

Экспериментальное определение термодинамических параметров твердого раствора сфалерита FeS-ZnS методом ЭДС

Осадчий Валентин Олегович

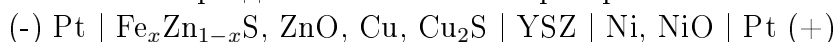
Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

E-mail: 909404@gmail.com

Минерал сфалерит (ZnS) в природе практически всегда присутствует в виде твердого раствора  $Fe_xZn_{1-x}S$  (x до 0.55), в котором цинк изоморфно замещается двухвалентным железом. На количестве железа в сфалерите, который находится в равновесии с сульфидами железа (пирит-пирротин-сфалерит или пирротин-сфалерит), основан сфалеритовый геобарометр [3, 4]. При калибровке сфалеритового геобарометра необходимо знать активности компонентов ZnS и FeS. Однако имеющиеся модели твердого раствора, с одной стороны, основаны на ограниченной выборке экспериментальных данных, с другой стороны, зависят от термодинамической модели твердого раствора гексагонального пирротина ( $Fe_{1-y}S$ ). Таким образом, активности ZnS и FeS определяются косвенно и несут в себе значительную степень неопределенности. Это вносит трудности как при калибровке геобарометра на основе сфалерита, так и при моделировании процессов рудообразования.

Нами впервые напрямую была определена активность ZnS в твердом растворе  $Fe_xZn_{1-x}S$  при 800-950K и давлении 1 бар. Измерения проводились методом ЭДС с использованием  $Y_2O_3$ стабилизированного  $ZrO_2$  (YSZ) в качестве твердого электролита в электрохимической ячейке с разделенным газовым пространством



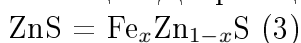
Исследуемая реакция может быть записана в виде



Ранее нами была исследована аналогичная реакция с чистым ZnS ( $a_{ZnS}=1$ ) [1]



Разница ЭДС реакций (1) и (2) соответствует ЭДС реакции (3) = (2) - (1):



Для реакции (3) справедливо уравнение Нернста:  $\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -R \cdot T \cdot \ln a_{ZnS}^{sp}$ .

В условиях эксперимента активность сфалерита является функцией только состава сфалерита. При x от 0.05 до 0.30 активность ZnS убывает от 0.98 до 0.95, соответственно. При x > 0.30 активность начинает убывать и при x=0.40 составляет 0.82. Полученные значения активности ZnS значительно отличаются от косвенных определений других авторов [2,3,4]. Мы продолжаем ЭДС-эксперименты, и полученные данные будут использованы для расчета активностей компонента FeS и создания новой термодинамической модели твердого раствора сфалерита  $Fe_xZn_{1-x}S$ .

### Литература

1. Осадчий В.О., Осадчий Е. Г., Электрохимическое определение термодинамических параметров сфалерита (неопубликованные данные)

2. Fleet M.E. Thermodynamic Properties of (Zn,Fe)S Solid Solutions at 850C // Am. Mineral. 1975. Т. 60. С. 466–470.
3. Hutcheon I. Calculation of metamorphic pressure using the sphalerite-pyrrhotite-pyrite equilibrium // Am. Mineral. 1978. Т. 63. С. 87–95.
4. Martín J.D., Soler I Gil A. An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850°C and up to 1 GPa // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. Т. 69. № 4. С. 995–1006.

Иллюстрации

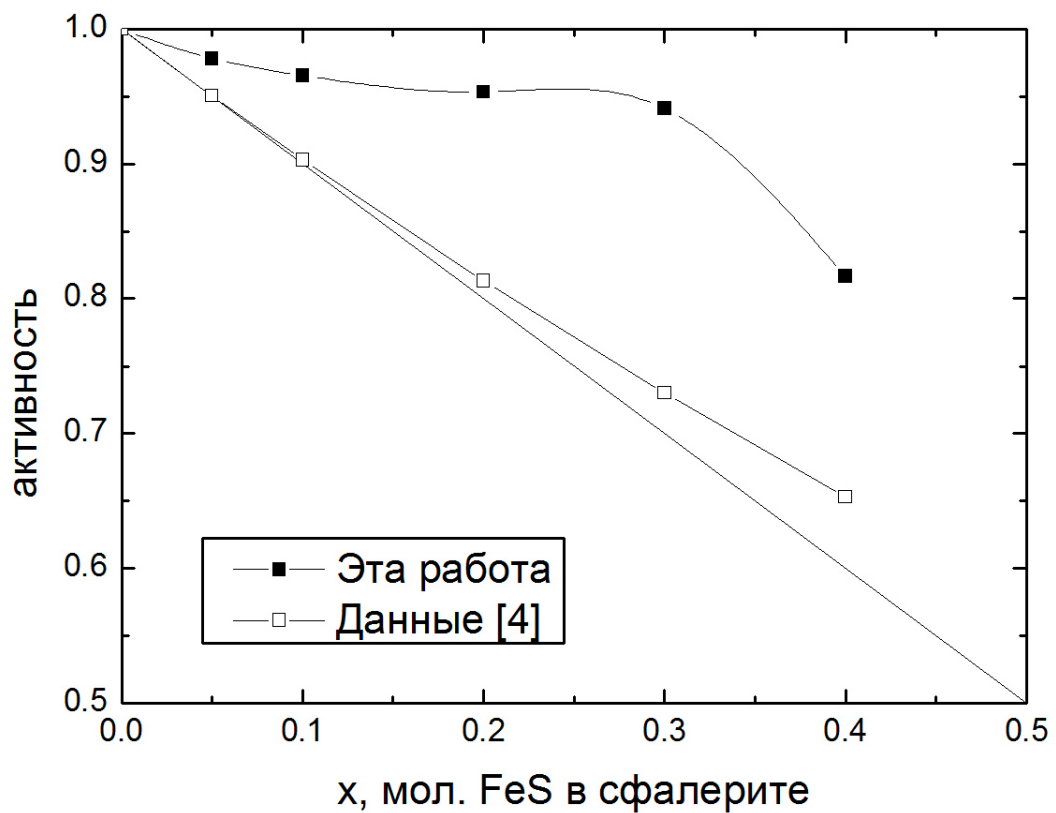


Рис. 1: Активность ZnS в сфалерите в сравнении с литературными данными при 900К.