

УДК 553.44

Э. А. ХАЧАТУРЯН, С. С. МКРТЧЯН, А. А. КОДЖОЯН

О ПРИРОДЕ ОКРАСКИ ПЕРЕОТЛОЖЕННОГО СУЛЬФИДА ЦИНКА

Сульфидные минералы, в том числе и сфалерит, являются минералами-носителями и концентраторами многих элементов-примесей. Элементы-примеси, в малых или больших количествах, всегда присутствуют в кристаллах сфалерита и часто являются причиной изменения ряда физических свойств последнего, в частности его окраски.

Известно, что окраска у сфалеритов очень разнообразная, варьирует от бесцветного до черного. Вопросу окраски сфалеритов посвящен ряд работ, в которых отмечено, что окраска сфалеритов обусловлена главным образом изоморфной примесью железа, марганца и кадмия. Некоторые исследователи [4] связывают красную окраску сфалерита с примесью Sn и In. Однако, окраска минерала может зависеть не только от изоморфной примеси элементов, но и от механической, которая распределяется в кристаллах неравномерно, часто секториально или зонарно [7].

А. А. Коджоян [1] на примере полиметаллических и свинцово-цинковых месторождений северной Армении показал, что смена окраски сфалерита от светлого к темному зависит не только от изменения концентрации железа, марганца и кадмия, но и от повышения концентрации ионов меди и свинца в гидротермальных растворах.

Значительную помощь при решении этого вопроса могут оказать экспериментальные исследования, дающие широкие возможности для выяснения зависимости окраски минерала от концентрирования им тех или иных примесей, в связи с точным знанием физико-химических параметров кристаллообразующей среды. Несмотря на это, число работ, посвященных этому вопросу, очень невелико. В отношении же сульфида цинка и свинца, которые представляют для нас особый интерес, в связи с широким развитием их на месторождениях нашей республики, известны всего лишь несколько исследований.

Поэтому перед нами встала задача—с помощью экспериментальных исследований изучить окраску сфалерита в зависимости от концентрирования им элементов-примесей. Принцип эксперимента состоял в том, чтобы последовательно изменять концентрации вводимых в раствор примесей меди и свинца и наблюдать окраску получаемых в таких условиях кристаллов сфалерита.

Опыты проводились методом гидротермального синтеза в цилиндрических автоклавах с «плавающим» титановым вкладышем с крышкой на резьбе. Автоклав помещался в печь с двумя нихромовыми обмотками различной плотности в верхней и нижней частях, благодаря чему имеет

место температурный перепад по длине автоклава. Температуру измеряли по наружной стенке автоклава хромель-алюмелевыми термопарами, прикрепленными на уровне дна и на уровне крышки вкладыша. Опыты проводились при температурах 400—450° с температурным перепадом обычно в 20—50°C.

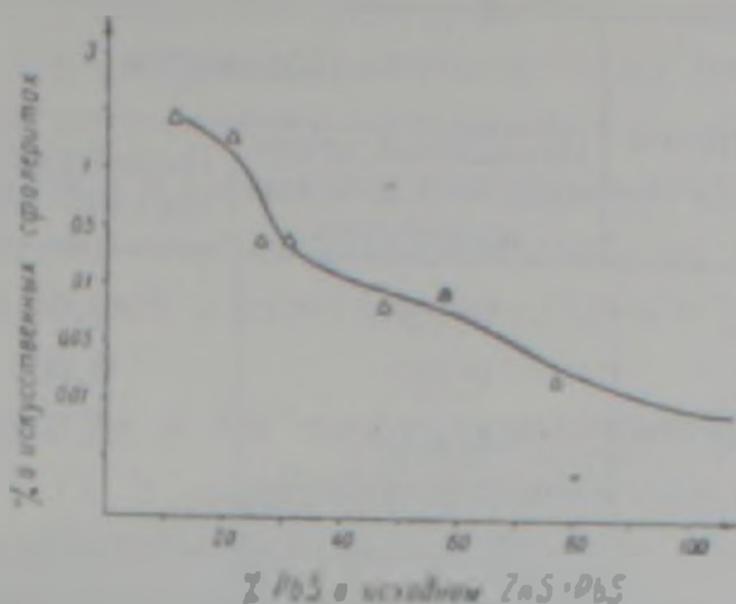
Продолжительность опытов составляла от 100 до 150 часов. В качестве материала, подвергнувшегося переотложению, применялись природные сфалериты и галениты, а также порошкообразный ZnS, используемый для люминофоров, предварительно перекристаллизованный в токе азота при 800°C, и препарат PbS марки «особой чистоты». В опытах применялись растворы хлористого аммония 1%, 7%, 10% концентрации. Объем раствора во вкладыше рассчитывали таким образом, чтобы давление при заданной температуре, согласно P—T—F диаграмме для воды, было равно примерно 1000 атм. Свободный объем автоклава заполнялся раствором в той же степени.

Схема проведения опытов заключалась в следующем: порошок ZnS и PbS помещался на дно вкладыша, во вкладыш и автоклав заливался раствор, затем автоклав закрывался и помещался в печь, где температура доводилась до 450°. Между верхней и нижней частью автоклава существовала разность температур. В результате этой разности между верхней и нижней частями, во вкладыше возникало непрерывное конвекционное движение раствора. Находящийся в нижней части раствор, богатый растворившимися в нем сульфидами, поднимается вверх, где охлаждается и становится пересыщенным, вследствие чего происходит выделение растворенного сульфида на стенках и крышке вкладыша. Таким образом, процесс роста кристаллов включает несколько стадий: растворение сульфида в нижней части автоклава, перенос его в верхнюю часть в зону роста кристаллов и, наконец, рост кристаллов на холодных частях автоклава—на верхней части и крышке вкладыша. После окончания опыта производили закалку.

Опыты были направлены на установление зависимости окраски переотложенных сфалеритов от присутствия в том или ином количестве свинца. Нами исследовалось изменение окраски сфалерита от отношения ZnS/PbS в исходной шихте.

Содержание галенита в шихте, представлявшей механическую смесь сфалерита с галенитом, изменялось от 0 до 90%. В результате перекристаллизации, на пробке и стенках титанового вкладыша образовывался сфалерит, содержащий свинец в ассоциации с галенитом. Характерно, что с увеличением содержания галенита в шихте увеличивается масса галенита в зоне кристаллизации. Необходимо отметить, что галенит образуется на пробке вкладыша даже в том случае, когда содержание сульфида свинца в исходной шихте очень небольшое. Кристаллики галенита часто нарастают на кристаллы сфалерита, что говорит о более поздней кристаллизации галенита относительно сфалерита или почти одновремен-

ной со сфалеритом. Зависимость состава сфалерита от содержания сульфида свинца в шихте хорошо отображена на диаграмме (фиг. 1).



Фиг. 1. Диаграмма зависимости состава сфалерита от содержания сульфида свинца в шихте.

Как видно из диаграммы, увеличение сульфида свинца в шихте приводит к увеличению в зоне кристаллизации галенита и уменьшению его содержания в сфалерите, а также к уменьшению массы сфалерита. Мы пока еще не располагаем достаточными данными для объяснения причины уменьшения содержания свинца в сфалерите с увеличением содержания галенита в шихте. По всей вероятности, оно связано с закономерным перераспределением механической примеси сульфида свинца, а также очищением кристаллов сфалерита от них в процессе перекристаллизации. Такое явление описано А. В. Скропышевым [5] на примере перекристаллизации кристаллов кальцита.

Нами были получены сфалериты различной окраски: светло-желтые, медовые, красные, темно-бурые (черные). Все разности были подвержены количественному спектральному анализу, который принят нами в качестве основного метода для определения содержания свинца в полученных сфалеритах.

Проанализировано 90 сфалеритов. Для каждой разности цвета сфалерита выведено среднее содержание по 15–20 определений.

Установлено, что сфалериты при прочих равных условиях могут иметь неодинаковый химический состав. В случае переотложения шихты, состоящей только из порошка ZnS, получались в основном светлые кристаллы сфалеритов с незначительным количеством примесей. Этими примесями, как показали данные количественного спектрального анализа, явились в основном железо и медь. Повышение их содержания в полученных сфалеритах имеет место, по-видимому, за счет материала вкладыша и уплотнительного кольца (табл. 1).

При перекристаллизации шихты, состоящей из механической смеси химически чистых порошков ZnS и PbS в различных соотношениях, образуется гамма цветов сфалеритов от бесцветных до черных разностей. При этом роль железа незначительна в присутствии свинца, что наглядно видно из табл. 2.

Таблица 1

Содержание элементов-примесей в переотложенных сфалеритах

Элементы	Сфалериты	
	Первичный порошок ZnS для люминофоров	Переотложенный светлый сфалерит
Fe	0,0008	0,03
Mn	0,001	0,002
Cu	0,0001	0,0003

Таблица 2

Содержание элементов-примесей в переотложенных сфалеритах

Элементы	Порошок ZnS для люмин.	Темный (черный) ZnS	Медово-красный ZnS	Светло-желтый ZnS
Fe	0,0008	0,01	0,007	0,03
Mn	0,001	0,0002	—	0,0002
Cu	0,0001	0,01	0,004	0,005
Pb	0,001	1,8	1,16	0,035
Cd	0,02	0,004	0,004	0,001

Результаты анализов свидетельствуют о том, что окраска черных сфалеритов обусловлена главным образом примесью свинца и меди. Изменение окраски сфалерита от черной разности к светлой имеет место, по всей вероятности, за счет самоочистки кристаллов в процессе перекристаллизации. Явление самоочистки особенно наглядно при перекристаллизации природных черных сфалеритов и галенитов, богатых примесями. Ниже, в табл. 3, приводится содержание элементов-примесей в переотложенных сфалеритах.

Таблица 3

Содержание элементов-примесей в разноокрашенных сфалеритах

Элементы	Природный ZnS	Переотложенный ZnS		
	Черный сфалерит	Черный	Медовый	Светло-желтый
Fe	0,8	0,26	0,23	0,018
Mn	0,04	0,0003	0,0002	0,0003
Cu	0,2	0,044	0,012	0,001
Pb	0,01	0,015	0,0028	0,0025
Cd	0,36	0,32	0,32	0,03

Вышеприведенные данные дают основание предполагать, что свинец (однако неизвестно в какой форме) входит в сфалерит и окрашивает его. Для выяснения формы вхождения свинца в сфалерит, коротко остановимся на кристаллохимических свойствах элементов свинца и цинка, т. к. главным условием изоморфного или неизоморфного вхождения элементов-примесей в решетку минерала является кристаллохимическое сход-

ство или различие этого элемента (свинца) с главным структурообразующим ионом (цинком).

Минералы цинка и свинца характерны для класса сульфидов, вместе с тем известно, что изоморфное замещение этих родственных элементов в составе минералов отсутствует. Основными кристаллохимическими свойствами атомов цинка и свинца являются валентность, размеры ионов.

Для цинка и свинца характерна общность их валентных состояний: и цинк, и свинец участвуют в составе минералов в двухвалентном состоянии.

Вместе с тем для Zn и Pb характерно отличие в строении их электронных оболочек: у Zn 2 электрона внешней оболочки «подстилаются» 18 электронами оболочки «M», а у Pb из 4 валентных электронов участвуют только 2, и на поверхности иона будет не 18 электронов, как у Zn, а 2 электрона.

Для ионной модели сфалерита характерно наличие устойчивых внешних оболочек: 18 электронная у Zn^{2+} и 8 электронная у S^{2-} . Для ионной модели галенита характерна незаполненная оболочка у Pb^{2+} и 8 электронная оболочка у S^{2-} . Этим объясняется различие в связи у сфалерита и галенита. Связь катион-анион в сфалерите является очень неполно-ионной, а в галените — полуметаллической.

Для свинца и цинка характерно также различие в размерах ионов ($Zn^{2+} = 0,83\text{Å}$, $Pb^{2+} = 1,26\text{Å}$) и различие в координационных числах, определяющихся отношением ионных радиусов катиона к аниону и их поляризационными свойствами (степенью ковалентности связи).

Ниже, в табл. 4, приводятся некоторые кристаллохимические характеристики сфалерита и галенита. Таким образом, мы видим, что сфалерит и галенит характеризуются рядом существенных кристаллохимических различий, что препятствует их изоморфизму. Поскольку распределение элементов-примесей в минералах является функцией кристаллохимических факторов, присутствие свинца в сфалерите скорее всего может быть в форме собственного минерала в виде механической примеси.

Таблица 4

Кристаллохимические данные сфалеритов и галенитов

Элементы	Валентность	Радиусы Å		Координационные полиэдры структурных единиц	Связь	Орбитальная конфигурация
		ионный	атомный			
Zn	2+	0,83	1,39	Zn тетраэдр S тетраэдр	Zn—S слабо ионная	Sp^3
Pb	2+	1,26	1,75	Pb октаэдр S октаэдр	Pb—S полуметаллическая	d^2Sp^3

Применение электронной микроскопии, с разработанной нами методикой получения реплик сульфидов свинца и цинка [3], позволило выяс-

нить ряд интересных в этом отношении подробностей распределения свинца в сфалерите. Исследования показали, что в искусственных темных сфалеритах, в отличие от светлых разновидностей, имеются многочисленные включения. Причем характерно их распределение по определенным плоскостям (фиг. 2). На фотографиях видны плоскости с большим количеством микровключений. Природа этих микровключений пока еще не ясна. Имеющийся в нашем распоряжении фактический материал позволяет высказать лишь предварительное соображение по этому вопросу. На наш взгляд, это субмикроскопические включения минералов свинца в сфалерите, захваченные последним в процессе роста.



Фиг. 2. Распределение микровключений по плоскостям перекристаллизованного сфалерита. Ув. 18000х.

Процессы, происходящие в автоклаве, приведшие к такому распределению примеси в кристалле, можно представить себе следующим образом.

При нагревании автоклава часть шихты, состоящая в основном из сфалерита и частично галенита, растворяется и в раствор переходят основные компоненты Zn, Pb, S и примеси, содержащиеся в галените и сфалерите. Как только концентрация основных компонентов в растворе достигнет насыщения, начинается процесс кристаллизации преимущественно в верхней, более холодной части автоклава.

В процессе кристаллизации сфалерита вместе с цинком, из раствора захватывается и некоторое количество растворенного в нем свинца, который выделяется в виде самостоятельной фазы внутри растущего кристалла. При этом во время одновременной кристаллизации двух фаз возможно равновесие только между их поверхностными слоями, которые по мере роста кристалла становятся внутренними [2]. Этим и можно объяснить приуроченность субмикроскопических включений галенита к определенным плоскостям в сфалерите.

Таким образом, полученный аналитический материал в сопоставлении с наблюдениями над природными объектами позволил нам предпо-

ложить, что на окраску сфалеритов влияют субмикроскопические включения галенита.

С целью выяснения роли Fe, Mn и Cd в окраске переотложенных сфалеритов, образцы выращенных кристаллов были подвергнуты рентгеноструктурному исследованию. Были проведены измерения параметров решеток разноокрашенных сфалеритов в количестве 17 определений.

Измерения проводились в камере РКД с точностью $\pm 0,001 \text{ \AA}$. Излучение Cu—Ni. Поправка вводилась по снимку с NaCl.

Известно, что железо, марганец и кадмий входят в решетку сфалерита и что с увеличением их содержания в минерале увеличивается параметр элементарной ячейки сфалерита.

Ниже, в табл. 5, приводятся величины параметров решеток разноокрашенных сфалеритов и содержания элементов-примесей в них по данным количественного спектрального анализа.

Таблица 5

Величины параметров элементарной ячейки разноокрашенных сфалеритов

№ образцов	Цвет сфалеритов	Содержание элементов-примесей в ZnS			Величина a_0	Примечание
		Fe	Mn	Cd		
19	темный (черный)	0,02	—	0,0014	5,398	совместный рост ZnS и PbS
21	"	0,2	0,0008	0,0065	5,398	"
25	"	0,2	0,0001	0,009	5,392	"
71	"	0,02	—	0,009	5,397	"
68	"	0,06	—	0,0054	5,396	рост ZnS без PbS
22	медовый	0,24	0,0005	0,0036	5,391	совместный рост ZnS с PbS
28	"	0,01	0,00025	0,001	5,391	рост ZnS без PbS
66	"	0,1	—	0,01	5,395	"
27	светло-желтый	0,006	—	0,0011	5,391	рост ZnS без PbS
67	"	0,036	—	0,36	5,396	"
69	черный	0,8	0,04	0,36	5,400	природный ZnS
70	"	0,7	0,04	0,30	5,396	"

Из таблицы видно, что содержания марганца и кадмия очень малы, не превышают тысячные доли процента и практически влиять на величину параметра элементарной ячейки не могут. Что касается железа, то в наших образцах, по данным анализов, его содержание в сфалерите ощутимое (от 0,006 до 0,2%), однако при этом определенной зависимости между содержанием железа, величиной a_0 и окраской сфалерита мы не наблюдаем. Иногда даже наблюдается обратное: максимальное содержание железа—минимальная величина параметра элементарной ячейки сфалерита. Это дает нам основание предполагать, что элементы-примеси Mn, Cd и Fe в тех количествах, которые имеются в выращенных сфалеритах, не могут иметь существенного влияния на физические свойства минерала, в частности на его окраску.

Следовательно, основная роль в окраске сфалерита принадлежит свинцу, находящемуся в минерале в виде субмикроскопических включений галенита.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 7.IX.1970

Է. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, ՍՎ. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ա. Շ. ԿՈՉՈՅԱՆ

ՎԵՐԱՆՍԵՑՎԱԾ ՑԻՆԿԻ ՍՈՒՆՖԻԴԻ ԳՈՒՆԱՎՈՐՈՄԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո Վ մ

Ուսումնասիրվել է ցինկի սուլֆիդի՝ սֆալերիտի գունավորման բնույթը, որը պայմանավորված է նրա բաղադրության մեջ խառնուրդ-տարրերի, մասնավորապես կապարի և պղնձի առկայությամբ:

Ուսումնասիրման էությունը կայանում էր լուծույթում կապարի և պղնձի քանակությունները հաջորդաբար փոփոխելու միջոցով դիտարկել այդ պայմաններում առաջացող սֆալերիտի բյուրեղների գունավորումը: Կատարված փորձերի շնորհիվ ստացված են տարբեր գունավորման՝ բաց-դեղնավուն, մեղրի դեղին, կարմիր, սև սֆալերիտներ:

Սֆալերիտներում խառնուրդ-տարրերի հայտնաբերման հիմնական մեթոդ մեր կողմից ընդունված է քանակական սպեկտրալ սինալիզը: Այդ անալիզի արդյունքները վկայում են այն մասին, որ սֆալերիտի գունավորումը հիմնականում պայմանավորված է կապարի խառնուրդի առկայությամբ:

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ լուծույթներում կապարի քանակության ավելացման հետևանքով աճում է նրա պարունակությունը սֆալերիտներում, ինչպես նաև տեղի է ունենում վերջիններիս գույնի մուգացում: Էլեկտրոնամանրադիտակային և ռենտգենաստրուկտուրային ուսումնասիրությունները թույլ են տալիս եզրակացնել, որ սֆալերիտներում կապարը ներկայացված է դալենիտի անչափ մանր ներփակումների ձևով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Киркинский В. А. Метастабильные твердые растворы «Проблемы петрологии и генетической минералогии». Изд. «Наука», М., 1970.
2. Коджоян А. А. О совместном нахождении разноокрашенных сфалеритов. Минер. сборник Львовского гос. университета, № 18, вып. 3, 1964.
3. Мкртчян Св. С., Мхитарян Р. Г., Хачатурян Э. А. О применении электронной микроскопии в изучении синтетического сфалерита. ДАН Арм. ССР, № 3, 1969.
4. Платоков А. Н., Таращан А. Н. О красной фотолюминесценции природных сфалеритов. ДАН СССР, 177, № 2, 1967.
5. Скропышев А. В. О перекристаллизации кальцита и распределении механических примесей в кристаллах. Зап. Всесоюзного минер. общества, т. 90, вып. 5, 1961.
6. Чернышев Л. В., Анфилогов В. А. и др. Исследования системы Fe—Zn—S в гидротермальных условиях. Геология рудных месторождений № 3, 1968.
7. Штернберг А. А. О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с примесями. Кристаллография, 7, вып. 1, 1962.