	300 К	4 К	300 К	4 К	300 К
	1	1.77	4.15	0.051	0.022	1.68
2	0.44	~ 0.25*	0.004	~ 0*	2.18	0.49
3	0.63	~ 0.31*	0.001	~ 0*	0.38	0.05

\* Большая неопределенность в определении абсолютных значений, превышающая стандартную ошибку измерения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от чистого сфалерита, природные минералы Дальнегорского рудного массива отличаются изоморфным замещением части ионов цинка в катионной подрешетке на железо и марганец, а также примесями галенита и других минералов (халькопирит, кварц). Для образцов характерен парагенезис галенита со сфалеритом, а также структуры распада в виде мелкодисперсных включений халькопирита (около 1 мкм). Составы основы образцов близки к сфалериту ( $Zn_{1-x}Fe_xS$ ) и галениту (PbS).

Температурная зависимость параметра элементарной ячейки сфалерита, измеренная в интервале температур 80—300 К, указывает на нелинейное термическое расширение минерала. Охлаждение от 300 К уменьшает параметр элементарной ячейки сфалерита, который ниже 100 К становится неизменным.

Сфалериты проявляют изоляционные свойства в температурном интервале 4—300 К, абсолютные значения удельного электрического сопротивления превышают 1 МОм·м. Вольт-амперная характеристика минерала имеет переход к квазиметаллической проводимости при напряжении более 13 В. Основываясь на представлениях простой зонной модели, поведение сфалеритов пояснено перекрывающимися заполненной валентной зоной и вакантной зоной проводимости.

Вне зависимости от состава магнитные состояния сфалеритов неизменны при охлаждении в области от 300 до 4 К, а их температурные зависимости намагниченности описываются законом Кюри—Вейса. При нагреве до 300 К выявлен так называемый  $\lambda$ -пик, отвечающий переходу из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное с температурой Нееля вблизи 90 К. Зависимости удельной намагниченности образцов сфалеритов от напряженности магнитного поля при 300 К характеризуются небольшим гистерезисом в области малых полей.

Галенит проявляет себя как ферромагнетик с особенностями, обусловленными примесью сфале-

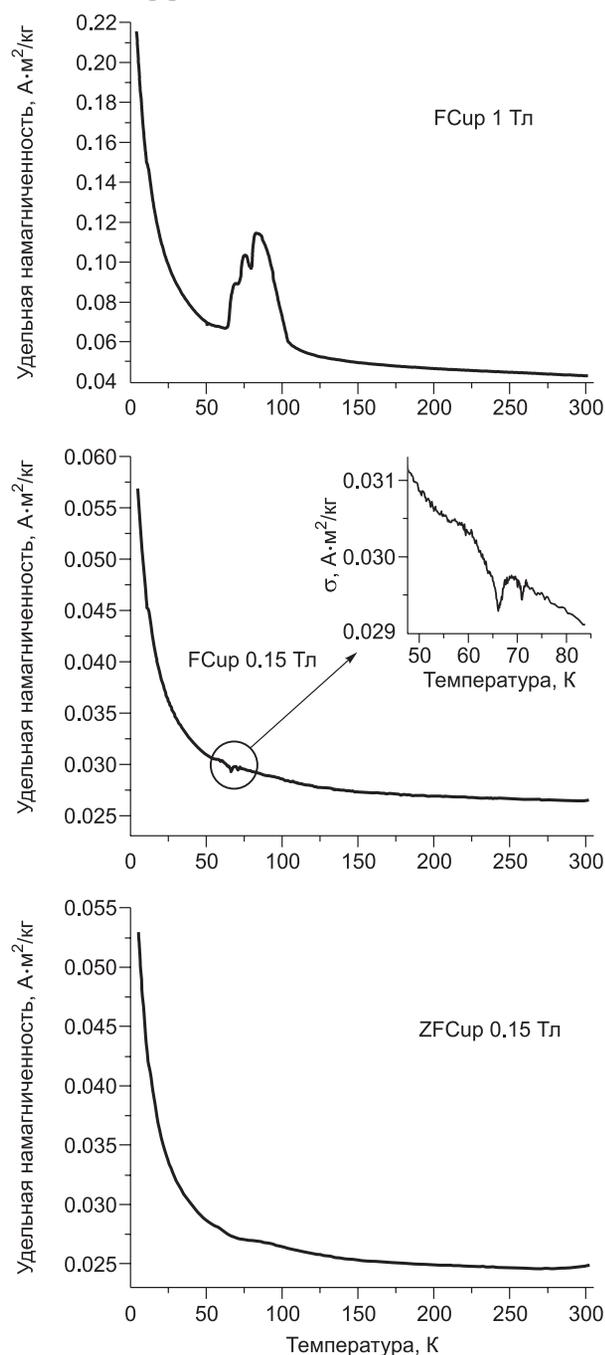


Рис. 9. Изменение удельной намагниченности обр. 3 при нагреве в разных режимах.

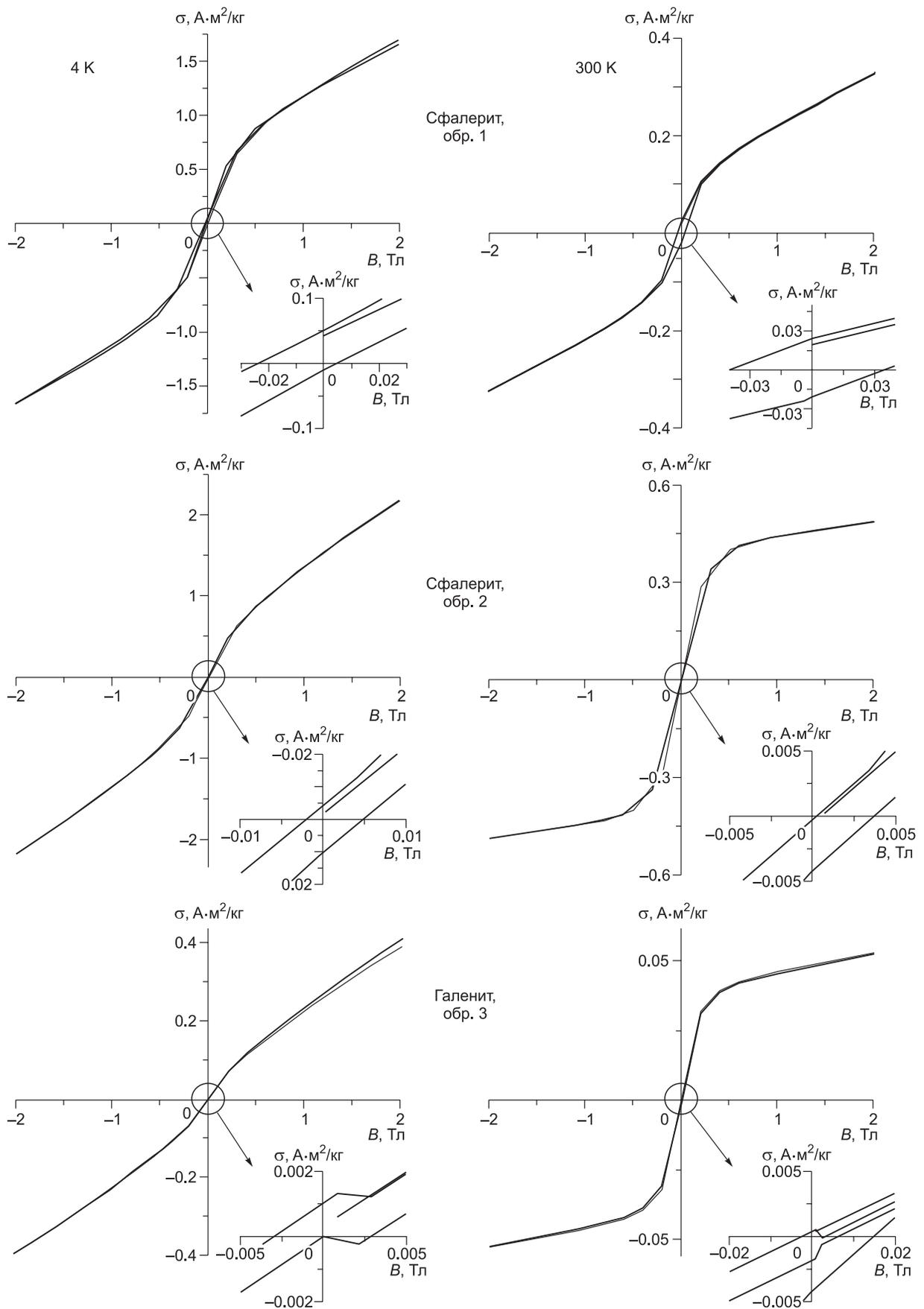


Рис. 10. Изменение удельной намагниченности образцов 1 — 3 от индукции магнитного поля при температурах 4 и 300 К.

рита. При нагреве галенита в магнитных полях зафиксированы экстремумы намагниченности, характерные переходу вкрапленных сфалерита из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное.

Полученные результаты могут быть полезны при диагностике сульфидных минералов, пояснений магнитных проявлений и механизмов проводимости сульфидных оруднений, построения геоинформационных разрезов.

Авторы благодарят сотрудников ИМЕТ УрО РАН Н.И. Сельменских, А.А. Панкратова и С.А. Пикалова за содействие в проведении и обсуждении экспериментов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015–0082 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Урал-М».

#### ЛИТЕРАТУРА

**Белов К.П.** Загадки магнетита // Соросовский обзорный журнал, 2000, №4, с. 71—76.

**Васильев В.И.** Новые данные о составе матациннабарита и ртутистого сфалерита с изоморфной примесью кадмия // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (7), с. 896—905.

**Воган Д., Крейг Дж.** Химия сульфидных минералов. М., Мир, 1981, 576 с.

**Дорогина Г.А., Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Балакирев В.Ф., Титова С.Г.** Магнитные состояния пирротина  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$  при нагреве во внешнем электромагнитном поле // Изв. РАН. Серия физическая, 2013, т. 77, № 10, с. 1547—1549.

**Дорогина Г.А., Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Балакирев В.Ф.** Термические и термомагнитные свойства пирротинов // Журнал неорганической химии, 2015, т. 60, № 3, с. 349—355.

**Костов И.** Минералогия. М., Мир, 1971, 584 с.

**Логинов Ю.Ю., Мозжерин А.В.** Особенности дефектообразования в сульфиде цинка при использовании его в космической технике // Решетневские чтения, 2014, с. 475—476.

**Махнев А.А., Номерованная Л.В., Стрельцов С.В., Анисимов В.И., Барило С.Н., Ширяев С.В.** Переход металл—изолятор в двойных кобальнитах  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$  ( $R = \text{Eu, Gd}$ ): особенности оптических свойств // Физика твердого тела, 2009, т. 51, вып. 3, с. 493—499.

**Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика, эксперимент. Материалы международной школы-семинара «Проблемы палеомагнетизма и магнетизма горных пород» / Ред. В.П. Щербаков.** Казань, Изд-во Казан. ун-та, 2013, 290 с.

**Пудалов В.М.** Переход металл—изолятор в двумерной сильнокоррелированной системе электронов и сопутствующие явления // Успехи физических наук, 2006, т. 176, № 2, с. 213—219.

**Свяжина И.А., Коптева Р.А., Лагутина М.В., Глухих И.И.** Диагностика магнитных карбидов железа в углеродисто-сланцевых сланцах из Мурунтауской сверхглубокой скважины (Узбекистан) // ДАН, 1996, т. 347, № 6, с. 792—794.

**Суркова Т.П., Галахов В.Р., Курмаев Э.З.** Мягкие рентгеновские эмиссионные спектры и ферромагнетизм в широкозонных легированных полупроводниках // Физика низких температур, 2009, т. 35, № 1, с. 103—108.

**Тикадзуми С.** Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. М., Мир, 1983, 302 с.

**Филатов С.К.** Высокотемпературная кристаллохимия. Л., Недра, 1990, 288 с.

**Шеваренков Д.Н., Щуров А.Ф.** Диэлектрические свойства поликристаллического  $\text{ZnS}$  // Физика и техника полупроводников, 2006, т. 40, № 1, с. 35—37.

**Biernacki S., Scheffler M.** Negative thermal expansion of diamond and zinc-blende semiconductors // Phys. Rev. Lett., 1989, v. 63, p. 290—293.

**Brumage W.H., Yarger C.R., Lin C.C.** Effect of the exchange coupling of  $\text{Mn}^{++}$  ions on the magnetic susceptibilities of  $\text{ZnS: MnS}$  crystals // Phys. Rev., 1964, v. 133, 3A, p. A765-A767.

**Deulkar S.H., Bhosale C.H., Sharon M., Neumann-Spallart M.** Preparation of non-stoichiometric  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$  chalcogenides and evaluation of their thermal, optical and electrical properties // J. Phys. Chem. Solids, 2003, v. 64, p. 539—544.

**Deulkar S.H., Bhosale C.H., Sharon M.** A study of structural, compositional and optical properties of spray-deposited non-stoichiometric  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$  thin films // J. Phys. Chem. Solids, 2006, v. 67, p. 1537—1542.

**Di Benedetto F., Andreozzi G.B., Bernardini G.P., Borgheresi M., Caneschi A., Cipriani C., Gatteschi D., Romanelli M.** Short-range order of  $\text{Fe}^{2+}$  in sphalerite by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility // Phys. Chem. Miner., 2005, v. 32, p. 339—348, doi: 10.1007/s00269-005-0002-9.

**Dunlop D.J., Ozdemir O.** Rock magnetism. Fundamentals and frontiers. Cambridge University Press, 1997, 573 p.

**International Centre for Diffraction Data.** 2012, ICDD 01-071-5971; ICOD 01-077-0244.

**Léone Ph., Le Leuch L.M., Palvadeau P., Molinié Ph., Moëlo Y.** Single crystal structures and magnetic properties of two iron or manganese-lead-antimony sulfides:  $\text{MPb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$  (M: Fe, Mn) // *Solid State Sci.*, 2003, v. 5, p. 771—776.

**Lepetit P., Bente K., Doering T., Luckhaus S.** Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites // *Phys. Chem. Miner.*, 2003, v. 30, p. 185—191.

**Li Y., Zuo R., Bai Y., Yang M.** The relationships between magnetic susceptibility and elemental variations for mineralized rocks // *J. Geochem. Explor.*, 2014, v. 146, p. 17–26. doi:org/10.1016/j.gexplo.2014.07.010.

**Osadchii E., Gorbaty Y.** Raman spectra and unit cell parameters of sphalerite solid solution ( $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 568—573.

**Pearce C.I., Pattrick R.A.D., Vaughan D.J.** Electrical and magnetic properties of sulfides // *Rev. Miner. Geochim.*, 2006, v. 61, p. 127—180.

**Reeber R.R.** Thermal expansion of some Group IV elements and ZnS // *J. Phys. Chem. Solids*, 1975, v. 38, p. 321—331.

**Reeber R.R., Powell G.W.** Thermal expansion of ZnS from 2° to 317°K // *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, № 4, p. 1531—1534.

**Sadovnikov S.I., Kozhevnikova N.S., Rempel A.A., Mager A.** Thermal expansion of a lead sulfide nanofilm // *Thin Solid Films*, 2013, v. 548, p. 230—234.

**Stojic B.B., Soskic Z., Stojic M., Milovojevic D.** Magnetic susceptibility studies of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, v. 195, p. 76—80.

**Shuey R.T.** *Semiconducting ore minerals*. Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1975, 420 p.

**Twardowski A., Swagten H.J.M., de Jonge W.J.M.** Magnetic properties of the diluted magnetic semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  // *Phys. Rev. B*, 1991, v. 44, № 5, p. 2220—2226.

**Wang S.Q.** First-principles study of the anisotropic thermal expansion of wurtzite ZnS // *Appl. Phys. Lett.*, 2006, v. 88, p. 061902-1-061902-3, doi: 10.1063/1.2172145.

**Wright K., Gale J.D.** A first principles study of the distribution of iron in sphalerite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 3514—3520.

*Рекомендована к печати 6 июля 2016 г.  
А.Д. Дучковым*

*Поступила в редакцию  
20 февраля 2016 г.*