

МИНЕРАЛОГИЯ

Св. С. Мкртчян и Р. Г. Мхитарян

Некоторые данные об искусственно выращенных кристаллах сфалерита

(Представлено академиком АН Армянской ССР И. Г. Магакьяном 11/V 1967)

Миграционная способность отдельных элементов в гидротермальном процессе зависит от физико-химических условий среды, определяющей формы переноса элементов и химические реакции, в результате которых образуются минералы. Поэтому большое значение при изучении гидротермальных процессов имеют опыты по растворимости, переносу и кристаллизации минералов в водных растворах, а также минералогическое и геохимическое изучение продуктов кристаллизации.

Синтезу сульфида цинка в литературе посвящено большое число работ, проведенных различными методами (сухая возгонка, перекристаллизация аморфного ZnS, синтез из растворов хлоридов и сульфидной серы). Одним из интересных методов является синтез ZnS методом переноса и кристаллизации в условиях температурного перепада. Этим методом И. П. Кузьминой была исследована растворимость ZnS и PbS в водных растворах хлористого аммония концентрации 1 и 7% в автоклавах с титановыми вкладышами при температурах 450 — 500° ($\Delta t = 50^\circ$).

В настоящей работе излагаются некоторые данные о формах, внутреннем строении, химическом составе и влиянии концентрации NH_4Cl и давления на форму кристаллов и содержание элементов-примесей в сфалеритах, выращенных указанным путем*.

На описании опытов мы останавливаться не будем, так как они уже детально описаны (1).

Для опытов по перекристаллизации в качестве исходного материала применялся ZnS, используемый для люминофоров, содержащий в ничтожных количествах свинец, медь, кадмий и железо (табл. 1).

В результате перекристаллизации были получены монокристаллы сфалерита в основном тетраэдрической формы (фиг. 1).

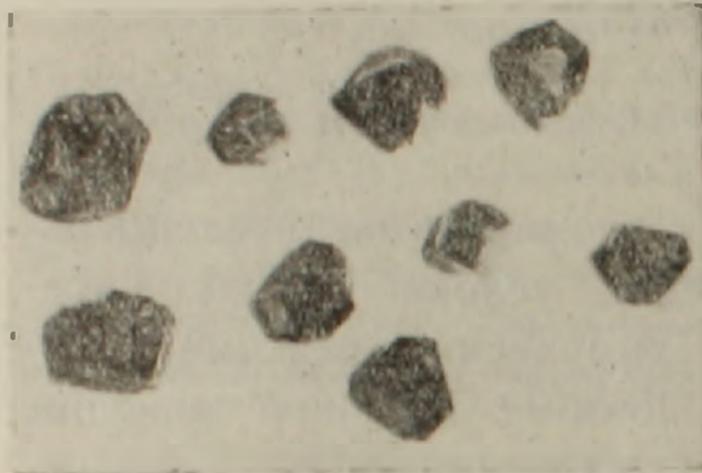
* Авторы пользуются случаем поблагодарить И. П. Кузьмину и коллектив Лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР за любезно представленную возможность в получении материала.

Таблица 1

Содержание элементов примесей в ZnS по данным количественного спектрального анализа

Pb	Cu	Cd	Fe	Mg
0,001	0,0001	0,02	0,0008	0,001

Некоторые формы, показанные на фигуре, довольно сложные и без гониометрических измерений не могут быть достаточно точно определены. В основном это сдвойникованные кристаллы. Размеры кристаллов варьируют от 0,5 до 3,5 м.м.



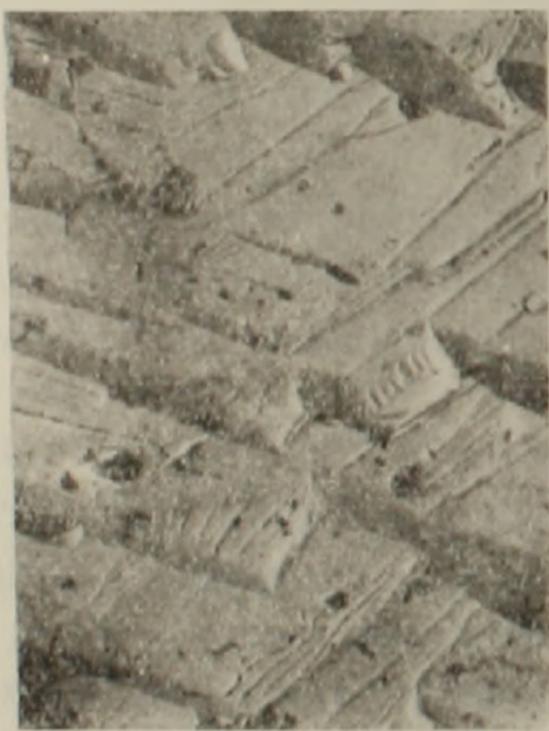
Фиг. 1. Монокристаллы сфалерита. Увеличено в шесть раз.

ский снимок, полученный со

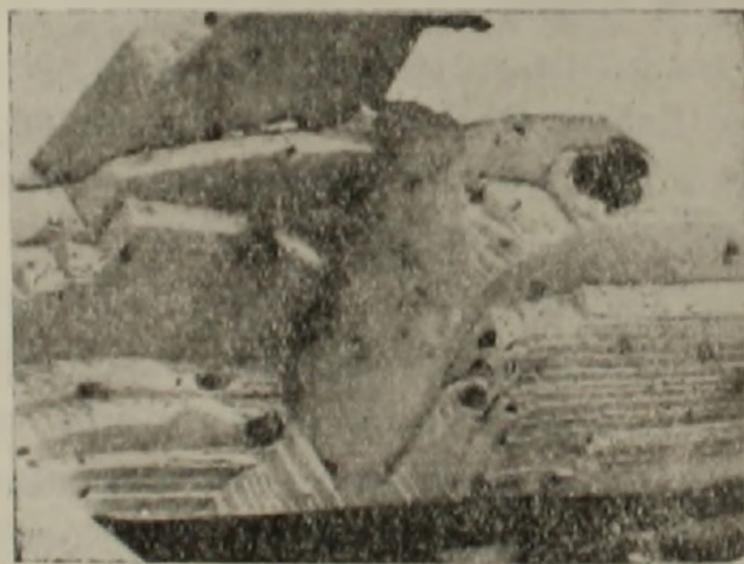
Поверхность граней кристаллов на первый взгляд гладкая, однако она имеет особенности строения, которые выявились в результате электронномикроскопического изучения, проводимого методом самооттененных угольных реплик, подробно описанным в работе Г. С. Грицаенко и др. (2)

Как видно из фиг. 2, поверхность граней кристаллов ступенчатая. На фиг. 3 приводится электронномикроскопический снимок, полученный со свежего скола кристалла ZnS.

Как выяснилось, на форму кристаллов большое влияние оказывают концентрация NH_4Cl в растворе и дав-



Фиг. 2. Электронномикроскопический снимок с поверхности сфалерита. Увеличение 3300.



Фиг. 3. Электронномикроскопический снимок с поверхности скола сфалерита. Увеличение 4500.

ление, выраженное в коэффициенте заполнения автоклава. Кристаллы тетраэдрической формы играют весьма подчиненную роль при 1-процентной концентрации NH_4Cl в растворе. С ростом концентрации NH_4Cl преобладающими становятся тетраэдрические формы. Наиболее сложные сдвойникованные кристаллы характерны при концентрации NH_4Cl —7%.

При кристаллизации ZnS немаловажную роль играет давление. С ростом давления увеличиваются размеры кристаллов и образуются хорошо ограненные индивиды. В то же время рост давления отрицательно сказывается на скорости кристаллизации ZnS: уменьшается перенос вещества и образование кристаллов идет очень медленно, тогда как при низких давлениях кристаллизация проходит быстро и осадка почти не остается, однако образующиеся кристаллы в основном плохо огранены и размеры их очень малы (табл. 2).

Таблица 2

Влияние давления и концентрации на размер и форму кристаллов

Концентрация NH_4Cl в раств.	Давление (f %)	Размеры кристаллов (мм)	Формы кристаллов	Скорость кристаллизации
1	70	0,3—0,4	Плохо ограненные кристаллы	Быстрая кристаллизация
7	75	0,5—2	Преобладают тетраэдрические формы	Кристаллизация шла не очень быстро
7	80	1—3,5	Комбинации различных форм, двойникованные кристаллы	Кристаллизация шла медленно

С ростом концентрации NH_4Cl в растворе растет и растворимость ZnS в присутствии H_2S . При насыщении исходного раствора H_2S при комнатной температуре в течение 50 минут весь ZnS переносится. На стенках автоклава и на крышке образуются очень хорошо ограненные кристаллы. Кроме скорости кристаллизации, в присутствии H_2S несколько меняются и содержания элементов-примесей (табл. 3).

Таблица 3

Влияние H_2S на содержание элементов-примесей

ZnS	Fe	Mg	Cu	Pb	Cd
Перекристаллизованный без H_2S	0,003	0,002	0,0003	0,002	0,03
Перекристаллизованный в присутствии H_2S	0,01	0,002	0,006	0,003	1

Повышение содержания Fe и Cu в перекристаллизованных ZnS имеет место, по-видимому, за счет материала вкладыша и уплотнительного кольца; в присутствии H_2S особенно растет содержание железа и кадмия.

В результате перекристаллизации ZnS в автоклавах получены сульфиды цинка различной окраски. Окраска сульфида цинка зависит, как известно, от присутствия элементов-примесей в нем. Были получены кристаллы от прозрачных до темно-бурых (черных). Известно, что железо является интенсивным красителем и естественно, что рост

его концентрации в сфалерите вызывает сильное потемнение последнего вплоть до черного цвета. Выяснилось, что на рост концентрации железа в растворе большое влияние оказывает давление. С ростом давления увеличивается концентрация Fe и образуются темные кристаллы сфалерита, тогда как при низком давлении образуются в основном светлые и бесцветные разности, в которых содержание железа незначительно (табл. 4).

Таблица 4

Влияние давления на содержание элементов-примесей

Элементы	Давление, %		Содержание элементов в реактиве, %
	70	80	
Fe	0,003	0,05	0,0008
Mg	0,002	0,003	0,001
Cu	0,0003	0,013	0,0001

Результаты рентгеновского исследования сфалерита приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния (d) и интенсивности линий (I) сфалерита*

I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$
1	4,61		4	1,348	
6	3,40	3,09	7	1,238	
10	3,10		4	1,215	1,102
2	2,95		3	1,207	
5	2,688		4	1,147	1,039
6	2,094	1,898	9ш	1,102	
10	1,902		3	1,053	
5	1,792	1,625	8ш	1,039	
10	1,624		6ш	1,007	
3	1,557				
2	1,365	1,231			

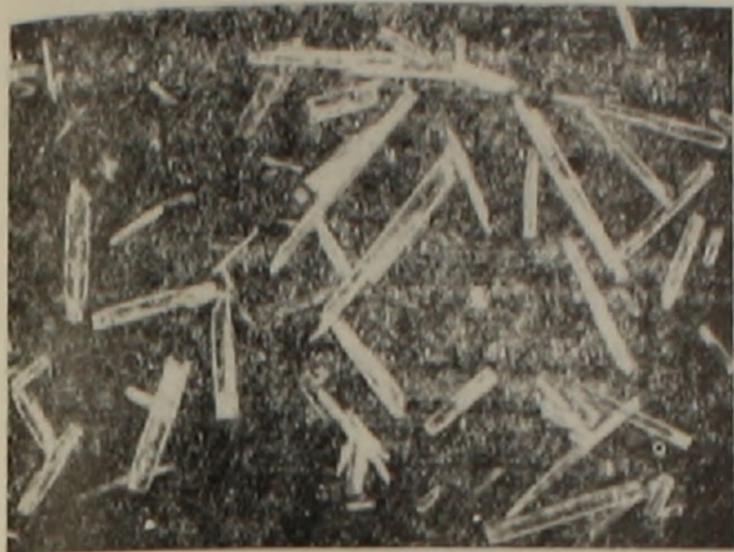
$$a_0 = 5,389 \pm 0,002$$

* Анализы выполнены в рентгеновской лаборатории ИГН АН АрмССР Э. Х. Хуршудян.

Как видно из таблицы, устанавливается полная идентичность выращенных сфалеритов с природным.

Однако наряду с кристаллами ZnS встречаются и игольчатые кристаллы (фиг. 4). Максимальные размеры этих кристаллов не превышают 3—4 мм в длину. На фиг. 5 отображено строение поверх-

ности игольчатых кристаллов. Неоднородное строение поверхности и вытянутость включений в определенном направлении совпадают с направлением иголок. Результаты рентгеновского анализа игольчатых кристаллов приводятся в табл. 6. Фаза не диагностирована.



Фиг. 4. Игольчатые кристаллы. Увеличено в пять раз.



Фиг. 5. Электронномикроскопический снимок с поверхности игольчатого кристалла. Увеличение 7500.

Таблица 6

Межплоскостные расстояния (d) и интенсивности линий (I) игольчатых кристаллов

I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$
2	5,62	5,10	6	1,616	1,465
1	4,79	4,34	8	1,552	1,406
3	(4,35)	3,94	5	1,504	1,363
10	3,96	3,59	4	1,468	1,331
6	3,51	3,18	2	(1,418)	1,285
6	3,25	2,94	8	1,402	1,271
2	(3,12)	2,83	3	1,378	1,249
5	2,83	2,56	4	1,345	1,219
3	2,54	2,30	2	1,305	1,183
6	2,506	2,271	8	1,278	1,167
2	2,410	2,185	2 III	(1,260)	1,142
3	2,373	2,151	5	1,226	1,111
10	2,284	2,070	3	1,195	1,083
2	2,190	1,980	2	1,184	1,073
7	2,115	1,917	6	1,172	1,063
6	2,040	1,849	7	1,144	1,037
5	1,991	1,804	4	1,133	1,026
6	1,869	1,695	4	1,110	1,006
6	1,783	1,615	2	1,104	1,001
5	1,738	1,575	3 о. III	1,090	0,988
3	(1,707)	1,547	2 Ш	1,069	0,969
7	1,688	1,530	4 Ш	1,041	0,943
			4 III	1,026	0,930

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Որոշ տվյալներ սֆալերիտի արհեստականորեն անեցված
բյուրեղների մասին

Հողվածում համառոտ կերպով շարադրվում են որոշ տվյալներ սֆալերիտի բյուրեղների ձևի ներքին կառուցվածքի, քիմիական բաղադրության, ինչպես նաև բյուրեղների ձևի ու ցինկի սուլֆիդի մեջ տարրեր խառնուրդների պարունակության վրա ամսնիումի քլորիդի կոնցենտրացիայի ու ճնշման ազդեցության մասին: Վերաբյուրեղացման միջոցով ստացված սֆալերիտը հիմնականում ներկայացված է տետրաէդրիկ բյուրեղներով: Բյուրեղների ձևի վրա մեծ ազդեցություն են գործում NH_4Cl կոնցենտրացիան և ճնշումը: NH_4Cl կոնցենտրացիայի աճի հետևանքով բյուրեղների ձևը բարդանում է: Ճնշման բարձրացման հետևանքով աճում են բյուրեղների շափերը և գոյանում են լավ նիստավորված ձևեր: Ցինկի սուլֆիդում տարր-խառնուրդների քանակը որոշում է նոր առաջացած բյուրեղների գույնը, որը տատանվում է անգույնից մինչև մուգ գույն (սև): Սֆալերիտի սովորական բյուրեղների հետ միասին հանդիպում են նաև ասիդնաձև բյուրեղներ, որոնց բնույթը դեռ պարզ չէ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ И. П. Кузьмина, „Геология рудных месторождений“, № 1, 1961. ² Г. С. Грицаенко и др., Электронная микроскопия минералов, М., 1961.