

УДК 549.321

Св. С. МКРТЧЯН, А. А. КОЛЖОЯН

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСКУССТВЕННЫХ
СФАЛЕРИТОВ И ГАЛЕНИТОВ

Большое значение при геологических исследованиях имеет изучение типоморфных особенностей минералов, т. е. признаков, которые характеризуют определенный процесс минералообразования.

Морфология минералов в известной степени является типоморфным свойством для ряда сульфидов, в том числе и для сфалерита и галенита.

Морфология кристаллов зависит от особенности среды, в которой они формируются. Среда эта представляет собой сложную неоднородную систему, с переменными физико-химическими параметрами, что в свою очередь отражается на облике кристаллов, особенностях строения граней, а также на ряде физических свойств.

В связи с этим изучение морфологии кристаллов нам представляется вопросом первостепенным и может быть использовано для выяснения генезиса минералов. Значительную помощь в этом окажут экспериментальные исследования в области гидротермального синтеза сульфидов, т. к. они имеют широкие возможности определения зависимости морфологии кристаллов от условий их образования, в связи с точным знанием физико-химических параметров. Выяснению влияния термодинамической обстановки на морфологию искусственных кристаллов, посвящено большое количество работ [1, 2, 3, 4 и др.].

В данной статье излагаются наши соображения по поводу морфологии кристаллов сульфида цинка, выращенных методом гидротермального синтеза. Сделана попытка отметить важность роли концентрации раствора, а также температуры и давления в формировании внешнего облика кристаллов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Для синтеза сульфидов цинка и свинца нами использовались порошки ZnS для люминофоров и порошки PbS марки «особой чистоты», а также природные сфалериты и галениты. В качестве раствора применялся хлористый аммоний различной концентрации.

Методы получения сульфидов цинка и свинца. Сульфиды цинка и свинца были получены нами методом гидротермального синтеза с температурным перепадом в $15-20^{\circ}C$ при температуре $350-450^{\circ}C$. Синтез проводился в автоклавах из нержавеющей стали с «плавающим» титановым вкладышем с крышкой на резьбе при различ-

ных концентрациях раствора хлористого аммония. Давление в автоклаве создавалось равным 700—1000 атм. Продолжительность опытов составляла от 100 до 150 часов. Схема проведения опытов заключалась в следующем: на дно вкладыша засыпался порошок ZnS или PbS , который заливался раствором хлористого аммония. Коэффициент заполнения раствора колебался от 60% до 80% в зависимости от задаваемого давления. Затем автоклав закрывался и помещался в печь, где температура доводилась до 400—450°. Непрерывное конвекционное движение раствора, вызванное разностью температур между нижней и верхней частями автоклава, растворяло сульфиды, находящиеся в нижней части автоклава и поднимало вверх более холодную часть. Здесь имело место пересыщение, в результате чего происходило выделение растворенного сульфида в виде кристалликов на стенках и крышке вкладыша.

Исследование сульфида цинка

Опыты были направлены на установление зависимости морфологии синтезированных сульфидов цинка и свинца от химизма среды, в частности от концентрации раствора, величины давления, температуры, а также пересыщения, зависящего от температурного перепада.

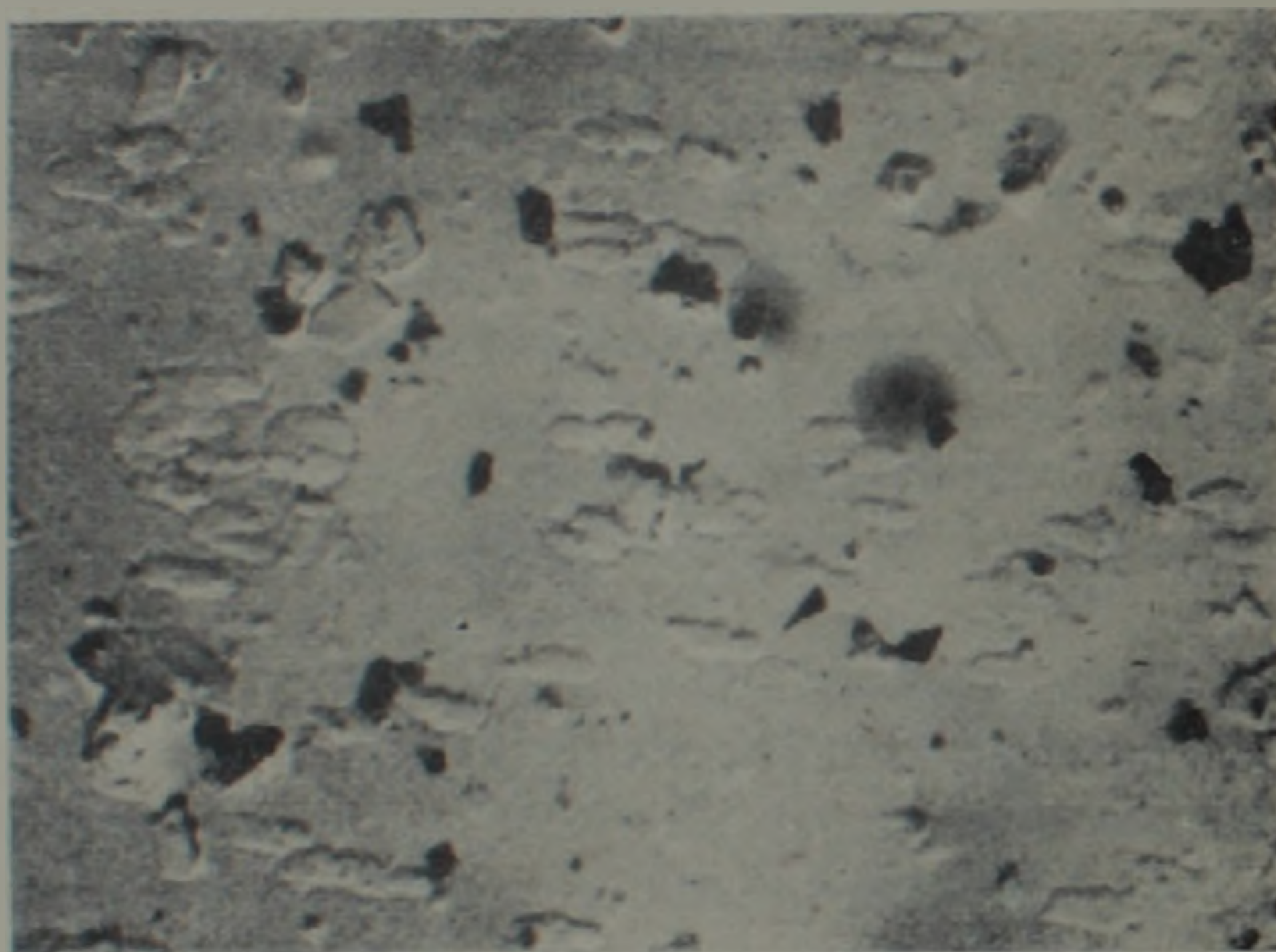
Экспериментальные исследования выявили отчетливую закономерность в изменении формы кристаллов в зависимости от концентрации раствора и давления. Для каждого из режимов (конц. р-ра—1—10%, K_z —60—80%) было проведено три-четыре опыта, показавших полную сходимость результатов.

В 1%-ом растворе хлористого аммония преобладающими являются игольчатые монокристаллы. Отдельные кристаллы представляют собой тонкие иголки размером до 4 мм. Кристаллы имеют призматическую форму с шестиугольным сечением перпендикулярно удлинению. Они в сущности являются кристаллами с вершинной формой роста, т. е. кристаллы растут перпендикулярно подложке. В поперечном сечении игольчатые кристаллы имеют форму шестиугольника, реже треугольника. На боковых гранях заметны ступеньки роста, штриховка. На фиг. 1 изображено строение поверхности игольчатых кристаллов. Электронная микроскопия показала наличие включений в кристаллах, причем эти включения имеют строго ориентированное расположение, совпадающее с направлением штриховки (фиг. 2).

Оптимальными условиями для роста монокристаллических образцов сфалерита являются: температурный интервал 350—400°, 7%-ая концентрация раствора хлористого аммония и коэффициент заполнения автоклава, равный 80%. В таких условиях образуются сравнительно крупные (до 5 мм в поперечнике), хорошо ограниченные кристаллы, представляющие собой хорошо изученную кубическую модификацию сульфида цинка. Полученные таким образом кристаллы сфалерита исследовались под микроскопом, подвергались химическому, спектральному и рентгеноструктурному анализу, исследовались под электронным микроскопом.



Фиг. 1. Игольчатые кристаллы сфалерита. Нат. вел.



Фиг. 2. Электронно-микроскопический снимок поверхности игольчатого кристалла сфалерита. Ув. 14000.

Химический анализ полученных при разных условиях образцов сульфида цинка на содержание цинка и серы, показал, что их состав в пределах точности соответствует стехиометрическому составу сфалерита. С целью выяснения строения полученных кристаллов, нами проведено рентгеноструктурное исследование. Были сняты в камере РКД на Cu—Ni излучении рентгенограммы кристаллов сфалеритов. Полученные снимки идентичны между собой и подтверждают принадлежность кристаллов к кубической модификации.

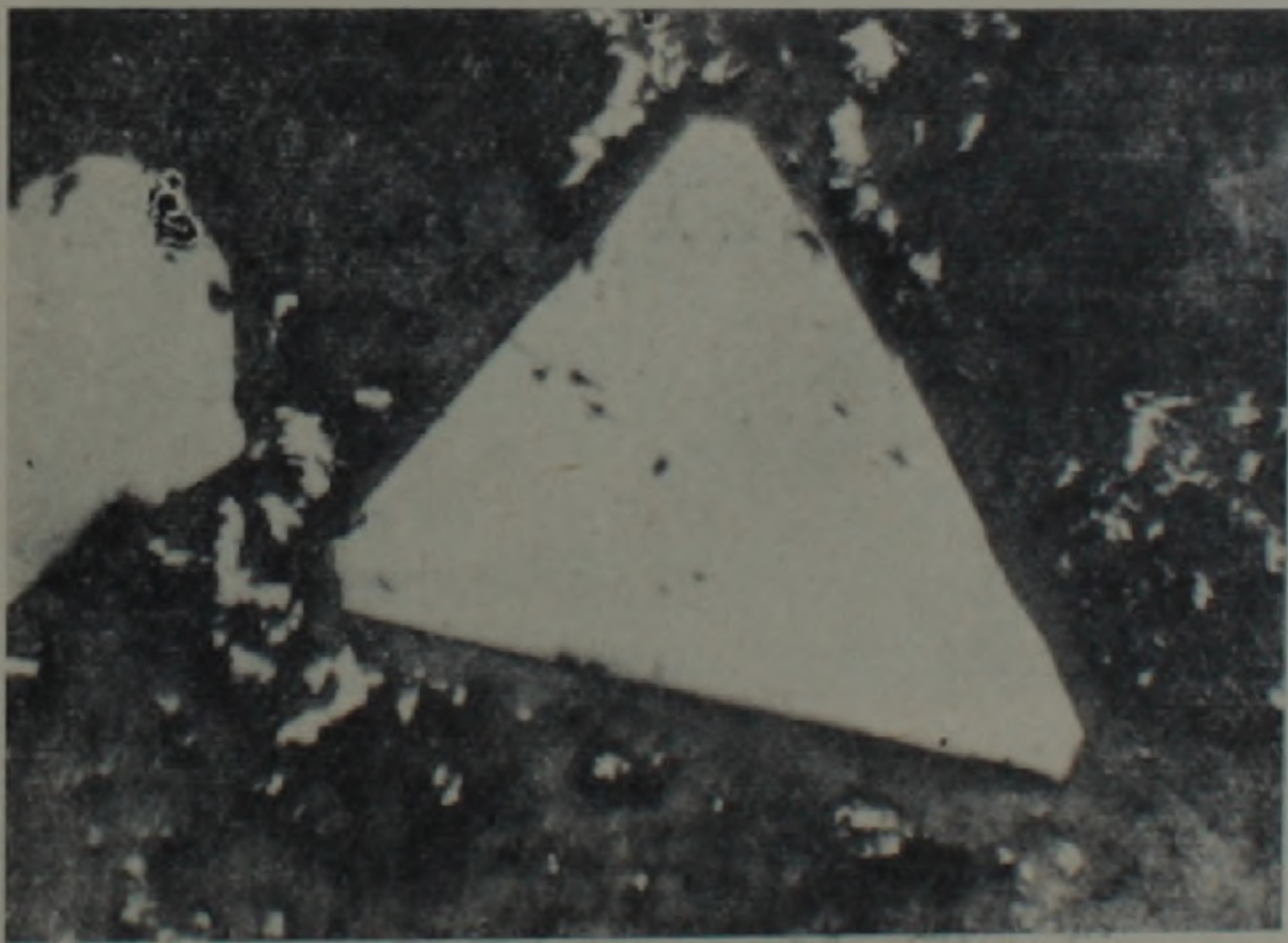
Ниже приводится краткая характеристика некоторых морфологических разновидностей кристаллов сфалерита.

Кристаллы кубического габитуса. Идеальные кубические кристаллы с острыми ребрами и гладкими гранями чрезвычайно редки, чаще поверхность граней шероховатая, вершины некоторых кристаллов притуплены октаэдрическими гранями (фиг. 3).



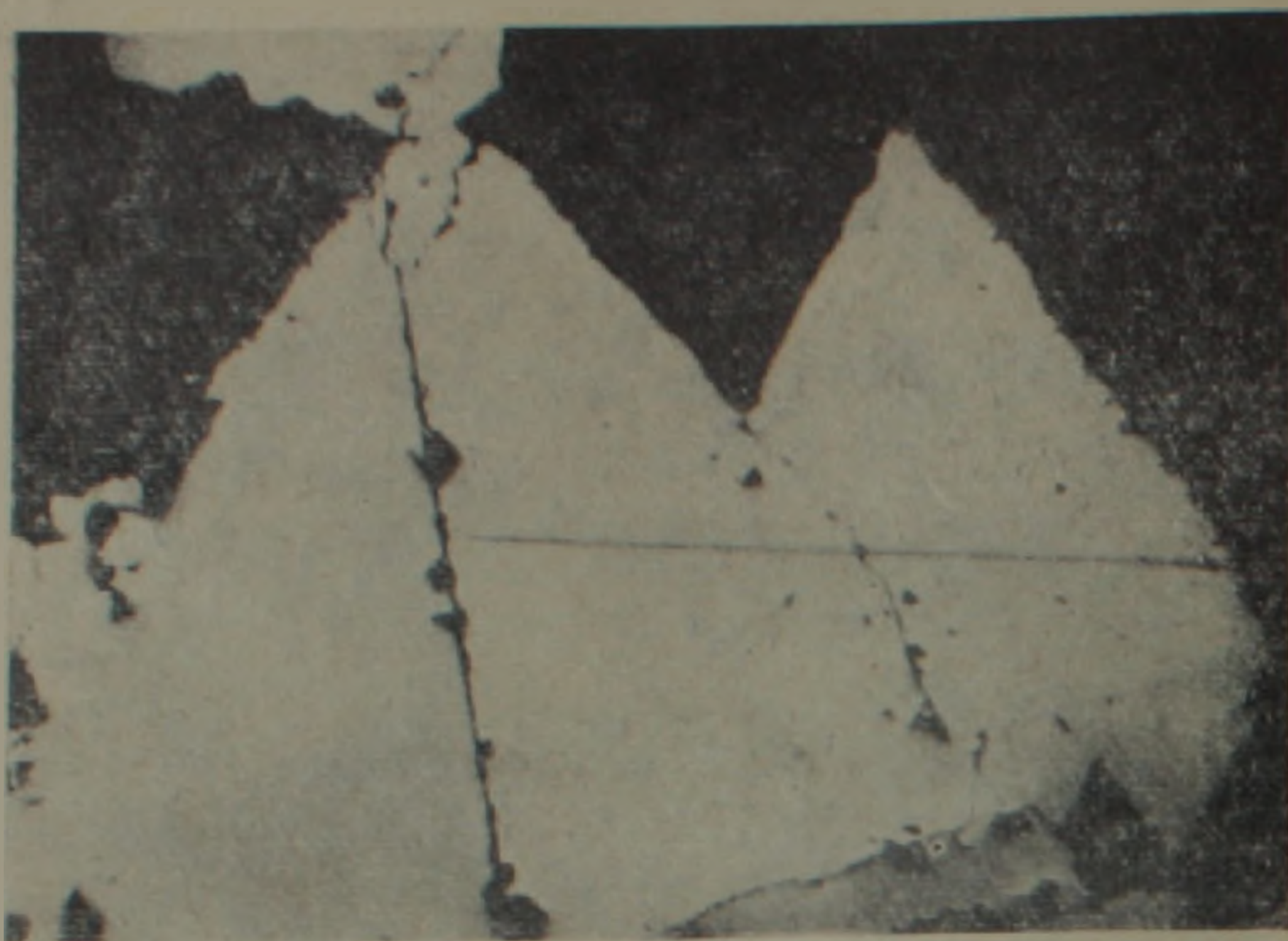
Фиг. 3. Кубический кристалл сфалерита, вершины которого притуплены гранями октаэдра, срез параллельно грани куба. Пол. шл. Ув. 160.

Кристаллы тетраэдрического габитуса. Кристаллы преимущественно тетраэдрического облика. Встречаются комбинации двух тетраэдров (фиг. 4). В связи со стремлением сфалерита приобрести



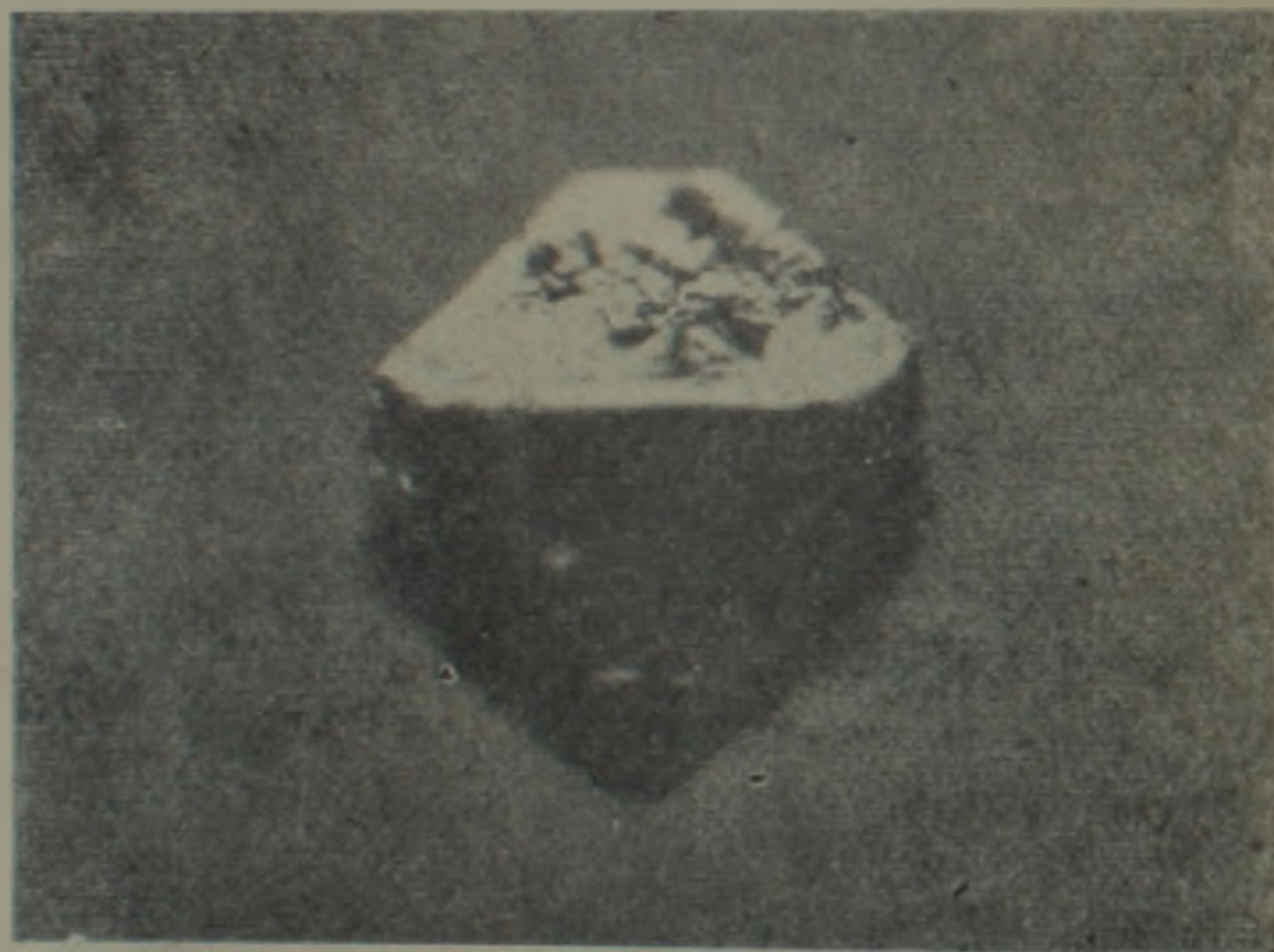
Фиг. 4. Комбинация двух тетраэдров, срез $\perp e_2$ Пол. шл. Ув. 165.

характерную тетраэдрическую форму, нередко выделения сфалерита приобретают клиновидное окончание (фиг. 5).



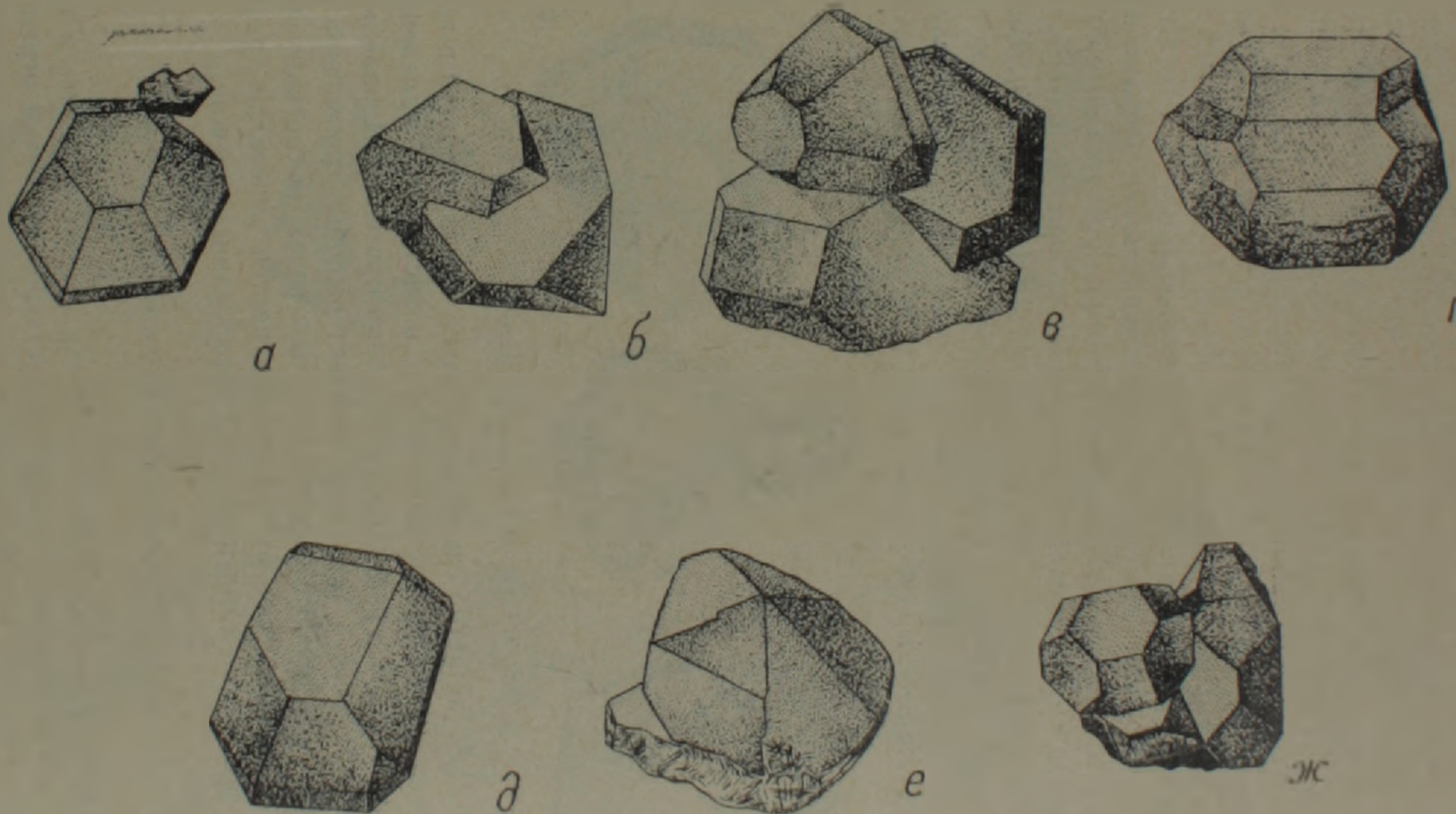
Фиг. 5. Клиновидные срезы кристаллов сфалерита. Пол. шл. ув. 90.

Кристаллы октаэдрического габитуса встречаются очень редко. На фиг. 6 приводится кристалл сфалерита октаэдрического габитуса с незначительно развитыми гранями тригон-тритетраэдра и ромбододекаэдра. Наблюдающиеся на гранях тетраэдра торцы тонких ступеней и склоны пирамидок роста соответствуют тригон-тритетраэдру.



Фиг. 6. Октаэдрический кристалл сфалерита. Ув. 100.

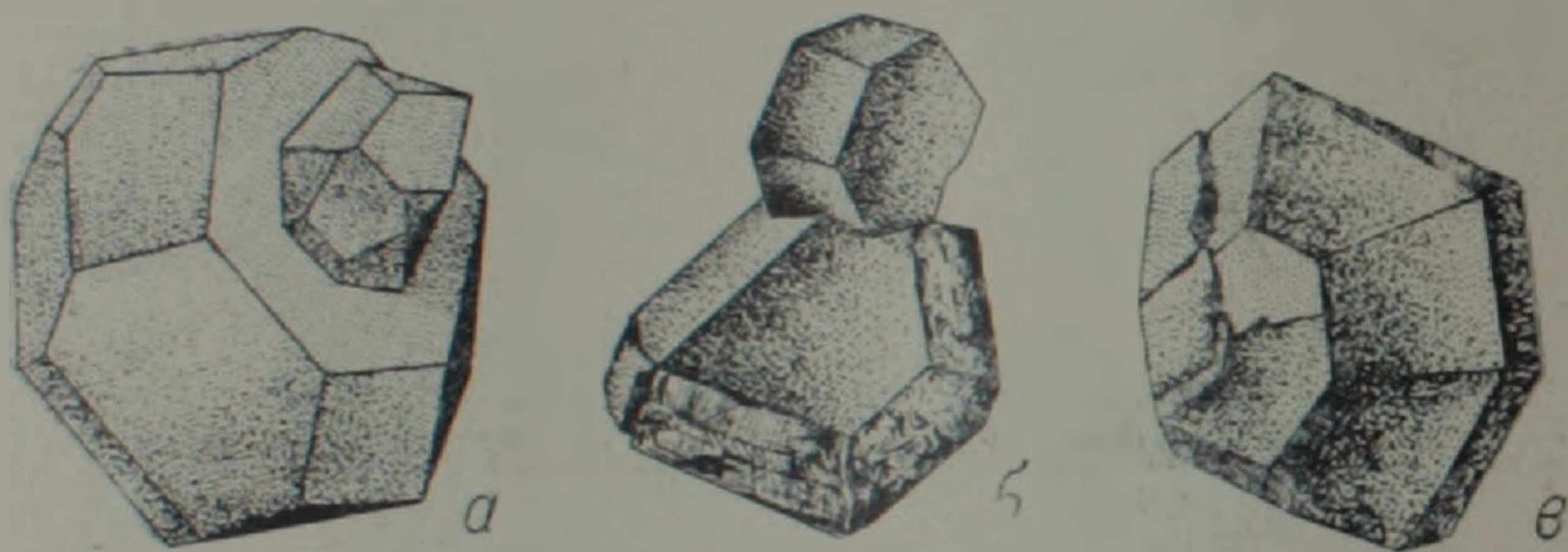
Сложные формы представлены преимущественно кристаллами ограниченными комбинациями неравномерно развитых граней тетраэдра, куба, редко октаэдра. В зависимости от преобладания тех или иных форм, кристаллы сохраняют общий тетраэдрический, кубический или октаэдрический габитус. В случае, когда подложка кристалла параллельна грани (III), образуется срезающий по (III) куботетраэдр (фиг. 7а). Встре-



Фиг. 7. Сложные формы кристаллов, двойники сфалерита.

чаются кристаллы тетраэдрического габитуса с незначительно развитыми гранями куба, ромбо-додекаэдра и тригонитетраэдра.

Сростки, двойники. Комбинированные кристаллы часто образуют сростки. Повсеместно встречаются сростки двух кристаллов, реже трех кристаллов. Причем, нужно отметить, что индивиды как двойных, так и тройных сростков, срастаются незакономерно и образуют сростки неправильной формы. При срастании кристаллов различной ориентировки образуются сростки с отрицательными углами. Нередки сростки кристаллов куботетраэдров (фиг. 7б), а также кристаллов различных комбинаций (фиг. 7в, 7г). Среди исследованных сфалеритов встречаются двойники срастания и прорастания. Двойниковая ось [111] (фиг. 7д, 7е). Встречаются кристаллы с несколько округлыми, оплавленными ребрами и вершинами (фиг. 7ж). Нередка элементарная фигурка роста на поверхности грани или ребра симметричной формы, иначе говоря самостоятельный кристалл на грани основного кристалла-носителя (фиг. 8а, 8б). Иногда сплошность кристалла бывает нарушена, имеет место разрыв тела кристалла, образуется микрострещина, имеющая, обычно, извилистое направление (фиг. 8в). Причина трещиноватости в кристаллах была объяснена



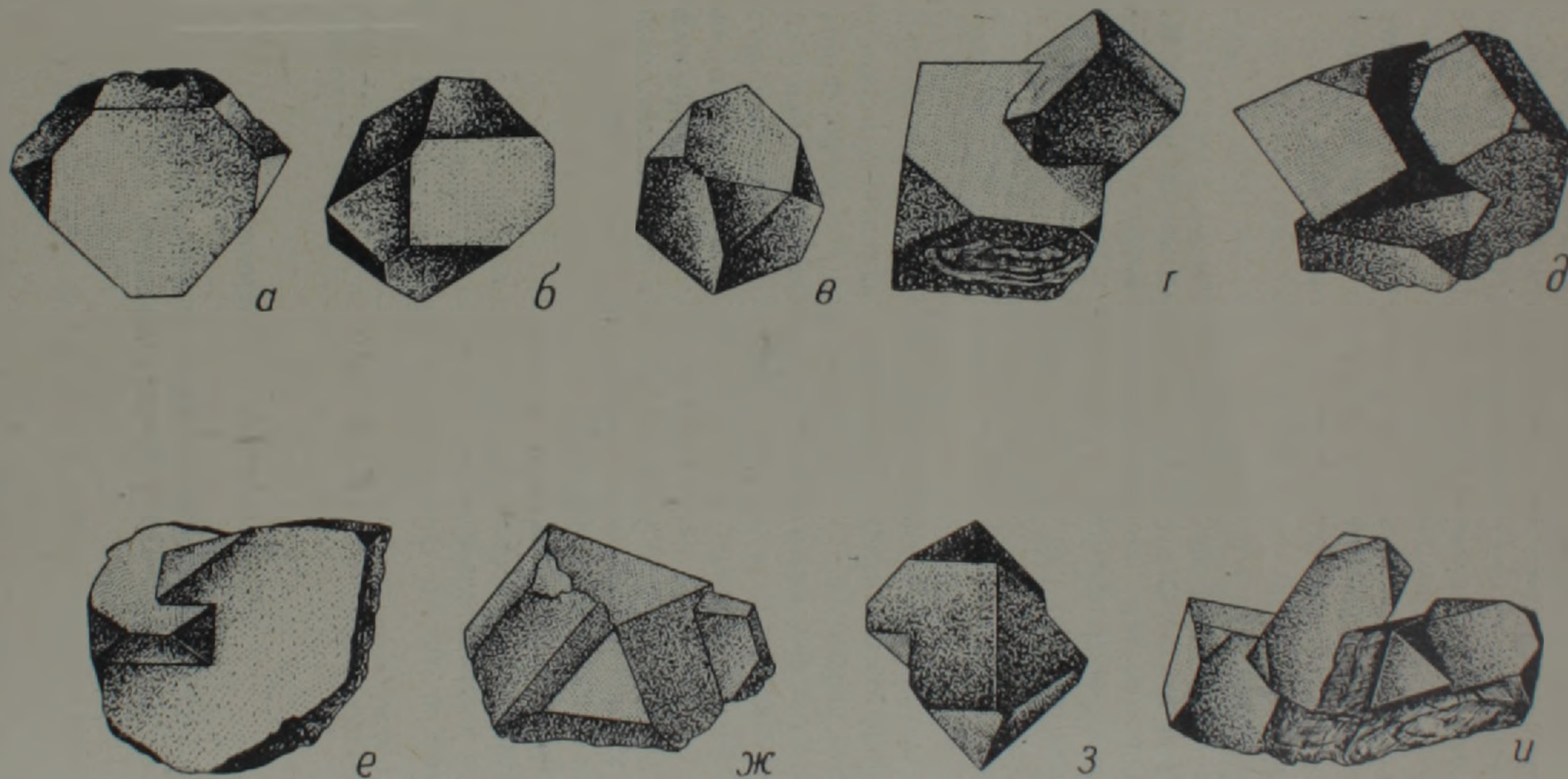
Фиг. 8. Сростки кристаллов сфалерита.

Штернбергом А. А. [5]; автор связывает наличие трещиноватости в кристалле с изменением его физических свойств, в частности с изменением межатомных расстояний в результате вхождения примесей. Неравномерное вхождение примесей в кристалл вызывает разницу параметров решетки, в силу чего отдельные пирамиды и зоны роста не соответствуют друг другу по размерам. Это несоответствие частей кристалла—разномерность, гетерометрия—компенсируется образованием трещин.

Исследование сульфида свинца

Синтез сульфида свинца проводился в тех же условиях, что и для сульфида цинка. Оптимальными условиями для роста хорошо ограниченных кристаллов сульфида свинца являются те же условия, что и для сульфида цинка.

Результаты морфологического анализа кристаллов галенита показали, что основными габитусными гранями являются грани куба и октаэдра.



Фиг. 9 Кристаллические формы искусственных галенитов

Кристаллы кубического габитуса. Поверхность граней шероховатая. На гранях кристаллов нередки воронки и ступеньки роста. Вершины некоторых кристаллов притуплены октаэдрическими гранями (фиг. 9а). Максимальные размеры кристаллов не превышают 5 мм. Соотношение граней различно; обычно площадь грани куба в 5—10 раз превышает площадь грани октаэдра.

Комбинированные кристаллы, сростки, двойники. Встречаются преимущественно кристаллы с развитыми гранями куба и октаэдра. В зависимости от преобладания той или иной грани кристаллы приобретают кубо-октаэдрический или октаэдрический облик (фиг. 9б, 9в). Повсеместны сростки двух, реже трех кристаллов. Срашиваются кристаллы либо по углу, либо по ребру. На фиг. 9г отчетливо видны сросшиеся по углу два идеальных кубических кристалла галенита. На фиг. 9д, 9е показаны сростки комбинированных кристаллов. Для сросшихся кристаллов характерны отрицательные углы (фиг. 9ж). Нередки двойники срастания (фиг. 9з) и друзы (фиг. 9и).

В ы в о д ы

Как показали эксперименты, изменение параметров перекристаллизации сфалеритов и галенитов приводит к изменению морфологических особенностей последних. При этом выяснено, что наиболее благоприятными условиями для перекристаллизации сульфидов цинка и свинца являются те условия, в которых концентрация раствора колеблется от 7% до 10%, давление, выраженное коэффициентом заполнения, не превышает 75—80%, и температура опытов равна 400—450°. Перекристаллизованные в этих условиях сульфиды цинка и свинца представлены более совершенными, хорошо ограненными кристаллами; формы роста кристаллов отличаются большим многообразием, часты двойники и сложные формы, представленные различными комбинациями.

При относительно невысокой концентрации раствора хлористого аммония (1%) и сравнительно низком давлении образуются в основном несовершенные, игольчатые кристаллы; сложных форм почти не бывает.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 1.X.1970

Պ. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ա. Հ. ԿՈԶՈՅԱՆ

ԱՐԶԵՍՏԱԿԱՆ ՍՅԱԼԵՐԻՏՆԵՐԻ ՄՈՐՖՈԼՈԳԻԱԿԱՆ
ԱՌԱՆՋՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Մ. Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հողվածում օերված են հեղինակների պատկերացումները հիդրոթերմալ սինթեզի միջոցով ստացված սֆալերիտի ու գալենիտի բյուրեղների աճի վե-

բարեբայութիւնը եւ շատ քիչ լուծուիչների կոնցենտրացիայի կարեւոր դերը, ինչպէս նաեւ աճի ջերմաստիճանային պայմանների նշանակութիւնը բյուրեղների արտաքին տեսքի ձեւաւորման գործում: Լուծուիչների բարձր կոնցենտրացիաների և աճի փոքր արագութիւնների դեպքում կատարյալ բյուրեղներ ստանալու մեծ հնարաւորութիւններ են ստեղծւում և բնդհակառակը՝ լուծուիչի ցածր կոնցենտրացիաների ու բյուրեղացման մեծ արագութիւնների ժամանակ դարգանում են թերի նիստաւորւած, փիրուն առեղնաձև բյուրեղներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бадиков В. В., Годовиков А. А. Особенности морфологии кристаллов галенита, полученных в гидротермальных условиях. Записки ВМО, 95, № 5, 1966
2. Годовиков А. А., Птицын А. Б. О морфологии кристаллов искусственного гидротермального сфалерита. Минералогический сборник, вып. 4, № 20, 1966.
3. Евзикова Н. З. К вопросу об изменении формы кристаллов минералов в процессе их роста. Зап. ВМО, 87, вып. 6, 1958.
4. Кузнецов В. И., Харин Г. Г. К морфологии кристаллов гексагональной модификации сфалерита, выращенных возгонкой из порошка сульфида цинка. Минерал. сб., 20, № 3, 1966.
5. Штернберг А. А. О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с примесями. Кристаллография, т. 7, вып. 1, 1962.