

УДК 553.1:548

Св. С. МКРТЧЯН, И. П. КУЗЬМИНА, В. А. КУЗНЕЦОВ, А. А. ШТЕРНБЕРГ

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСКУССТВЕННО ВЫРАЩЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Известно, что на облик кристаллов минеральных индивидов существенное влияние оказывают физико-химические условия кристаллообразующей среды, представляющей систему, подверженную колебаниям термодинамических параметров. Облик кристаллов очень чувствителен к изменению физико-химических параметров, поэтому может быть использован как индикатор химизма среды минералообразования.

Сфалерит был получен в автоклавах с плавающим титановым вкладышем методом переноса и кристаллизации в условиях температурного перепада.

Экспериментальные исследования были направлены на установление зависимости облика синтезируемых кристаллов сфалерита от состава раствора, его концентрации и давления. Для исключения температуры как фактора, определяющего морфологию кристаллов, опыты ставились в одинаковых температурных условиях.

Рост кристаллов проводился в различных средах: в солях (NH_4Cl —1—50% концентрации), кислотах (H_3PO_4 —40—80% концентрации) и щелочах (KOH —10—40% концентрации).

С этой точки зрения интересно было сопоставить морфологию кристаллов сфалерита, выращенных в хлоридах, кислотах и щелочах.

Такое сопоставление показало, что изменение состава среды приводит к изменению облика и свойств кристаллов сульфида цинка.

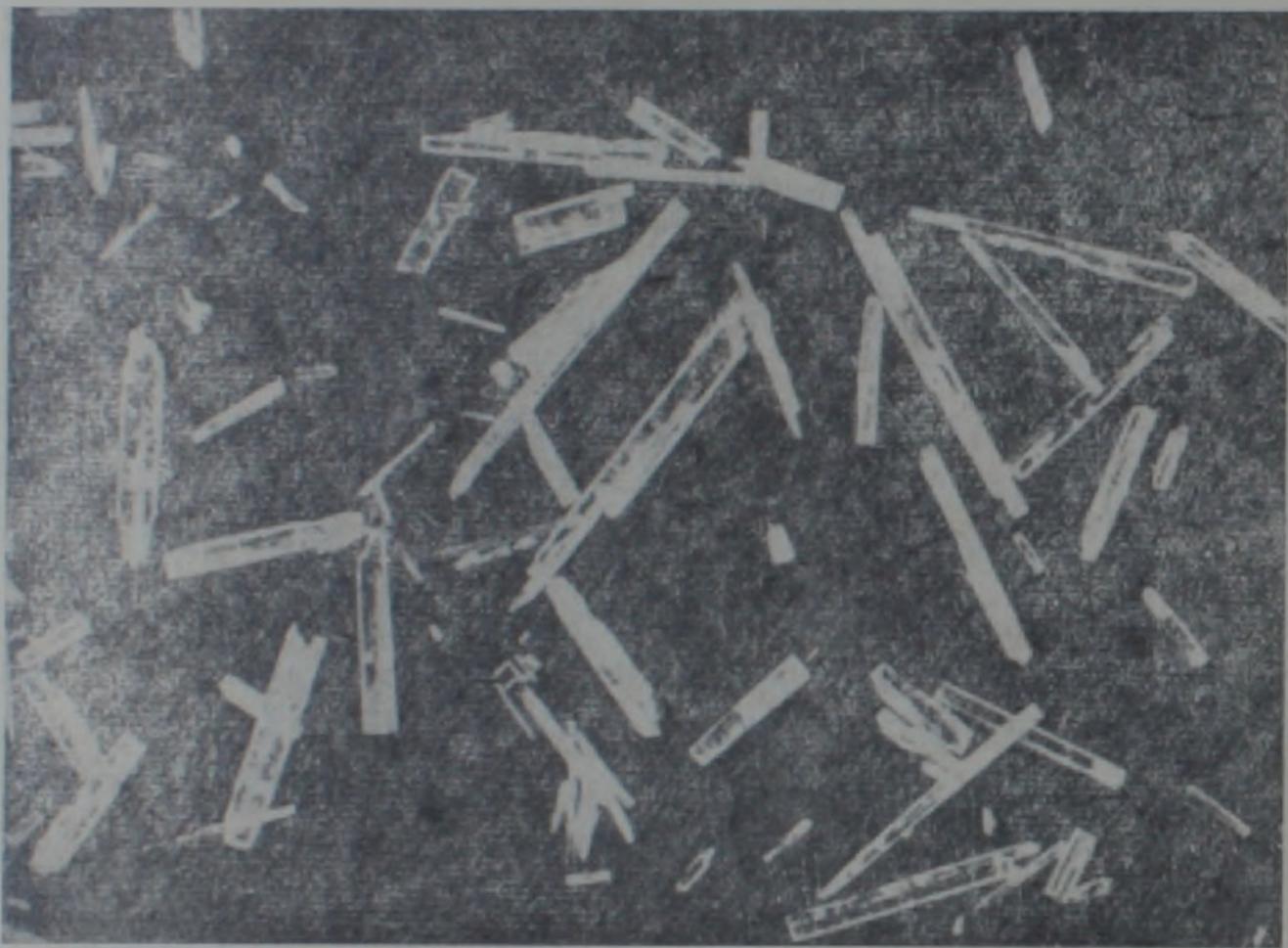
По морфологическим особенностям кристаллы сфалеритов, кристаллизующиеся в кислотах, щелочах и солях, отличаются друг от друга. Кристаллы в основном представляют собой изометрические куботетраэдры, двойники и сростки куботетраэдрических кристаллов. Многообразие форм создается в основном в результате различных соотношений площадей граней куба и тетраэдров, различных срастаний кристаллов и т. д.

Прежде чем описать отличительные особенности кристаллов сфалерита, зависящих от среды, в которой они растут, отметим их общую закономерность роста.

С ростом концентрации растворов, а также с ростом давления, растут более изометричные, с хорошей огранкой кристаллы. Это может быть вызвано тем, что в растворах высокой концентрации сильно возрастает растворимость сернистого цинка и растущий кристалл имеет возможность лучшего снабжения веществом из раствора. С ростом давления кристаллизация значительно замедляется, что, очевидно, вызвано сокращением конвекционного массопереноса и, в свою очередь, препят-

ствуется спонтанному зародышеобразованию, обеспечивая рост отдельных и потому более крупных и изометричных кристаллов [1].

В растворах низкой концентрации (NH_4Cl —1% конц.) кристаллы приобретают игольчатые формы. Размер иголок не превышает 4 мкм. Кристаллы имеют вид гексагональных призм с плохо выраженной головкой. Они, в сущности, являются скелетными сложно сдвойникованными кристаллами с вершинной формой роста и удлинены вдоль линии пересечения двойников. В поперечном сечении кристаллы имеют форму шестиугольника, реже треугольника. На боковых гранях заметны ступеньки роста, штриховка (фиг. 1). Электронная микроскопия показала



Фиг. 1. Игольчатые кристаллы сфалерита. Ув. 10.

наличие включений в кристаллах, причем эти включения имеют строго ориентированное расположение, совпадающее с направлением штриховки (фиг. 2). При использовании слабо концентрированных растворов KOH и H_3PO_4 также наблюдаются скелетные формы роста кристаллов.

Химический анализ полученных в разных средах образцов сульфида цинка на содержание цинка и серы показал, что их состав в пределах точности соответствует стехиометрическому составу сфалерита (табл. 1).

Изучение рентгенограмм кристаллов сфалеритов показало, что полученные дебаеграммы идентичны и подтверждают принадлежность кристаллов к кубической модификации¹.

¹ Химические, спектральные и рентгеноструктурные анализы проводились в соответствующих лабораториях ИГиН АН Арм. ССР аналитиками О. Бозояном, М. Мартиросяном и Э. Хуршудян. Электронно-микроскопические снимки сделаны в ИГЕМ АН СССР Л. Гороховой. Пользуясь случаем авторы приносят свою благодарность вышеупомянутым лицам.



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

Таблица 1

№ проб	Состав раствора	Zn (%)	S (%)
1	NH ₄ Cl	67,00	32,8
X-25	NH ₄ Cl	66,7	32,5
66	NH ₄ Cl	66,9	32,2
4	H ₃ PO ₄	56,57	30,00
14	H ₃ PO ₄	66,5	33,5
184	KOH	67,57	33,20

Гониометрия

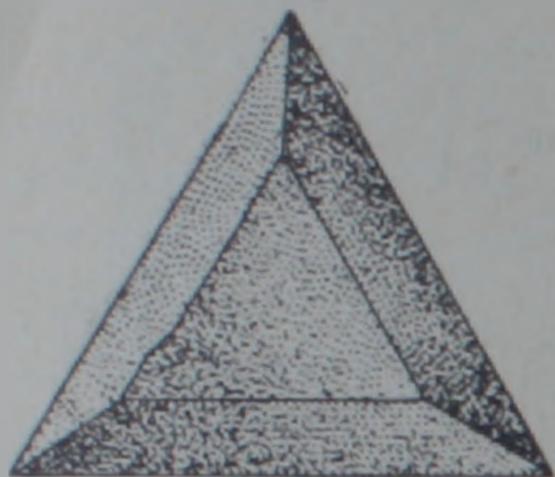
При изучении облика кристаллов сфалерита из всего многообразия наблюдающихся форм мы выделили наиболее характерные и часто встречаемые, краткую характеристику которых приводим ниже. Изучение кристаллов сопровождалось выборочными гониометрическими измерениями, что, в свою очередь, позволило выявить грани редко встречаемых форм.

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

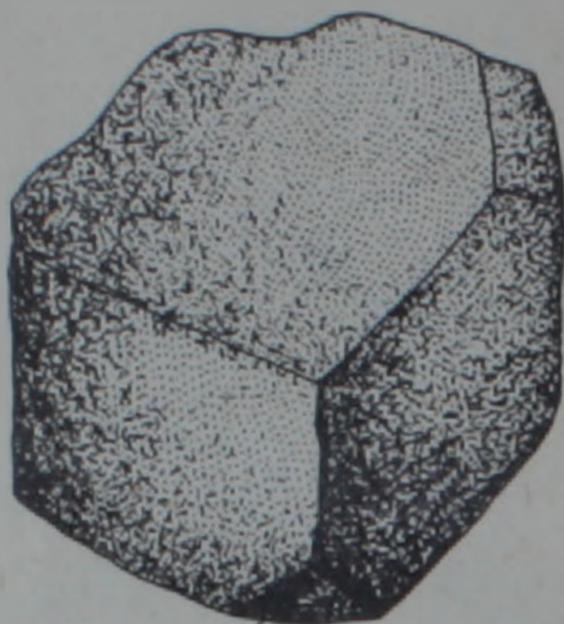
Кристаллы тетраэдрического габитуса встречаются редко. На фиг. 4 приводится кристалл сфалерита тетраэдрического габитуса с незначительно развитыми гранями тригон-тритетраэдра и ромбододекаэдра.

Комбинированные кристаллы представлены преимущественно кристаллами с развитыми гранями тетраэдра и куба. В зависи-

мости от преобладания тех или иных граней, кристаллы сохраняют общую тетраэдрическую или кубическую форму.



Фиг. 3. Кубический кристалл сфалерита. Вершины притуплены тетраэдрическими гранями.



Фиг. 4. Тетраэдр сфалерита.

Таблица 2

$$\rho = \rho_0 - 87^{\circ}56'$$

Обр. 1	ρ_0	Характер сигнала	ρ
1	—	оч. хор.	—
2	115 51	оч. хор.	54 34
3	295 53	оч. хор.	54 53
4	25 38	удовл.	55 00
5	206 00	удовл.	54 44
6	250 10	плохой	90 00
7	340 45	без сигнала	90 00
8	70 51	удовл.	90 00
9	161 17	очень плохой	90 00

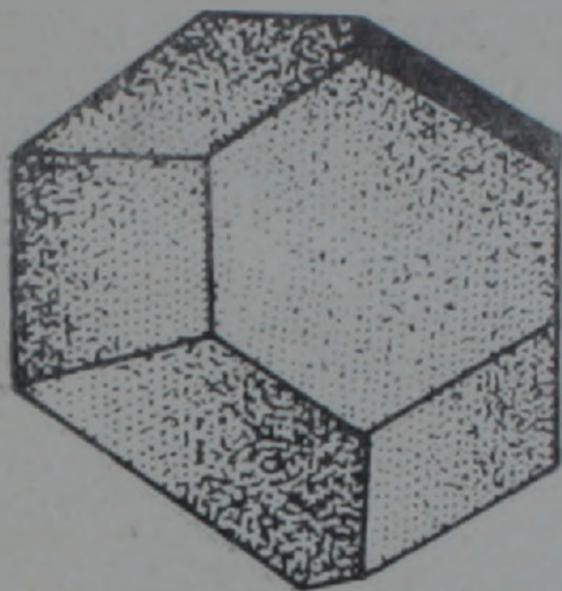
В случаях, когда подложка кристалла параллельна грани (111), то образуется срезанный по (111) куботетраэдр (фиг. 5). В табл. 2 приводится гониометрическая характеристика этого кристалла сфалерита, выращенного в хлористом аммонии. Подобные формы встречены и среди кристаллов сфалерита, выращенных в ортофосфорной кислоте (табл. 3).

Сростки, двойники. Комбинированные кристаллы часто образуют сростки. Повсеместно встречаются сростки двух кристаллов, реже трех. Причем нужно отметить, что индивиды как двойных, так и тройных сростков, срastaются незакономерно и образуют сростки неправильной формы. При срастании кристаллов в различной ориентировке образуются сростки с отрицательными углами. На фигуре 6 приведены характерные примеры параллельного и неправильного срастания осложненного двойникованием куботетраэдрических кристаллов.

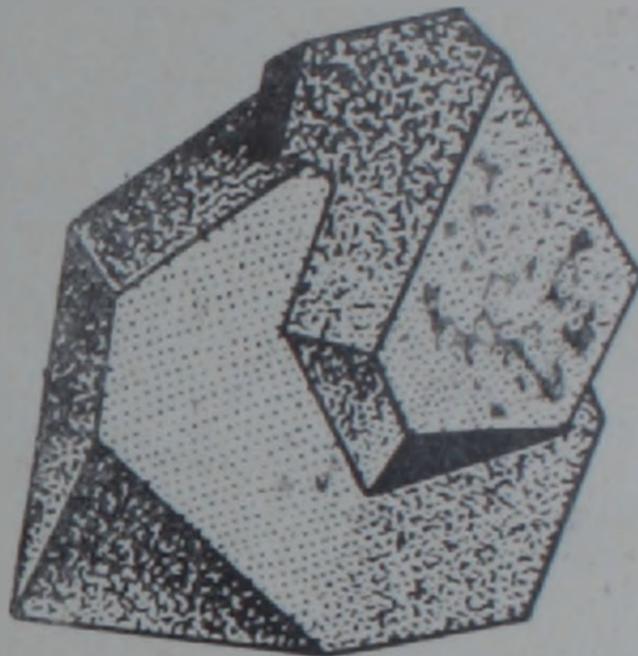
Среди исследованных сфалеритов встречаются двойники срастания и прораствания. Двойниковая ось (111). Ниже в табл. 4 приводится гонио-

метрическая характеристика кристалла-двойника, выращенного в ортофосфорной кислоте.

Из приведенного выше можно заключить, что в растворах хлористого аммония и ортофосфорной кислоты в достаточно широком интервале концентраций образуются в большинстве комбинированные формы кристаллов и двойники.



Фиг. 5. Куботетраэдр сфалерита, срезаемый по (111).



Фиг. 6. Сфалерит. Сrostки двух куботетраэдров.

Таблица 3

$$\rho = \rho_0 - 87^{\circ}56'$$

Обр. 4	ρ_0	Характер сигнала	ρ
1	—	хор. ⁺	0 00
2	151 30	б) ⁺	50 49
	151 30	а)	51 00
3	211 35	хор.	49 44
4	331 00	оч. хор.	54 40
5	331 00	оч. хор.	70 34
6	31 0	оч. хор.	70 26
7	211 15	оч. хор.	70 26
8	31 15	оч. хор.	54 14

Таблица 4

$$\rho = \rho_0 - 87^{\circ}56'$$

Обр. 8	ρ_0	Характер сигнала	ρ
1	—	оч. хор.	—
2	232 00	хор.	47 34
3	53 15	удовл.	47 04
4	а) 292 00	четкий, яркий	70 04
5	б) 293 45	сдвоенный	—
5	173 00	хор.	70 19
6	353 16	хор.	70 14
7	323 30	удовл.	55 52
8	262 00	хор.	56 57
9	202 00	удов.	58 22
10	186 50	плохой	55 39
11	233 04	хор.	70 46

Кристаллы, выращенные в щелочной среде, часто имеют изометричную форму с округленными гранями сложных индексов. Двойники встречаются сравнительно редко. Ниже приводится гониометрическая характеристика двух кристаллов сфалерита, выросших в КОН (табл. 5).

Таблица 5

$$\rho = \rho_0 - 87^{\circ} 56'$$

Обр. 201 4	ρ_0	Характер сигнала	ρ
1	—	хор.	—
2	338 15	оч. хор.	42 29
3	185 12	плохой	42 29
4	97 25	плохой	27 19
5	213 00	оч. хор.	86 04
6	102 45	хор.	86 04

Обр. 6

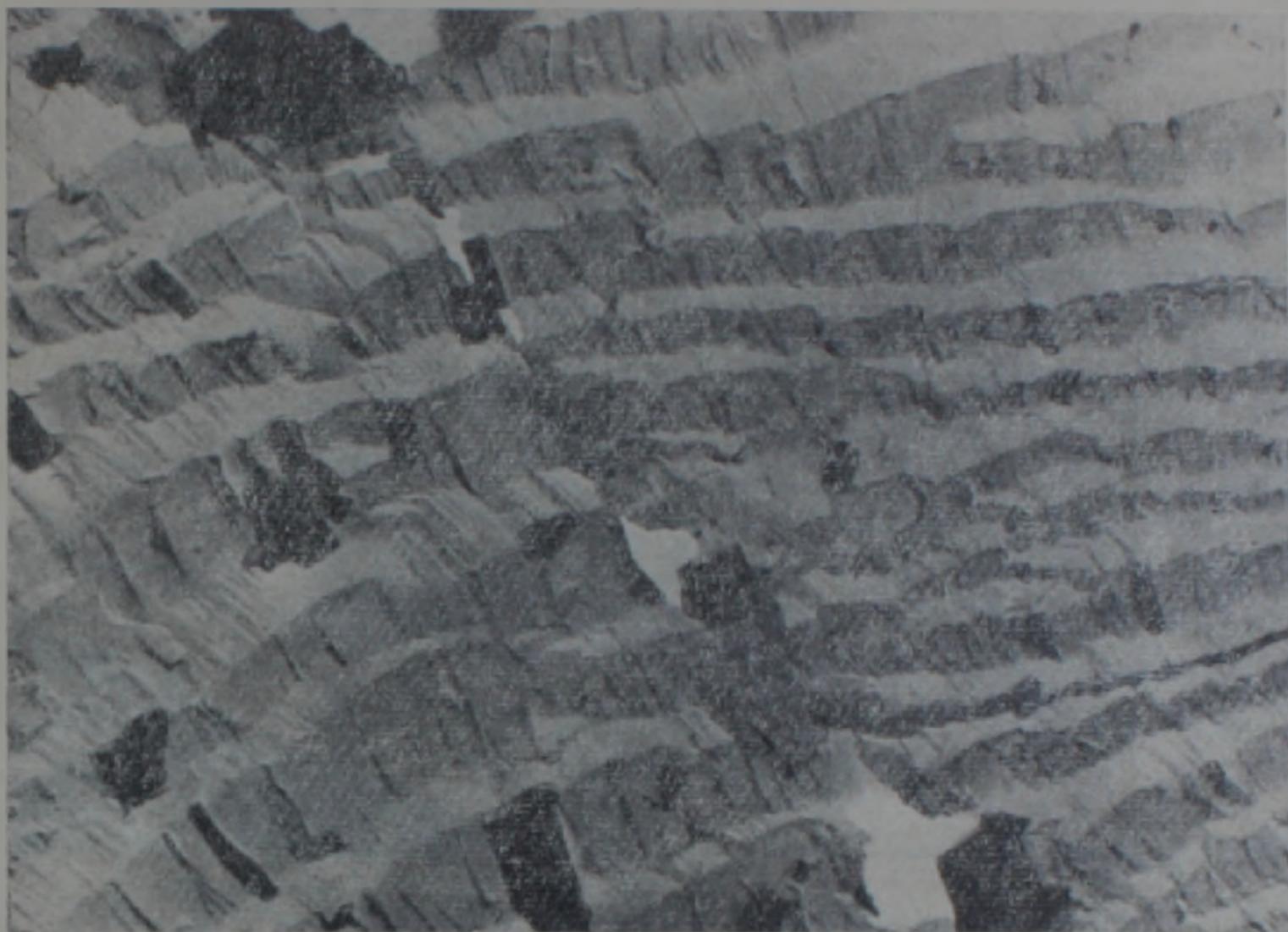
1	—	хор.	—
2	115 10	удовл.	90 00
3	163 00	удовл.	90 00
4	233 00	плохой	90 00
5	315 17	хор.	90 00
6	64 35	хор.	90 00
7	115 10	плохой ⁺	74 34
8	243 30	плохой ⁺	73 04
9	57 25	плохой	26 09
10	189 15	хор.	35 49

Таким образом, мы видим, что кристаллы сфалерита, выращенные в солевых и кислых растворах, по огранке и развитию двойникования близки между собой и, по существу, аналогичны кристаллам, встречаемым в природе. Кристаллы, выращенные в щелочных средах, имеют своеобразную огранку, характеризуемую наличием сферических, округлых граней и сравнительно редко сдвойникованы.

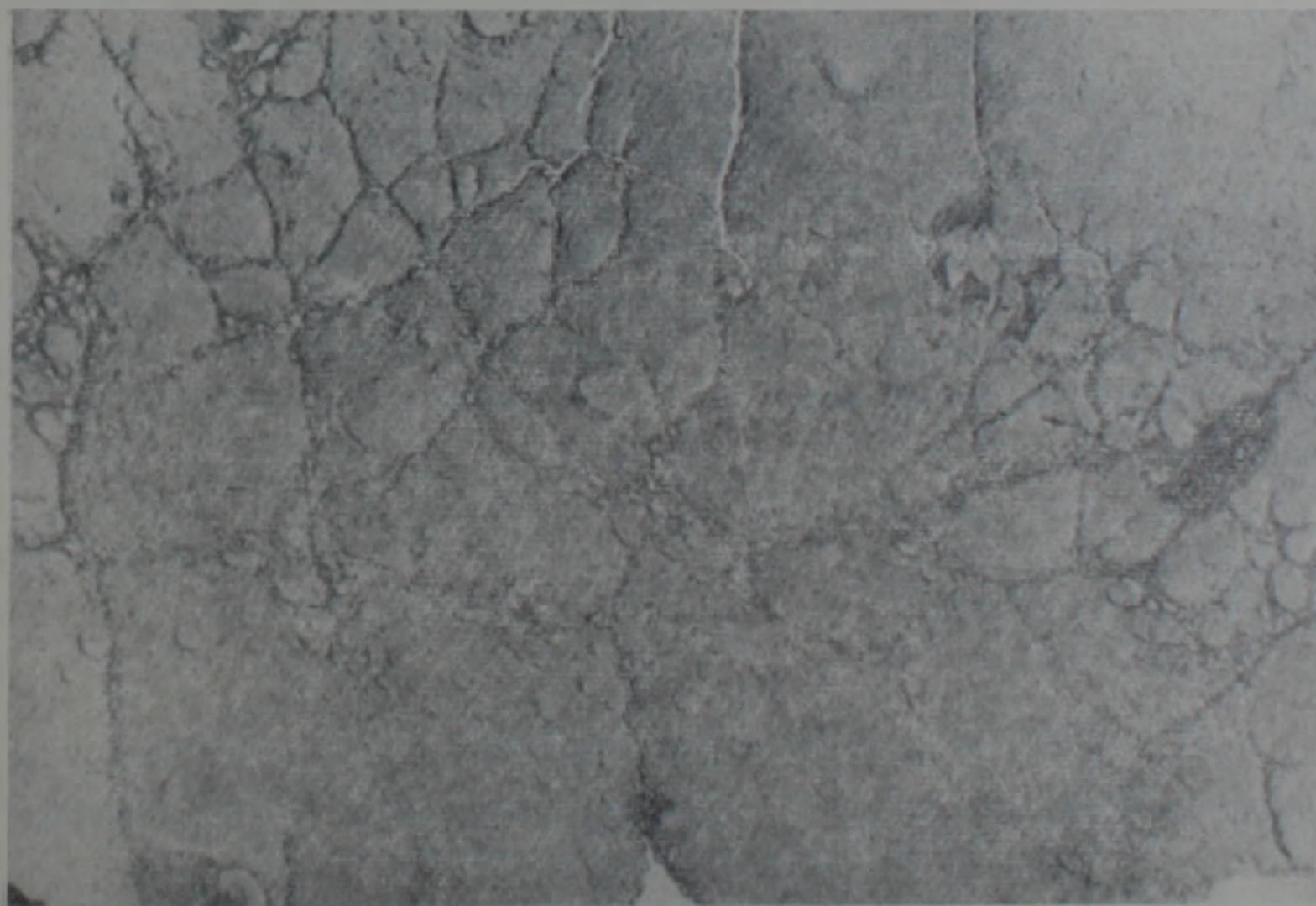
Электронно-микроскопические данные

Снимки с увеличением 24.000 протравленных сколов кристаллов, выращенных в различных средах, выявляют существенное различие их строения.

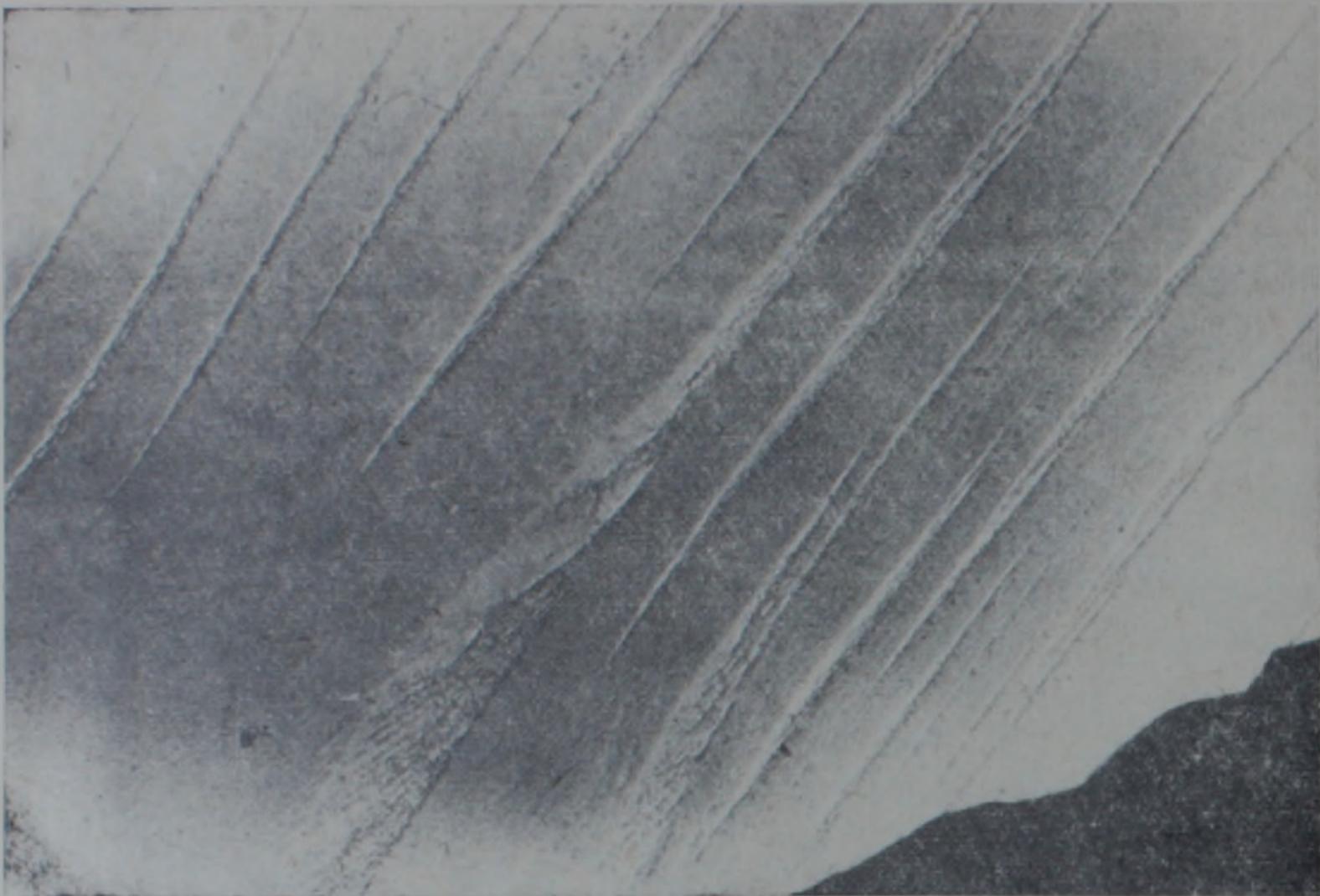
Кристаллы, полученные в 10% растворе хлористого аммония, как правило, имеют бугристо-ступенчатую поверхность скола, указывающую на наличие неоднородностей структуры. Травление, кроме того, выявляет слоистость материала, которая возможно обусловлена режимом выращивания (фиг. 7) на гладких, совпадающих со спайностью, сколах кристаллов, выращенных в 40% растворе ортофосфорной кислоты. Травление выявляет округлые области, оконтуренные скоплениями примесей (ямки травления) (фиг. 8), которые, по-видимому, концентрировались в углублениях между бугорками роста, как это имеет место у кристаллов кварца. Также по аналогии с кварцем можно ожидать, что эти скопления являются местами зарождения двойников.



Фиг. 7. Электронно-микроскопический снимок скола сфалерита. Ув. 24000, среда роста NH_4Cl —10%.



Фиг. 8. Электронно-микроскопический снимок скола сфалерита. Ув. 24000, среда роста H_3PO_4 —40%.



Фиг. 9. Электронно-микроскопический снимок скола сфалерита. Ув. 24000, среда роста КОН—35%.

Протравленные сколы кристаллов, выращенных в щелочах, выявляют своеобразную структуру. Весьма совершенная поверхность рассечена серией тонких линзовидных прослоев с диагонально слоистым внутренним строением (фиг. 9). Не исключено, что эти неоднородности строения, препятствуя тангенциальному развитию слоев роста на поверхностях граней, ведут к возникновению сферических поверхностей.

Приведенные электронно-микроскопические снимки зримо воспроизводят специфическую дефектность строения кристаллов сфалерита, полученных в различных средах, в общем виде уже замеченную другими способами исследования [2]. Они позволяют проследить причинную связь между условиями роста, тонким строением кристаллов и их морфологией.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР
Институт кристаллографии
АН СССР

Поступила 18.IX.1973.

ՍՎ. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ի. Պ. ԿՈՒՉՄԻՆԱ, Վ. Ա. ԿՈՒՉԵՑՈՎ, Ա. Ա. ՇՏԵՐԵՐԵՐԿ
ՑԻՆԿԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻ ԱՐՇԵՍՏԱԿԱՆ ԱՃԵՑՐԱԾ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՄՈՐՖՈԼՈԳԻԱԿԱՆ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ջերմաստիճանային անկման մեթոդով վերանստեցված ցինկի սուլֆիդների էքսպերիմենտալ ուսումնասիրությունների նպատակն է եղել պարզել

սֆալերիտի բյուրեղների ձևի կախումը լուծույթների կազմից, նրանց կոնցենտրացիայից ու ճնշումից: Ջերմաստիճանի՝ որպես բյուրեղների մորֆոլոգիայի որոշիչ ֆակտորի, բացառման նպատակով փորձերը դրվել են միատեսակ ջերմաստիճանային պայմաններում:

Ուսումնասիրությունների արդյունքները ցույց տվեցին, որ միջավայրի կազմի փոփոխությունը հանգեցնում է ցինկի սուլֆիդի բյուրեղների ձևի ու հատկությունների փոփոխություններին: Թթուներում, հիմքերում և աղերում առաջացած ցինկի սուլֆիդի բյուրեղներն ըստ մորֆոլոգիական առանձնահատկությունների միմյանցից տարբերվում են գունավորմամբ ու կրկնաբյուրեղների զարգացմամբ:

Էլեկտրոնա-միկրոսկոպիական ուսումնասիրությունները յուրահատուկ դեֆեկտներ են բացահայտել սֆալերիտի բյուրեղների կառուցվածքում և թույլ են տվել հետամտել բյուրեղների աճի, նուրբ կառուցվածքի ու մորֆոլոգիայի միջև եղած պայմանական կապերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кузнецов В. А., Лобачев А. Н. Гидротермальный метод выращивания кристаллов. Кристаллография, т. XVII, вып. 4, 1972.
2. Шалимова К. В., Андрушко А. Ф. Электронно- и рентгенографическое исследование структуры термообработки порошков сульфида кадмия. Кристаллография, т. VII, 1962.