

## Bi-Sb-S SİSTEMİNDE DENEYSEL AKAŞTIK-MALAR

### Experimentelle Untersuchungen im System Bi-Sb-S

Berkin Salancı

Hacettepe Üniversitesi, Yerbilimleri Enstitüsü, Ankara

**ÖZ.** — *Pb-Bi-Sb-S* dörtlü sisteminin deneysel araştırılması mineraloji ve maden yatakları açısından önemlidir. Bu projenin "kapsamında olmak üzere, *Bi-Sb-S* sistemi  $500^{\circ}\text{C}$  de ve bu üçlü sistemin  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  kesidi tam eriyik fazından  $300^{\circ}\text{C}$  ye kadar denetlenen konsantrasyon ve sıcaklık koşulları altında araştırılmıştır. *Bi-Sb-S* sisteminin tek katı sülfid fazı, uç bileşenleri  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  olan  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_3$  katı çözelti fazıdır. Bu fazın  $C_0$  hücre parametresi izomorf çözdüğü her %1 mol.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  için  $0,0015^{\circ}\text{C}$  küçülmekte ve fazın çeşitli üyelerinin bileşimlerinin max.  $\pm 2\%$  mol,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ile saptanmasını sağlamak tadır. Doğada ise bizmutinit ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) ve antimonit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) arasındaki katı çözelti muhtemelen sınırlıdır, zira Horobetsuit ( $5\text{Bi}_2\text{S}_3, 55\text{Sb}_2\text{S}_3$ )'e antimonit arasınd bu serinin üst/elerine bugüne kadar rastlanılmamıştır.

Doğal oluşumlara uygulanması mümkün olabilecek faz ilişkileri açısından, *Bi-Sb-S* sisteminin şhhiatli yorumlanabilmesi için, sistemin çeşitli izoterm kesiflerinin araştırılması gereklidir.

**AUSZUG**» z Die experimentelle Erfassung des quaternären Systems *Pb-Bi-Sb-S* ist von mineralogisch-lagerstättenkundlicher Wichtigkeit. Im Rahmen dieses Vorhabens wurden das System *Bi-Sb-S* bei  $500^{\circ}\text{C}$  um der  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Schnitt innerhalb dieses ternären Systems von völliger Schmelze bis  $300^{\circ}\text{C}$  herab unter kontrollierten Bedingungen untersucht.

Die einzige im System *Bi-Sb-S* existierende feste sulfidische Phase ist  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_3$  in lückenlose Mischkristallphase zwischen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Ihr  $c_0$ -Parameter nimmt bei jedem isomorph gelösten 1 Mol. %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  um  $0,0015^{\circ}\text{C}$  ab und ermöglicht die Bestimmung der Zusammensetzung verschiedener Glieder dieser Phase mit max.  $\pm 2\%$  Mol. %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . In der Natur ist jedoch diese feste Mischkristallphase anscheinend nicht unbegrenzt; zwischen  $5\text{Bi}_2\text{S}_3, 55\text{Sb}_2\text{S}_3$  (Horobetsuit) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (Antimonglanz) wurden nämlich bis heute keine Glieder dieser Serie beobachtet.

Um aus dem System *Bi-Sb-S* sichere Schlussfolgerungen im Hinblick auf die mögliche Anwendung der Phasengleichgewichte auf natürliche Vorkommen ziehen zu können, muss das System noch bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden.

## GİRİŞ

## AMAÇ

Literatürde "Pb-Sb, Bi-Sb, Pb-Bi ve Pb-Bi-Sb-sulfomineralleri" olarak tanımlanan minerallerin sayısı oldukça kabarıktır. Lillianit, giessenit, bursait, cosalit, cannizzarit, galenobismutit, yenerit, boulangerit, semseyit, robinsonit, zinkenit, horobetsuit, kobellit, titinait ve ustarasit bunlara örnek olarak verilebilir. Bu mineraller uzun zamanlardan beri mineralogların ilgisini üzerlerine çekmişler, fakat bileşimlerinin ve birbirleriyle ilişkilerinin çok karmaşık olması nedeniyle çözüm bekleyen bir sorun olarak kalmışlardır.

Mineral tanımlayıcı çalışmalarda bu mineraller hakkında çok kere kesin olmayan, farklı ve birbirleriyle çelişen görüşler ileri sürülmektedir. Tartışmalar özellikle, bu minerallerin bileşimleri, kısmen birbirleriyle özdeş mi yoksa bağımsız birer mineral mi oldukları ve kısmen var olup olmadıkları konusunda toplanmaktadır. Üstelik bu minerallerin bazılarının varolabilmeleri için, bileşimlerinde "tanımlandıkları gruba (örneğin Pb-Bi-sulfomineralleri)" isim veren elementlerden (örneğin Pb, Bi ve S) başka elementlerin de gereklilikleri kesinlikle bilinmemektedir. Analizlerde bulunan ve "yabancı" olarak nitelenen diğer elementler çeşitli usullerle formüllere sokulmamışlar ve dolayısıyla basitleştirilmiş formüllerle tanımlanmışlardır.

Bu minerallerin maden yataklarındaki yerleri ve oluşumları hakkında bilinenler de genellikle pek fazla değildir. Bu konuda nisbeten iyi tanımlanan mineraller azınlıktadırlar ve bunların oluşumları ise hidrotermal ile pegmatitik safha arasında yer almaktadırlar.

Adı geçen sulfominerallerin ve aralarındaki ilişkilerin aydınlığa kavuşması için deneysel yönden yapılan araştırmalar ise mineral tanımlayıcı mineralojik çalışmalara (kimyasal, mikroskobik, fiziksel, röntgenografik ve strüktürel) kıyasla daha geri kalmışlardır. Deneysel çalışmaların büyük bir kısmı, sulfominerallerin elde edildikleri sentezlerdir. Bu sentezlerde sıcaklık ve konsantrasyonların genellikle denetlenmemiş olmaları nedeniyle de, sentetik minerallerin duraylılık (stabilité) sınırları ve katı çözeltileri (solid solution) saptanmamışlardır. Deneysel sistem araştırmalarından bugüne kadar elde edilen bulgular ise eksik ve yetersiz olmalarının yanısıra, birbirleriyle de pek bağdaşamamaktadırlar ve dolayısıyla amaçlarına (minerallerin duraylılık sınırlarının, bileşimlerinin ve

birbirleriyle ilişkilerinin saptanması) arzu edilen derecede ulaşamamışlardır. Bu konuda ayrıntılı bilgi Salana (1965), Salana & Moh (1969, 1970) ve Garvin (1973) tarafından verilmiştir.

Görülüyor ki, Pb-Bi, Pb-Sb, Bi-Sb ve Bi-Pb-Sb sulfominerallerinin birbirleriyle ilişkilerine deneysel yönden ışık tutmak için Pb-Bi-Sb-S sisteminin kantitatif araştırılması gerekmektedir. Öngörülen böyle bir araştırmanın gerçekleşmesi ise her şeyden önce bu dörtlü sistemin üç maddeli yanal sistemlerinin araştırılmasıyla mümkündür ve Bi-Sb-S sistemi bu araştırmalar zincirinin (Salana, 1965; Salana & Moh, 1969, 1970) bir halkasıdır.

Bu çalışmada, adı geçen Bi-Sb-S sisteminin deneysel araştırılmasına katkıda bulunmak amacıyla sistemin 500° G izoterm kesiti ve bu üçlü sistemin BiS<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kesidi de tam eriyik fazmdan (775°C'nin üzerinde) 300°C'ye kadar, denetlenen çeşitli konsantrasyon ve sıcaklıklarda modern metodlarla incelenmişler ve faz denge ilişkileri saptanmıştır.

## ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### *Mineral Tanımlamaları*

Bugüne kadar tanımlanan "Bi-Sb sulfomineralleri", (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> genel formülü ile çeşitli oranlarda izomorf Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> çözen bizmutinitlerdir. Hayase (1965) tarafından Horobetsu'da (Hokkaido, Japonya) bulunan ve horobetsuit ismi verilen "mineral" de (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bileşimindedir ve Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oranı 9:11 ile 13:7 arasında değişmektedir. Bu "mineralin" mikroskopik ve röntgenografik özellikleri bizmutinit ile antimonitin özellikleri arasında yer almaktadır. Bu nedenle Hayase, horobetsuitin Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> arasında bir çözelti kristali olduğunu belirtmektedir. Springer (1969) farklı lokalitelerden alınmış çeşitli bizmutinit ve antimonitlerin analizlerini incelemiş, sonuç olarak bizmutinitlerin %42 mol. kadar antimonu çözdüklerine ve horobetsuit ile bu sınırın %55'e ulaştığına, antimonitlerin ise hiç bizmutinit çözmediklerine işaret etmiştir. Springer'e göre, doğada antimonit ile bizmutinit arasında bir sınırsız katı çözültü serisi bulunmamaktadır.

D<sup>16</sup> uzay grubunda kristalleşen (Bi<sub>5</sub>Sb)<sub>12</sub>S<sub>3</sub> çözelti kristallerinden bağımsız ve dolayısıyla kendine has özellikleri bulunan başka ca Bi-Sb-sulfomineraline bugüne kadar rastlanılmamıştır.

Saf bizmutinit ve antimonit ile antimon, bizmut ve kükürt tüm morfolojik, mikroskobik ve röntgenografik özellikleri literatürde çok iyi saptanmış ve bilinen mineraller olmaları nedeniyle burada ayrıca tanımlanmaları gereksizdir.

### *Deneysel Çalışmalar*

Takahashi (1920) "BiS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>" sistemini araştırarak, bu iki bileşik arasında sınırsız katı çözelti olduğunu saptamıştır. Fakat Bi-S sisteminde BiS formülü bir bileşik mevcut değildir. Bu nedenle, incelenen sistemin Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> olduğu tahmin edilmektedir. Takahashi, çeşitli oranlardaki "Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>" ve SbS karışımlarını açık porselen potalarda ve bunsenbeki üzerinde eritmiş ve bunların soğuma eğrilerini incelemiştir. Kullanılan metod ile doğru sonuçlara ulaşmak da olanaksızdır, çünkü numuneler buharlaşarak madde kaybına (özellikle kükürt) uğrayacakları ve oksidlenecekleri gibi, reaksiyon sıcaklıkları da küçük hata sınırları içinde saptanamayacaklardır. Nitekim sistemin uç bileşiklerinin erime noktaları için bile çok düşük değerler (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> için 494°C. "BiS" için 680°C) bulunmuştur.

Vogel & Maessenhausen'da (1950) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> karışımlarını açık tüplerde, fakat azot gazının "koruyuculuğunda" eritmişler ve bunların termik analizlerine dayanarak Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ile Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> arasında sınırsız (ve solidus eğrisinde maksimum veya minimum olmaksızın) katı çözelti serisi bulunduğunu saptamışlardır. Çalışma özellikle kondanse fazların dissosiyasyon hızı ve dengelerinin incelenmesini amaç edinmiştir. Mineralojik ve özellikle röntgenografik araştırmalara yer verilmemiştir. Bi-Sb-S sistemi deneysel incelenmemiş, yalnız teorik görüşler belirtilmiştir.

Bu makalenin laboratuvar araştırmalarının tamamlanmasından kısa bir süre sonra ve yazardan bağımsız olarak, Springer & Laflamme (1971) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sistemini 200°C - 800°C arasında araştırmışlardır. Numuneler kapalı tüpler içinde "koşulları dondurma metodu" ve D.T.A. ile incelenmişlerdir. Yazarlara göre Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> arasında sınırsız katı çözelti serisi mevcuttur. Röntgenografik olarak yalnız, bazı reflekslerin her iki uç arasında kompozisyona bağlı olarak değiştikleri belirtilmektedir.

### ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

Tüm sentez çalışmalarında ağırlık %'leri 99,999 olan antimuan, bizmut ve kükürt ile bunlardan termik sentezlerle elde edilen Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kullanılmıştır. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün saflıkları mikroskobik ve

röntgenografik olarak denetlenmiştir. Bu maddeler, yapılması arzu edilen deneyde kullanılacak numunenin bileşimine göre belirli oranlarda karıştırılmışlardır. Karışımlar kapalı, gaz boşluğu minimuma indirilmiş ve havası boşaltılmış kuvars tüplerde faz dengesi kuruluncaya kadar ısıtılarak reaksiyona sokulmuşlardır. Reaksiyonu hızlandırmak ve zamanı kısaltmak amacıyla, numunedeki kristallerin öğütülerek küçültülmeleri için gerekli hallerde deneye ara verilmiştir. Deney süresinin bitiminde veya deneye ara verildiği zaman numuneler buzlu suya (0°C) atılarak deney koşulları dondurulmuştur ("koşulları dondurma metodu" — Quenching = Abschrecken). Açılan numuneler makroskobik, mikroskobik ve röntgenografik olarak incelenmişlerdir.

Numuneler  $\pm 0,02$  mg duyarlılığında bir terazide, tüm ağırlığı en aşağı 300 mg olmak üzere tartılmışlardır. Sentezlerde, özel hazırlanmış, ısıyı  $-2^\circ\text{C}$ 'de uzun süre sabit tutan ocaklar kullanılmıştır.

Kısaca özetlenen bu metodlar, ana çizgileriyle Kullerud & Yund'un (1962) çalışmalarına dayanmaktadır.

Ayrıca, özel hazırlanmış bazı numuneler D.T.A. ile araştırılmışlardır. Burada reaksiyon sıcaklıkları kuvarsın  $573^\circ\text{C}$ 'deki modifikasyon değişikliğine göre değerlendirilmiştir.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın laboratuvar araştırmaları 1970 yılında Heidelberg Üniversitesi Mineraloji-Petrografi Enstitüsü Deneysel Laboratuvarlarında, Pb-Sb-S sisteminin araştırılmasının yanısıra ek bir ön çalışma olarak yapılmıştır.

Yazar, kendisine araştırma olanağını hazırlayan laboratuvar şefi Prof. Dr. G. H. Moh'ya, araç ve gereçlerinin kullanılmasına izin veren Alman İlmî Araştırmalar Kurumu'na (Deutsche Forschungsgemeinschaft), burs veren Almanya Baden-Württemberg Eyaleti Ekonomi Bakanlığına ve röntgenografik bulguları elektronik beyinde değerlendiren B. Nuber'e (Heidelberg üniversitesi Kimya Enstitüsü Röntgen Laboratuvarı) teşekkür eder.

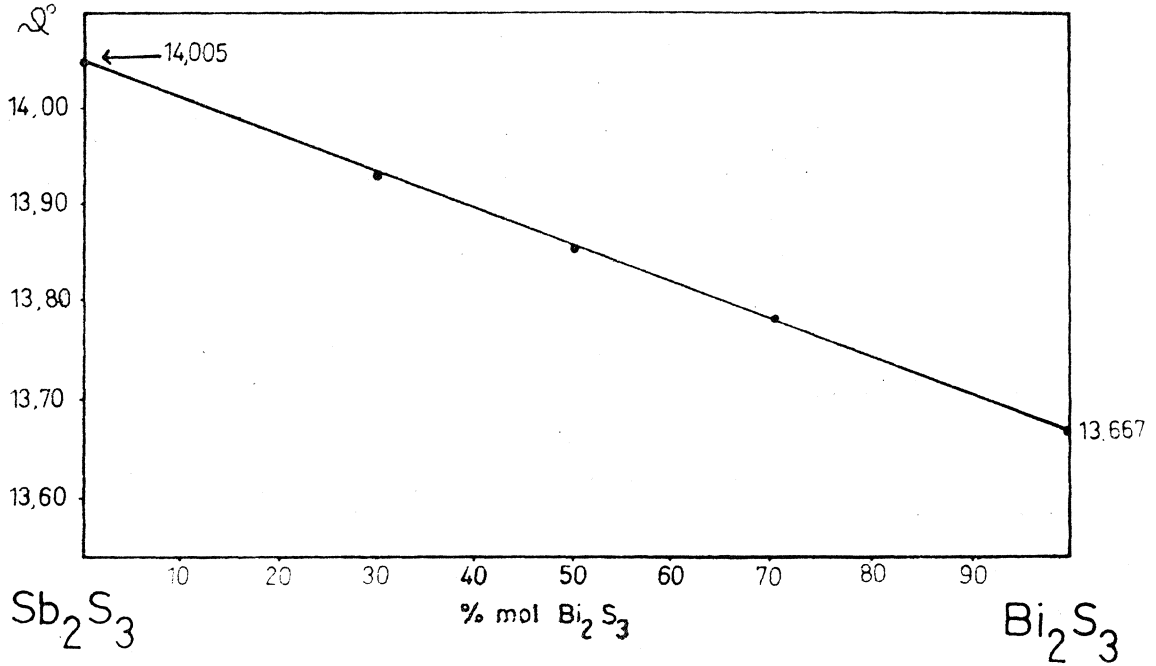
### Bi-SbS SİSTEMİNİN ARAŞTIRILMASI

#### DENEYSEL SONUÇLAR

##### *BitSâ-SbsSf Kesidi*

Bu kesidin T-x (sıcaklık-konsantrasyon) diyagramında (Şekil 1)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sınırsız katı çözelti fazı meydana getirmek-

tedirler, diğer bir deyimle her iki bileşik birbirleri içinde sınırsız çözünebilmektedirler.  $(\text{Bi}+\text{Sb})_r=1$  olmak üzere  $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{S}_3$  formüllü bu faz ilerde kısaca M (Monosulfid çözeltisi) simgesiyle belirtilmiştir. Sistemin solidus eğrisi,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 'ün erime noktasından ( $775\pm 5^\circ\text{C}$ ) başlayarak uzamış S harfi şeklinde  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 'ün erime noktasına ( $559\pm 3^\circ\text{C}$ ) kadar alçalmaktadır.



Şekil: 1 —  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  kesidinin T-x faz diyagramı. Diğer bir faz olarak (v) tüm faz kombinasyonlarında her zaman yer almaktadır ve sistemin basıncı sabit değildir.

$300^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki deneylerde başlangıç maddesi olarak belirli oranlarda yalnız  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  karışımları kullanılmıştır. Deneylerde faz dengesi, numunelerin solidus eğrisine uzaklıklarına göre birkaç saat ile üç-dört ay içinde kurulurken,  $450^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda çok daha uzun süreler gerekmektedir. Deney süresini kısaltmak amacıyla  $450^\circ\text{C}$ 'nin altındaki numunelere reaksiyon hızlandırıcı (çözgen ve iletken) olarak bol kükürt ilâve edilmiştir. Buna rağmen  $300^\circ\text{C}$ 'deki numunelerde, yaklaşık iki aylık deney sonunda dahi homojen bir  $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{S}_3$  fazı elde edilememiştir.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ve  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tamamen reaksiyona girmişler, fakat formülü numunenin bileşiminde tek  $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{S}_3$  fazı yerine,  $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{S}_3$ 'ün, bileşimleri farklı çeşitli üyeleri oluşmuştur. Deneylere ara verildiğinde yapılan röntgenografik denetlemelerde ise, dengenin sürekli ilerlediği saptanmış ve deney süresinin uzatılması (yaklaşık 4-5 ay) ile homojen bir  $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{S}_3$  fazının oluşacağı kanısına varılmıştır. Nitekim

Springer & Laflamme (1971) 200°C'de dahi çözeltinin sınırsız olduğunu ısıtma süresini uzatarak ve numunelere KCl, LiCl, vb. eriticiler ilâvesiyle saptamışlardır. Bi<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub> ile Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün izotip ve hücre boyutlarının birbirlerine çok yakın oldukları (bak. tablo 2) göz önünde tutulursa, bu çözelti belki de daha düşük sıcaklıklarda da duraylıdır. Fakat bu durumun saptanması çok uzun süreleri gerektireceğinden, düşük sıcaklıklarda hidrotermal koşullar altında (H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>S,-{-NH<sub>4</sub>Cl, vb.) araştırmalar yararlı, ilerde yapılması gereken ve öngörülen işlemlerdendir.

Solidus eğrisinin üstünde ve üzerindeki bazı numunelerde M ve/veya sülfid eriyişinden (L<sub>m</sub>) başka ayrıca eser miktarda (maksimum %1) L<sub>M</sub> (Bi-Sb metal eriyişi) yer almaktadır. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bakımından zengin numunelerde izlenemeyen L<sub>M</sub>, numunelerde Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> konsantrasyonu arttıkça çoğalmaktadır. Aynı gözlem Vogel & Maessenhausen (1950) tarafından da yapılmıştır. Bu, buhar basıncının izin verdiği oranda sülfid eriyişindeki (L<sub>m</sub>) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'ün dissosiyasyonundan ileri gelmektedir. Böylece buhar fazı kükürtçe zenginleşirken kondanse kısım da metalce zenginleşmektedir. Kükürt ilâvesiyle buhar fazındaki kükürt basıncının arttırılması veya deneyin, buhar fazını ortadan kaldırmaya yeterli basınç altında yapılması (altın tüpler içinde) L<sub>m</sub>'in dissosiyasyonunu önleyecektir.

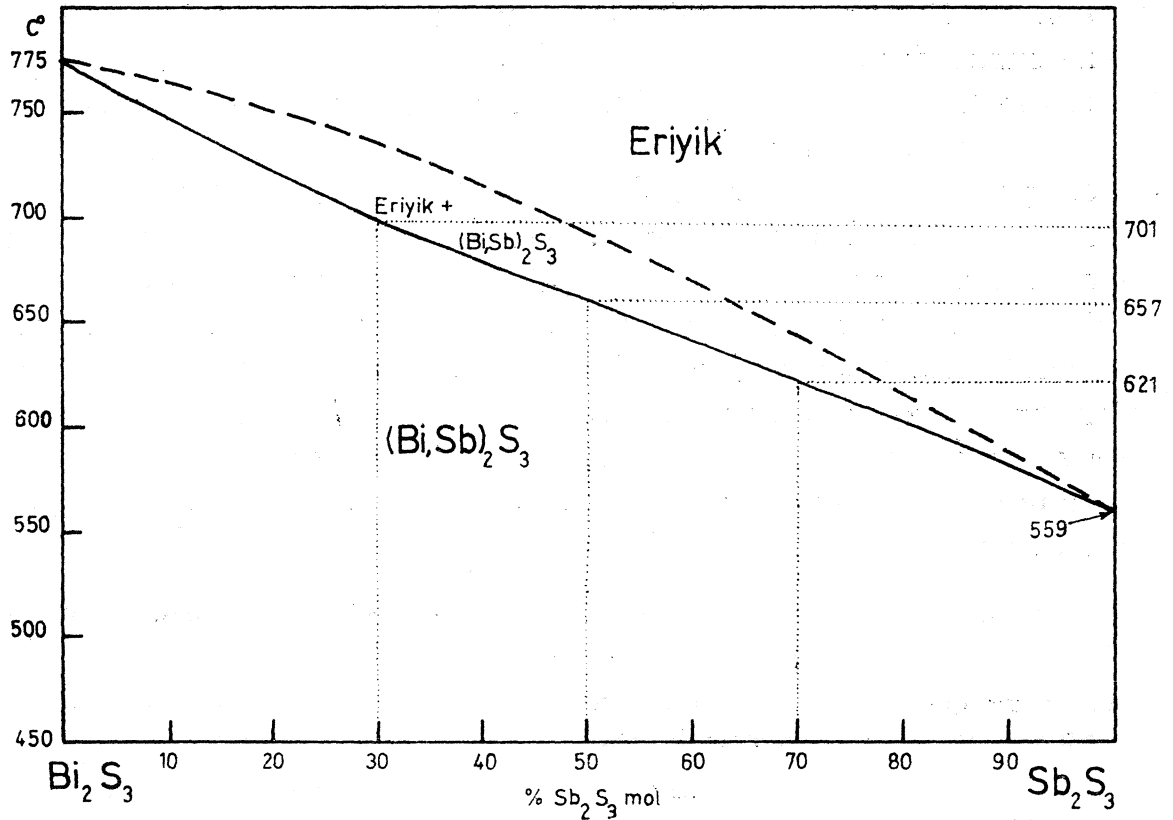
Sistemin, koşulları dondurma metodu ile saptanan solidus eğrisi ayrıca D.T.A. deneyleriyle de denetlenmiştir. Bu deneylerde çeşitli konsantrasyonlarda homojen (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kullanılmıştır. Her iki metodla elde edilen değerler birbirlerini doğrulamaktadırlar (bak. tablo 1). Likidus eğrisinin (eriyik eğrisi) küçük hata sınırları içinde saptanması ise gerçekleşmemiştir. Gerek ısıtma ve gerek soğutma sırasında, aşırı soğuma, aşırı ısınma ve piklerin çok geniş ve düzensiz olmaları nedeniyle oldukça farklı değerler elde edilmiştir. Aynı numunenin tekrarlanan deneylerinde bile çok farklı değerler bulunmuştur.

TABLO: 1 — SOLİDUS EĞRİSİNİN KONSANTRASYON - SICAKLIK İLİŞKİSİ

Konsantrasyon % Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , mol.	Koşulları don- durma ile T°C	D.T.A. Reaksiyonları	
		T°C	^
12	735±5	730-741	arasında
30	701±5	694-709	
50	657±5	656-670	
60	—	628-642	
70	621±5	617-625	

### Bi-Sb-S Sisteminin 500°S İzoterm Kesidi

500°C'de elementlerden bizmut ve kükürt ( $L_s$ ) sıvı, antimuan ise katı haldedir. Bizmut eriyişi %54<sup>-1</sup> atoma kadar antimuan, antimuan ise en fazla %8<sup>+1</sup> atom bizmut çözebilmektedir ( $Sb_{ss}$ ). Kükürdün, antimuan çözeltisi ( $Sb_{ss}$ ) içinde çözünbilme oranı, buradaki 400-500 mglık numunelerle ölçülemeyecek kadar küçüktür. Saf bizmut eriyiği %3,5<sup>0,5</sup> atoma kadar, bizmut-antimuan eriyiği ( $L_M$ ) ise 6<sup>=1</sup> atoma kadar kükürt çözebilmektedir. Adı geçen fazlardan ( $L_s$ ,  $L_M$ ,  $Sb_{ss}$ ) başka bu izotermde ayrıca,  $Bi_2S_3$ - $Sb_2S_3$  kesidinde belirtilen  $(Bi,Sb)_2S_3$  fazı (kısaca  $M_{ss}$ ) ve her faz kombinasyonunda her zaman varolan buhar fazı yer almaktadır. Bu fazların birbirleriyle faz denge ilişkileri şekil 2'de izlenmektedir.  $(Bi,Sb)_2S_3$  fazı sistemin kükürt tarafında yalnız kükürt eriyiği ile, metal tarafında,  $Bi_2S_3$ 'ce zengin üyeleri  $L_M$  ile,  $Sb_2S_3$ 'ee zengin üyeleri ise  $Sb_{ss}$  ile dengededirler.  $(Bi,Sb)_2S_3$  fazı yalnız tek bir bileşimde  $L_M$  ve  $Sb_{ss}$  ile aynı anda dengededir ki,  $(Bi,Sb)_2S_3$ 'ün bu bileşimi kesin olarak saptanamamıştır, fakat  $Sb_2S_3$  oranı %40<sup>=10</sup> moleküldür.



Şekil: 2 — Bi-Sb-S sisteminin 500°C kesidindeki faz denge ilişkileri. Univariant bölge:  $M_{ss} + L_M + Sb_{ss}$ . Divariant bölgeler:  $M_{ss} + L_s$ ,  $M_{ss} + L_M$ ,  $M_{ss} + Sb_{22}$ ,  $L_M + Sb_{ss}$ . Her bölgede duraylı olan buhar fazı ayrıca belirtilmemiştir. Kesik çizgiler o bölgenin sınırlarının kesin saptanmadığını göstermektedir (metne bak).



(Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> FAZININ TANIMLANMASI*Mikroskopik özellikler*

Bu fazın uç üyelerinin (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) mikroskopik özellikleri literatürde çok iyi araştırılmış ve tanımlanmışlardır. Birbirlerine çok benzeyen bu özelliklere burada değinmek gereksizdir. (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fazının diğer üyelerinin mikroskopik özellikleri de, bekleneceği gibi, bu iki uç arasında konsantrasyona bağlı olarak sürekli değişmektedir. Bu nedenle, (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fazının çok geniş olmayan Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oranları ile sınırlanmış üyelerini, alışlagelmiş mikroskopik özelliklere dayanarak tanımlamak ve birbirlerinden ayırdetmek mümkün değildir. Bu konuda kimyasal aşınma metodları ile de çok geniş sınırlar içinde bir kıyaslamadan ileri gidilememektedir. Örneğin, Stance zengin olanlar KOH çözeltisiyle daha fazla aşınmaktadırlar. Kantitatif mikroskopik ölçüler (belirli yüzeylerin ışığı yansıtma güçlerinin veya sertliklerinin ölçülmesi, vb.) belki iyi sonuçlar verebilir, fakat pratik bir metod değildirler.

*DJT.A. Verileri*

(Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sınırsız katı çözelti fazının farklı bileşimdeki üyelerinin erime sıcaklıkları farklıdır ve fazın bir ucundan diğerine doğru sürekli değişmektedir (Solidus eğrisi). Uç üyelerin erime sıcaklıkları arasındaki fark 216°C'dir. D.T.A. deneyleriyle erime noktaları ise maksimum -10°C'lik bir hata ile saptanmışlardır. Yapılan hesaplara göre, (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fazının üyeleri D.T.A. yardımıyla, bileşimlerinde maksimum (solidus eğrisinin eğiminin en az olduğu kısımda) ±%6 mol. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (veya Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) hata ile tanımlanabilmekte ve birbirlerinden ayırdedilebilmektedirler.

*Röntgenografik Veriler*

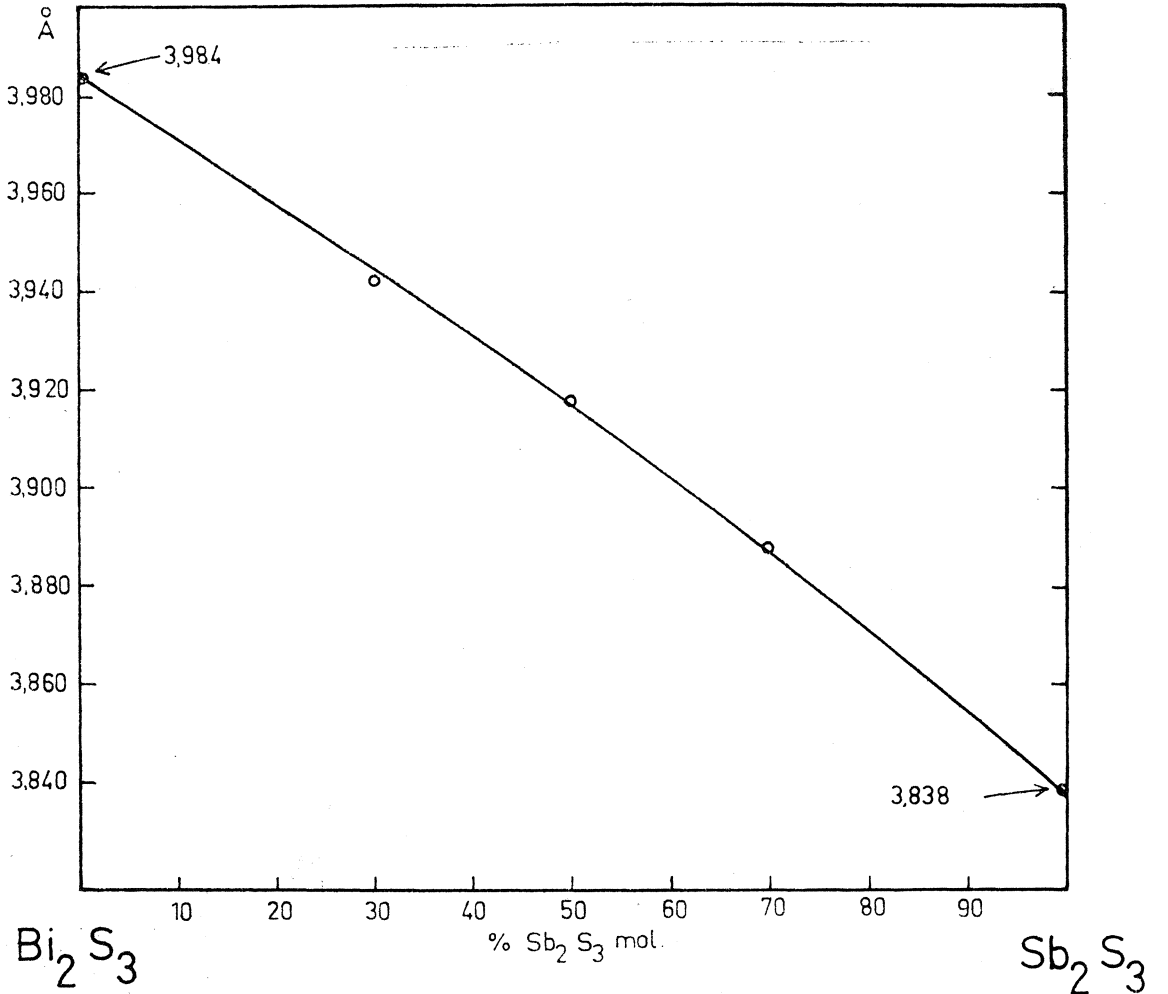
(Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fazının çeşitli üyelerinin kantitatif tanımlanmaları yolunda en iyi sonuçlara röntgenografik metodlarla ulaşılmıştır. Uç üyelerinin (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) röntgenografik bulguları (# açıları, d-değerleri ve hücre boyutları) ASTM karteksindekilere uymaktadır. Röntgenografik araştırmalarda difraktometre şeritleriyle çalışılmış, Cu ışınları kullanılmış ve ölçümler metalik silisyum refleksleri ile kalibre edilmiştir.

Hücre parametrelerinin hesaplanmasında yapılan hatalar a<sub>0</sub> için max. ^0,0046 Å, b<sub>0</sub> için ±0,0030 Å ve c<sub>0</sub> için ±0,0015 Å'dür. (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> içinde çözünen her %1 mol. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> için a<sub>0</sub> yaklaşık

0,0006 Å büyümekte,  $b_0$  0,0001 Å ve  $c_0$  0,0015 Å küçülmektedir (bak. tablo 2).  $c_0$  değerinin hesaplanmasıyla, fazın farklı üyelerinin bileşimleri max.  $\pm\%2$  mol.  $Sb_2S_3$  (veya  $Bi_2S_3$ ) hata sınırları içinde saptanabilmektedir.  $c_0$  parametresinin konsantrasyona bağlı değişimi şekil 3'te izlenmektedir,  $a_0$  ve bilhassa  $b_0$  parametresinin konsantrasyona bağlı değişmesi o kadar küçük ve bu değişime kıyasla parametrelerin hesaplanmasındaki hatalar o derece büyüktür ki, değişimler  $(Bi,Sb)_2S_3$  fazının çeşitli üyelerini kantitatif tanımlayacak nitelikte değildirler ( $a_0$  ile yaklaşık  $\pm\%7$ ,  $b_0$  ile yaklaşık  $\pm\%23$  mol.  $S_2S_3$ ).

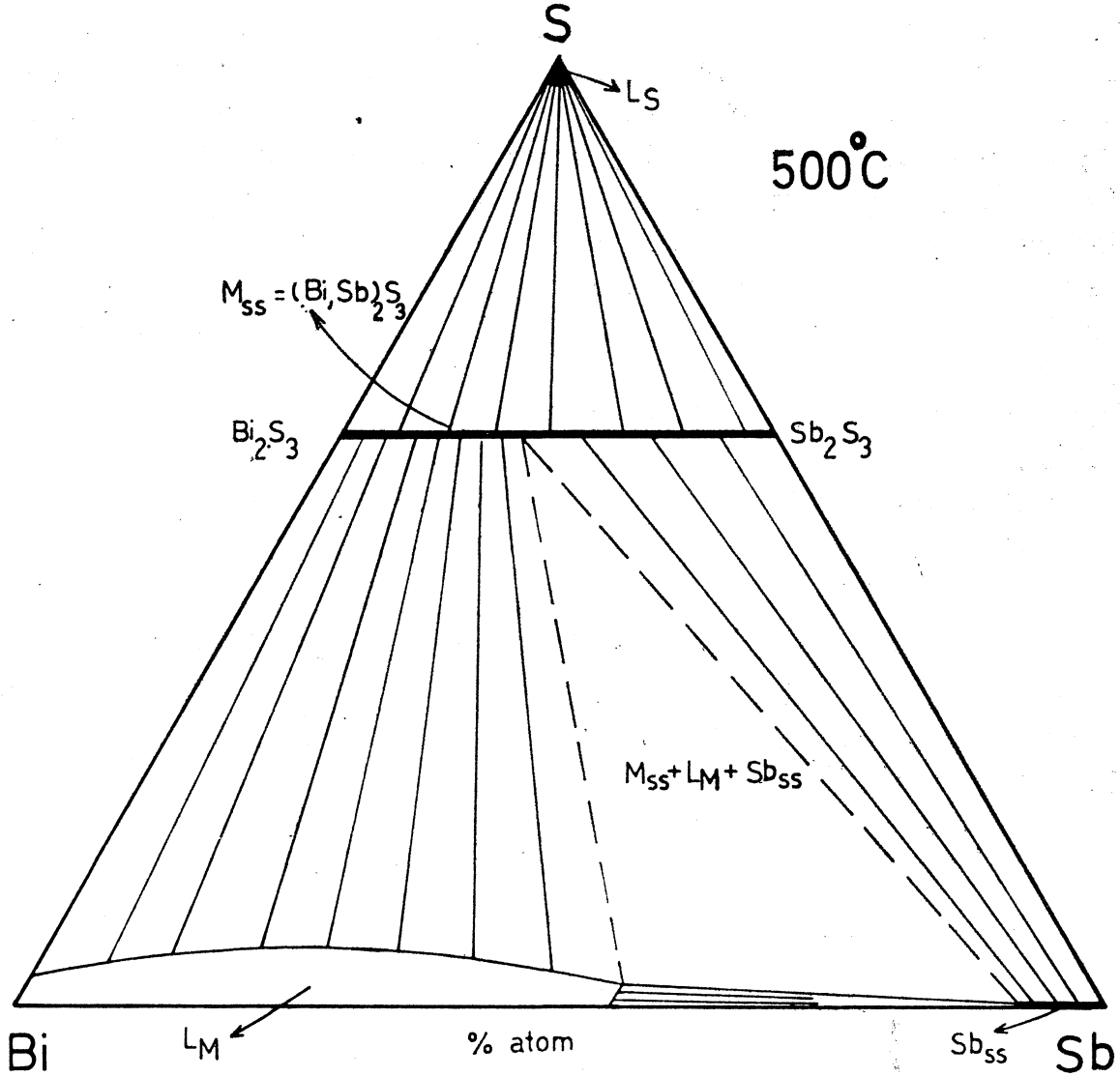
TABLO: 2 —  $(Bi, Sb)_2S_3$  FAZININ UÇ ÜYELERİNİN HÜCRE ( $D^4 - P6mm$ ) BOYUTLARI

	$a_0$	$b_0$	$c_0$
$Bi_2S_3$	11,170 <sub>6</sub>	11,319 <sub>5</sub>	3,984 <sub>4</sub>
$Sb_2S_3$	11,235 <sub>5</sub>	11,306 <sub>7</sub>	3,838 <sub>0</sub>



Şekil: 3 —  $(Bi, Sb)_2S_3$  fazının  $c_0$  parametresinin  $Sb_2S_3$  konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Bu çözelti serisinin tanımlanmasında bazı röntgen reflekslerinin  $\theta^\circ$  açısı değerlerinden de yararlanılabilmektedir. Bunları, konsantrasyona bağlı olarak bir uçtan diğerine değerlerinde nisbeten büyük farklar gösteren reflekslerdir. Örneğin, difraktometre diyagramlarından ölçülen  $\theta^\circ 021$  açısının her iki uç arasındaki değerlerinin farkı 0,388 olup, değişim bir doğru boyuncadır (bak. şekil 4).  $\theta^\circ 021$  açısının ölçüm hataları ise max.  $\hat{0},012$ 'dir. Bu refleksin ölçülmesiyle,  $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{S}_3$  fazının farklı üyelerinin bileşimleri hata sınırı yaklaşık  $\approx 3\%$  mol.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (veya  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) olmak üzere saptanabilmektedir.



Şekil: 4 —  $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{S}_3$  fazının  $\theta^\circ 021$  açılarının  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  konsantrasyonuna bağlı değişimi.

## SONUÇ VE ÖZET

Mineraloji ve maden yatakları açısından önemli Pb-Bi-Sb-S sistemindeki faz ilişkilerinin aydınlatılmasına kavuşabilmesi için bu dört maddeli sistemin üç maddeli yanıl sistemlerinin deneysel araştırılmış olması gereklidir. Üç maddeli bu sistemlerden biri olan Bi-Sb-S sisteminin tanımlanmasına katkıda bulunmak amacıyla, bu sistemin 500°C izoterm kesidi ve sistemin Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kesidi de tam eriyik fazından 300°C'ye kadar sıcaklıklar arasında, denetlenen sıcaklık - konsantrasyon koşulları altında araştırılmıştır.

Bi-Sb-S sisteminde (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> formülü ile yalnız bir katı sülfid fazı yer almaktadır ki, bu Bi<sup>2+</sup>-S<sup>2-</sup> arasında bir sınırsız katı çözelti (solid solution) fazıdır. c<sub>0</sub> - hücre parametresi izomorf çözdüğü her %1 mol. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> için 0,0015 Å küçülen bu fazın üyelerinin bileşimleri, D.T.A. ile max. ±%6, c<sub>0</sub> parametresinin bulunmasıyla max. ±%2 ve #021 refleksinin ölçülmesiyle de max. ±%4 mol. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (veya Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) hata sınırları içinde saptanabilmekte ve üyeler birbirlerinden ayırdedilebilmektedirler. Doğada ise, bizmutinit (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) ve antimonit (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) arasındaki katı çözelti, bugüne kadar elde edilen bulgulara göre muhtemelen sınırsız değildir, zira 45 Bi<sup>2+</sup>. 55 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Horobetsuit) ile antimonit arasında bir katı çözelti boşluğu vardır. Bu boşluk, Springer & Laflamme'nin (1971) işaret ettikleri gibi, bizmutun antimonu kıyasla genellikle daha önce yataklanmasıyla açıklanabilir. Ancak bu görüş, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sistemindeki katı çözeltinin 200°C'nin altında da sınırsız olduğunun saptanması halinde daha geçerlidir.

Bi-Sb-S sisteminde (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fazının metalik fazlarla ilişkilerinin ve bu ilişkilerin maden yataklarına muhtemel uygulanmalarının sıhhatli yorumlanabilmesi için, sistemin çeşitli sıcaklıklarda araştırılması gereklidir.

Yayınlanma tarihi: 4.12.1973

**BİBLİYOGRAFYA**

- Garvin, P. L., 1973. Phase Relations in the Pb-Sb-S System: N. Jb. Miner. Abh., 118, 3, 235-267.
- Hayase, K., 1965. Minerals of bismuthinite-stibnite series with special reference to horobetsuite from the Horobetsu Mine, Hokkaido, Japan: Miner. X, 1, 4, 189-197.
- Kullerud, G. & Yund, R. A., 1962. The Ni-S system and related minerals: J. Petrol, 3, 126-175.
- Salanci, B., 1965. Untersuchungen am System  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -PbS: N. Jb. Miner. Mh., 12, 384-388.
- Salanci, B. & Moh, G. H., 1969. Die experimentelle Untersuchung des pseudo-binären Schnittes PbS- $\text{Bi}_2\text{S}_3$  innerhalb des Pb-Bi-S-Systems in Beziehung zu natürlichen Blei-Wismut Sulfosalzen: N. Jb. Miner. Abh., 112, 1, 63-95.
- Salanci, B. & Moh, G. H., 1970. The Pseudo-binary Join Galena-Antimonite,  $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$  • N. Jb. Miner. Mh., 11, 524-528.
- Springer, Ğ., 1969. Naturally occurring compositions in the solid-solution series  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ : Miner. Mag., 37, 294-296.
- Springer, G. & Laflamme, J. H. G., 1971. The System  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ : Canad. Miner., 10, 5, 847-853.
- Takahashi, Y., 1920. Metallographische Untersuchung über das System, Wismutsulfid und Antimonsulfid: Mem. of Coll. Sei. Kyoto Imp. Univ., 4, 47-50.
- Vogel, R. & von Maessenhausen, W., 1950. Über das System Wismutsulfid-Antimontrisulfid,  $\text{BLS}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ : Z. Metallkunde, 41, 75-80.

