

С. О. АСЛАНЯН

ОБ ОБРАЗОВАНИИ СФЕРОЛИТОВ ПУТЕМ РАСЩЕПЛЕНИЯ

В природе очень часто встречаются различные минералы, образующие сферолиты. Выяснение способа их образования дает возможность решать вопросы, связанные с происхождением месторождения, в котором минералы находятся в виде сферолитов. Не только естественные, но и полученные искусственным путем сферолиты представляют определенный интерес при использовании их в технических целях [10]. В производстве керамических, фарфоровых и фаянсовых изделий сферолиты используются в декоративных целях, в производстве стекла—для избежания хрупкости стекол; графитовые сферолиты улучшают качество чугуна и т. д.

Некоторые авторы считают образование сферолитов результатом коагуляции коллоидных растворов. В последние годы, главным образом исследованиями Д. П. Григорьева [2], было выяснено, что сферолиты, так же, как и другие минеральные агрегаты, считаемые до сих пор типичными метаколлоидными или колломорфными образованиями, могут являться и продуктами кристаллизации из нормальных растворов. По Д. П. Григорьеву существует три способа образования сферолитов, из которых третий способ—расщепление одного монокристалла, приводящее к разным геометрическим формам, а в конце концов к сферолиту, выяснен слабее всего как по механизму, так и по условиям образования. Образованные таким образом сферолиты в поперечном разрезе показывают характерную фигуру «двулистника».

Термин «расщепление» обозначает только геометрические формы промежуточных стадий в сферолитообразовании, без какой-либо более подробной характеристики.

«Расщепление» кристаллов различных минералов во время их роста, так же, как и образование сферолитов путем такого расщепления—частое явление в природе. Сферолиты, полученные в ходе разных технических процессов, также результат расщепления. Несмотря на это, онтогенез данного явления исследована недостаточно.

Вот почему данная работа рассматривает сферолиты, образованные путем расщепления, с целью выяснения механизма образования этих сферолитов, а также связи между пересыщением и сферолитообразованием.

В большинстве случаев в природе можно наблюдать только крайние стадии—сами сферолиты и промежуточные стадии «расщепления», причем почти всегда существуют данные о том, что их образование—результат

тат резкого переохлаждения и соответственно сильного пересыщения исходных растворов [4, 5].

Имея ввиду наблюдения над естественными и искусственными сферолитами, можно предположить, что для выяснения их образования необходимо проследить влияние степени пересыщения на габитусные изменения монокристалла до образования сферолита.

В известных нам работах большая часть экспериментальных исследований над изменением габитуса кристаллов в зависимости от степени пересыщения простираются только в области нормального роста кристаллов, т. е. в области слабых пересыщений [8]. В области средних пересыщений, где предполагается образование двойников, экспериментальных работ очень мало [9]. В области сильных пересыщений, где образуются сферолиты, систематических экспериментальных исследований также не существует.

Обзор литературы по вопросу об образовании сферолитов «расщеплением» выяснил, что условия, приводящие к расщеплению и сферолитообразованию, не вполне известны. С другой стороны до сих пор не существует систематического исследования изменения габитуса кристаллов в широком интервале пересыщений.

На кристаллах нахколита (NaHCO_3) было проведено систематическое изучение изменения габитуса кристаллов в зависимости от степени пересыщения, до его превращения в сферолит. То большое значение, которое имеет кристаллизация NaHCO_3 для содовой промышленности, является причиной того, что для опытов было выбрано именно это вещество, несмотря на ряд трудностей экспериментального характера в связи с его кристаллизацией.

Имея ввиду сферолитообразование, первая серия исследований проводилась только при сильных пересыщениях. Исследования проводились в системе $\text{NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O—CH}_3\text{OH}$. Для получения сильных пересыщений была использована практическая нерастворимость NaHCO_3 в CH_3OH .

Разные степени пересыщения были достигнуты быстрым смешением насыщенного водяного раствора NaHCO_3 с CH_3OH . Для этой цели была сконструирована простейшая устроенная аппаратура (фиг. 1), в которой достигается возможно наименьшее время смешивания. Аппаратура состоит из двух шприцов, передвигающихся в горизонтальном и вертикальном направлениях. Один шприц наполняется насыщенным раствором NaHCO_3 , а другой— CH_3OH . При помощи горизонтальной штанги одновременно надвигаются поршни шприцов. При давлении на наполненные шприцы смешивание происходит в стеклянном капилляре. Самопроизвольно (спонтанно) образуется белый осадок, который падает на дно бежеровской посуды. При помощи измерений секундомером и сравнительных съемок кинокамерой было определено время смешивания в капилляре—0,23 сек.

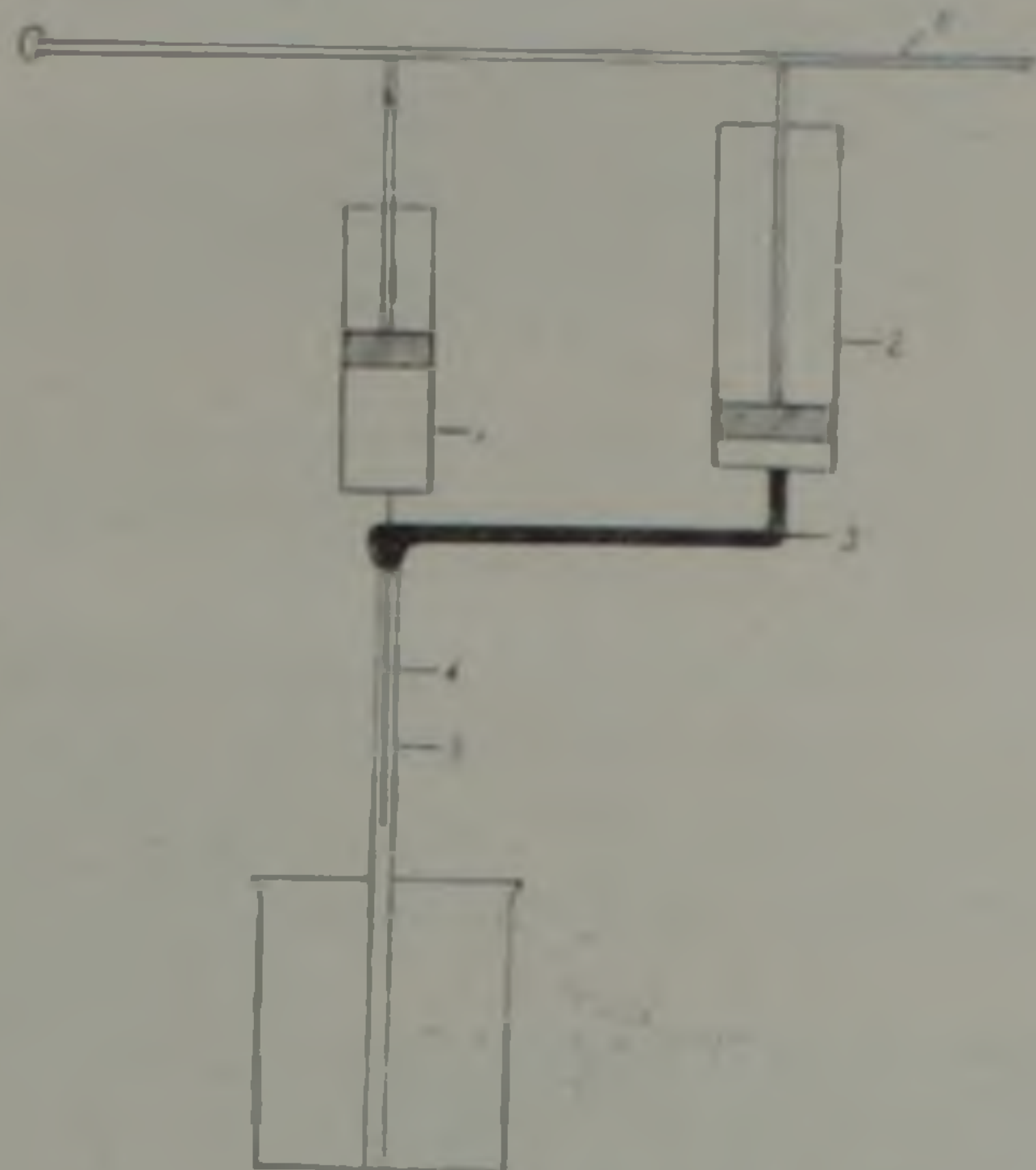
Пересыщение определялось на основании определенной нами кри-

вой растворимости NaHCO_3 в смеси воды с алкоголем при 20°C [6] по формуле:

$$\frac{C - C_0}{C_0} \cdot 100, \text{ где}$$

C — концентрация пересыщенного раствора,

C_0 — концентрация насыщенного раствора.



Фиг. 1. Схема аппаратуры. 1, 2. шприц, 3. шланг, 4. игла шприцев, 5. стеклянный капилляр, 6. штанга.

Опыты проводились при комнатной температуре в 20°C .

Пересыщения, вычисленные по кривой растворимости, относятся только к начальным стадиям кристаллизации и привязаны к более слабым пересыщениям ошибкой порядка $\pm 10\%$, которая при сильных пересыщениях на базе большего количества раствора, уменьшается. Пересыщение повышалось прибавлением все большего количества алкоголя к постоянному количеству насыщенного раствора NaHCO_3 . В целях наших исследований важны не абсолютные показатели пересыщения, а постепенное возрастание пересыщения.

Интервал пересыщения, охваченный исследованиями, составлял от 69 до 317% пересыщения.

Исследование полученных осадков оказалось возможным только используя электронный микроскоп, так как размеры частичек порядка микронов. Наблюдения велись на непосредственно осажденных сферолитах и на их углеродных отпечатках. При изготовлении отпечатков оказалось удачным вести осаждение не на предметном стекле, а на кусочках (1×1 см) кристаллов NaCl .

Результаты исследования следующие. При 69% пересыщения образуется тонкозернистый осадок. При наблюдении электронным микроскопом видны иглы призматического габитуса, двойники «прорастания», имеющие форму буквы «X», входящий угол которых соответствует углу двойникового нахколита (фиг. 2). Для выращивания сферолитов особое



Фиг. 2. Дендрит прорастания. Седиментация. Электронное увеличение 2200, общее увеличение 11000.

значение имеют присутствующие здесь промежуточные стадии—кристаллические агрегаты, формой напоминающие сноп и проявляющие склонность к образованию сферолитов (фиг. 3). Большая часть осадка состоит из сферолитов с неправильными очертаниями.

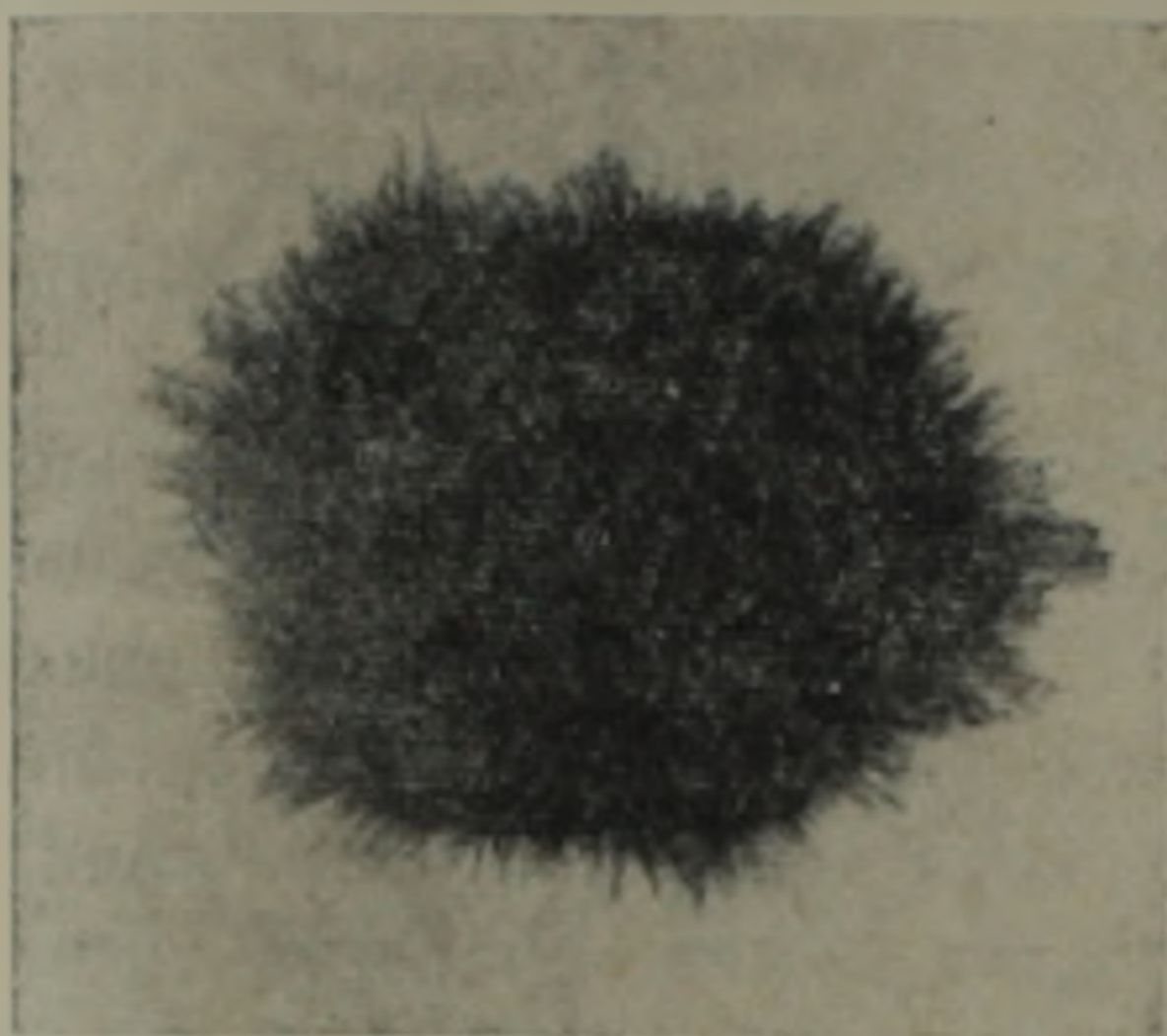


Фиг. 3. Промежуточная стадия сферолитообразования. Отпечаток. Электронное увеличение 2200, общее увеличение 8800.

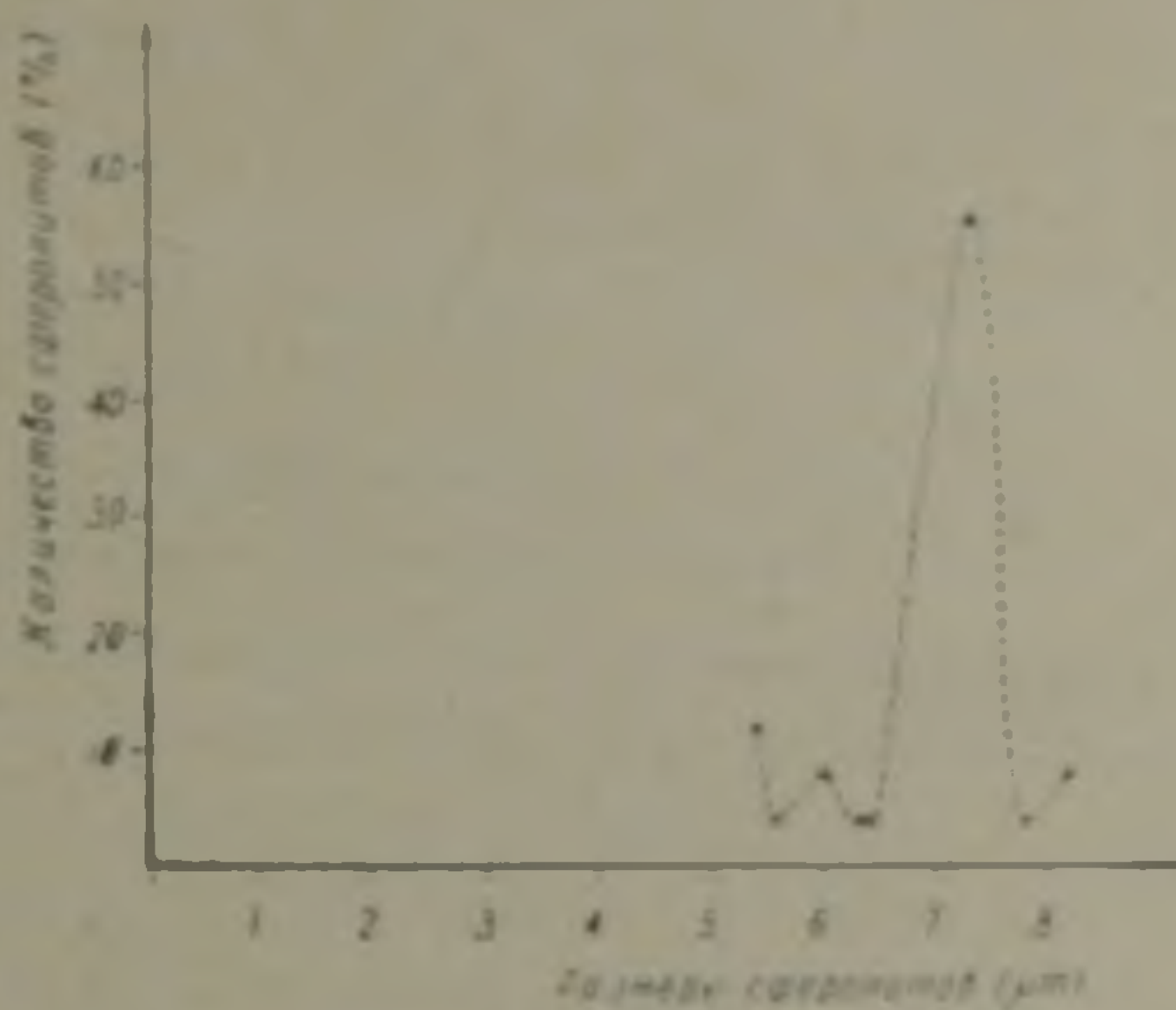
Появление промежуточных стадий в образовании сферолитов, двойников и изолированных игл объясняется постепенным ослаблением пересыщения в растворе. Вначале шло образование сферолитов и промежуточных стадий, после чего, при ослаблении пересыщения образовались двойники, а в конце и изолированные иглы.

При более сильном пересыщении (98%) нельзя заметить ни двойников, ни самостоятельных кристаллов. Можно наблюдать промежуточные стадии, но в общем их количество в осадке меньше, чем при 69%-ном пересыщении.

При пересыщениях выше 114% исследования велись при 165, 171, 211, 247, 254 и 317% и в осадке присутствовали только сферолиты (фиг. 4).



Фиг. 4. Сферолит. Седиментация. Электронное увеличение 2200, общее увеличение 11000.



Фиг. 5. Кривая распределения размеров сферолитов при 114% пересыщения.

В кривых распределения размеров сферолитов, полученных при разных степенях пересыщения наблюдается один ярко выраженный максимум (фиг. 5). Это свидетельствует о том, что преобладающая часть сферолитов при данном пересыщении принадлежит к одной и той же генерации. Сделаны вычисления 30-ти электрономикроскопических снимков сферолитов на каждую степень пересыщения.

С возрастанием пересыщения средний размер сферолитов уменьшается с 8 до 4 μm при одинаковом времени роста.

Исследование полученных осадков показывает, что образование сферолитов происходит при сильных пересыщениях. Многочисленные исследования осадка системы $\text{NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O—CH}_3\text{OH}$ не выявили присутствия коллоидных частиц. Проведение опытов только в интервале сильных пересыщений не дает возможности выяснения механизма образования сферолитов.

Наблюдение двойников вместе со сферолитами и их промежуточными стадиями при пересыщениях слабее 114% пересыщения, дают осно-

вание предполагать, что двойники, полученные путем различных двойниковых комбинаций, приводят к образованию сферолитов.

Экспериментальное доказательство этого предположения сделало необходимым последовательное наблюдение за изменением габитуса нахколита в зависимости от пересыщения в интервалах слабых, средних и сильных пересыщений. В системе $\text{NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O—CH}_3\text{OH}$ при слабых и средних пересыщениях не получилось осадков, годных к исследованию. Поэтому опыты проводились в системе $\text{NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$, причем и метод кристаллизации был выбран другой—циркуляционный.

Попытки исследовать изменения габитуса нахколита в широком интервале пересыщения, от 2 до 110%, проводились в циркуляционной аппаратуре, в которой пересыщение достигалось путем переохлаждения. Аппаратура, также как и результаты этих исследований, описаны нами в предыдущих работах [7].

Исследование кристаллизации NaHCO_3 при различных степенях пересыщений дали возможность полностью проследить процесс сферолитообразования.

В области слабых пересыщений идет образование монокристаллов призматического габитуса, которые с возрастанием пересыщения все сильнее удлиняются по направлению оси *c*. При средних пересыщениях начинается образование двойников, причем вначале двойников срастания. С возрастанием пересыщения образуются двойники прорастания, имеющие форму буквы «X». В «X»-подобном двойнике прорастания постепенно начинают наблюдаться разветвления, сохраняющие угол двойникования. Возрастание пересыщения приводит к увеличению числа разветвлений до такой степени, что они скрещиваются друг с другом и образуют «пластинчатый» двойник. Это двойник сетчатого строения. В интервале средних пересыщений наблюдается не только увеличение числа двойников относительно числа монокристаллов до их полного исчезновения, но и усложнение двойников.

В интервале сильных пересыщений происходит прорастание между двумя «пластинчатыми» двойниками. Эти прорастания являются начальными стадиями в образовании сферолитов. При более сильных пересыщениях наблюдается прорастание нескольких «пластинчатых» двойников. Полученный таким образом комплекс двойников имеет форму расщепленного снопа. Входящие углы между «пластинчатыми» двойниками постепенно заполняются и образуется сферолит. Каждый из проросших таким образом «пластинчатых» двойников является сектором сферолита (фиг. 6).

Исследования показали, что независимо от метода, используемого для получения данного пересыщения, при определенных пересыщениях, наблюдаются характерные для данного интервала изменения в габитусе кристаллов.

Результаты опытов, проведенных без циркуляции раствора в системе $\text{NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$, совпадают с результатами, полученными в системе $\text{NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O—CH}_3\text{OH}$. Осадки, выделенные без циркуляции раствора



Фиг. 6. Сферолит с секторами. Седиментация. Электронное увеличение 1100, общее увеличение 5500.

при вычисленных пересыщениях, имеющих значение только в начале кристаллизации, характеризуются неоднородностью состава, в результате постоянно убывающего пересыщения раствора. Таким образом велась работа в области сильных пересыщений—выше 60%. В этих осадках, наряду со сферолитами наблюдаются прорастания двух «пластинчатых» двойников. Такая же неоднородность осадков наблюдается в системе $\text{NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O—CH}_3\text{OH}$ при пересыщениях, слабее 114%.

Исследования обеих систем показывают, что сферолиты могут образоваться и без присутствия коллоидных частиц. Отсутствие коллоидных частиц говорит о том, что в этом случае причиной образования сферолитов являются не коллоидные частицы, а сильное пересыщение, приводящее к нарушению нормального роста кристаллов.

Почти все авторы, изучающие процесс расщепления, считают, что одной из основных причин расщепления является наличие примесей [5, 2]. Присутствие примесей в данном растворе меняет физико-химические условия кристаллизации, причем часто косвенно повышает пересыщение и стимулирует образование сферолитов и их промежуточных стадий при пересыщениях более слабых, чем в чистой среде. Результаты наших исследований указывают на то, что не примеси, а пересыщение исходного раствора является необходимым условием образования сферолитов путем расщепления.

Полученные в результате двух разных методик и в двух разных аппаратах, сферолиты проявляют одинаковые характерные особенности. Исследования показывают, что они состоят из призматических кристалликов, которые являются концами «пластинчатого» двойника. Кристаллы ориентированы так, что направление наименьшего параметра элементарной ячейки c_0 совпадает с радиусом сферолита. Промеренные углы «расщепления» соответствуют углам двойникования нахколита.

Наблюдаемая в разрезе характерная фигура «двулистника» у сферолитов образовалась при взаимном прорастании «пластинчатых» двойников.

Последовательное наблюдение за изменением габитуса нахколита в широком интервале пересыщений от монокристалла до сферолита позволило выяснить, что «расщепление» является следствием сложного прорастания комплексных сростков. Таким образом, в термин «расщепление» вкладывается уже кристаллографический смысл.

На основании наших исследований можно выяснить механизм образования нахколитовых сферолитов. В начале процесса их образования, во время смешивания насыщенного раствора NaHCO_3 с CH_3OH , или во время охлаждения насыщенного раствора NaHCO_3 и достижения нужной степени пересыщения, сферолиты повторяют все предыдущие комбинации двойников и при достижении нужного пересыщения кристаллики двойниковой комбинации с симметрией $m\bar{3}m$ ориентируются по направлению наибольшего притока вещества и оформляют радиально-лучистое строение сферолита. На основании этих рассуждений центр сферолита оформлен повторенными предыдущими комбинациями двойников, характерных для более слабых пересыщений.

Результаты исследований механизма и условий образования нахколитовых сферолитов подтверждаются также проведенными нами исследованиями механизма образования сферолитов галотрихита — $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. С целью выяснения образования естественных галотрихитовых сферолитов, полученных по первому способу Григорьева, были проведены качественные экспериментальные исследования [1] кристаллизации галотрихита. В ходе выпаривания исходного раствора галотрихита и соответственно нарастающего пересыщения, можно наблюдать изменения габитуса кристаллов, подобно изменениям кристаллов нахколита. В начале кристаллизации раствора, при слабом пересыщении, образуются изолированные волокнистые кристаллы. В ходе кристаллизации появляются двойники прорастания, формой напоминающие букву «X» и с углом прорастания в 60° . Постепенно эти двойники образуют снопик. Нарастание пересыщения приводит к прорастанию двух снопов под углом в 60° . Прорастание нескольких снопов под тем же углом приводит к образованию сферолитов. В результате диффузионных процессов и геометрического подбора образуется характерная для третьего типа сферолитов фигура «двулистника».

Более подробная характеристика галотрихита не была выяснена из-за отсутствия в литературе подробной характеристики этого минерала [3]. На основании статистических исследований [11] можно предположить, что неизменно повторяющийся угол в 60° есть угол двойникования галотрихита.

Кристаллики, составляющие сферолиты галотрихита, полученные искусственным путем, ориентированы таким образом, что радиус сферолита совпадает с наименьшим параметром элементарной ячейки.

Имея ввиду сходство отдельных стадий при образовании сферолитов галотрихита и нахколита, одну и ту же симметрию обоих веществ, а также подобие условий образования (непрерывное возрастание пересыщения исходного раствора), было бы вероятным предположить, что сферо-

литы галотрихита также образуются в результате многократного прораствания [1].

На основании всех этих экспериментальных исследований можно предполагать, что многократное прораствание является механизмом сферолитообразования и других минералов, тем более, что некоторые авторы [4, 5], изучающие природные сферолиты, отмечают прораствание как возможный механизм образования сферолитов.

Геологический институт Академии наук
и Комитета геологии
Народной республики Болгарии

Поступила 22.IX.1969

П. О. АСЛАНИАН

ՏՐՈՇՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ ՍՖԵՐՈԼԻՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կատարված ուսումնասիրություններով հաստատվում է, որ ցածր գերհալեցման պայմաններում առաջացնում են մենաբյուրեղներ, որոնք միջին գերհալեցման դեպքում անցնում են տարբեր բարդության կրկնաբյուրեղների փուլը, իսկ բարձր գերհալեցման պայմաններում առաջացնում են սֆերոլիտներ: Սֆերոլիտները բաղկացած են նույնանման հաբիտուսի և ձևի մենաբյուրեղներից, որոնք հիշեցնում են ցածր գերհալեցման դեպքում առաջացած մենաբյուրեղներին:

Հիմնվելով նախկուրիտի (NaHCO_3) և հալոտրիխիտի ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) փորձարկումային ուսումնասիրությունների վրա հեղինակը ենթադրում է, որ երրորդ կարգի սֆերոլիտների առաջացման մեխանիզմը իրենից ներկայացնում է կրկնաբյուրեղների բաղմակի համակցում: Հնդ որում, կրկնաբյուրեղների յուրաքանչյուր նոր զուգակցումը կրկնում է նախորդին, սակայն դարգացման ավելի բարձր աստիճանի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Велинов Ив., Асланян С., Пунев Л. и Велинова М. Феросульфат, халотрихит и алуноген от окислительная зона на хидротермально променените вулканизи при с. Круша, Софийско. Изв. Геол. ин. БАН, 19, 243—265, 1970.
2. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Львов, 1961.
3. Дена Д. и др. Система минералогии. Перев. англ., т. 2, 1951.
4. Рундквист Д. В. О некоторых особенностях морфологии и внутреннего строения минеральных агрегатов олово-рудных близповерхностных месторождений ЗВМО. т. 87, вып. 4, 1958.
5. Юшкин Н. П. Морфология и рост расщепленных кристаллов целестина В сб. «Генезис минеральных индивидов и агрегатов». Изд. «Наука», 1966.
6. Aslanian S. Über die Bildung von NaHCO_3 -Sphärolithen. Compt. rend. Acad. bulg., Sci. vol. 18, 759—762, 1965.
7. Aslanian S., Kostov I., Neels H. Komplexe Zwillinge und Sparolithen von Nahcolith (NaHCO_3). Kristall u. Technik, vol. 3, 619—627, 1968.

8. *Kern R.* Etude du facies de quelques cristaux a structure simple. Bull. Soc. franc. Miner. Crist., vol. 76, 325—364, 1953.
9. *Kern R.* Sur la formation des macles de croissance. Bull. Soc. franc. Miner. Crist. vol. 84, 292—311, 1961.
10. *Portvin A.* Structures spherolithiques et leurs utilisation industrielle. Bull. Soc. franc. Miner. Crist., vol. 77, 192—212, 1954.
11. *Tertsch H. Z.* Kristall., vol. 94, 461, 1936.