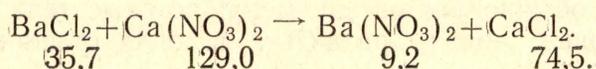


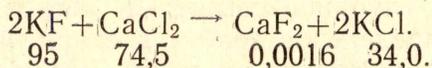
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ДВУХСЛОЙНОГО РАСТВОРА: ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ — ВОДНЫЙ СОЛЕВОЙ РАСТВОР

А. М. КУЗЬМИН

Одним из очень важных вопросов в минералогии и геологии рудных месторождений являются вопросы о состоянии минерализованных растворов и какие условия необходимы для их пересыщения с тем, чтобы обеспечить формирование минеральных ассоциаций и последовательность их образований. К известным факторам мне хотелось бы добавить еще один, который напрашивается как следствие, вытекающее из экспериментов кристаллизации из двухслойных растворов. Подобный процесс относится к процессам «высаливания», при котором из растворов любой степени насыщения одной соли путем прибавления раствора другой может иметь место образование зародышей и последующий рост кристаллов благодаря получению новых соединений с меньшей степенью растворимости. Так, из насыщенного раствора хлористого бария при прибавлении раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ выпадает (высаливается) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в осадке*

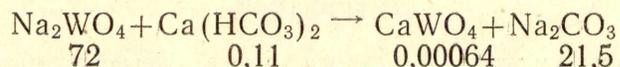


Также ведут себя в растворах, например, KF и CaCl_2 , способствующие образованию осадка CaF_2 ,



В приведенных примерах большая часть $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и CaF_2 , образуя твердую фазу, выпадут в осадке.

Надо полагать, подобного типа процессы высаливания с образованием минеральных ассоциаций в природных условиях имеют широкое распространение. Например, из растворов вольфрамата натрия соединения вольфрамата кальция



или вольфрамата железа и марганца высаливаются в форме шеелита или в форме вольфрамита $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, но в геологической литературе эти процессы не нашли должного отражения. В химической практике процессы высаливания хорошо известны. К данному виду реакций относят и процесс высаливания солей из растворов в присутствии спирта. Этот последний процесс в форме двухслойного раствора спирт—водный

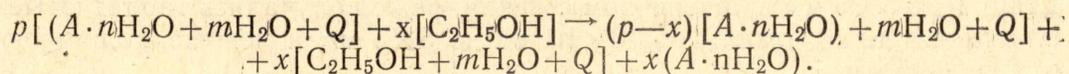
* Цифры под «солями» — растворимость в граммах в 100 куб. см воды.

раствор был использован для получения кристаллов ряда солей, растворимых в воде.

Г. Н. Ходаевич и А. М. Кузьмин разработали метод высаливания солей из водных растворов с образованием кристаллов в условиях взаимной диффузии из двухслойных растворов, как сказано выше, а также из двухслойных растворов этиловый спирт — водный насыщенный (и ненасыщенный) раствор соответствующих солей [7].

Сущность данного метода состоит в том, что к водному насыщенному веществом ($A \cdot nH_2O$) раствору состава* $p(A \cdot nH_2O) + mH_2O + Q$, содержащим p молекул, прибавляется безводный этиловый спирт. Последний, как известно, хорошо и в любых количествах смешивается с водой и почти не растворяет солей, с которыми проводились эксперименты кристаллизации из двухслойных растворов.

Реакцию взаимодействия спирт — насыщенный водный раствор можно представить в следующем виде:



Из приведенного уравнения следует, что отнятие спиртом $x(A \cdot nH_2O)$ растворителя приводит к тому, что какая-то часть раствора оказывается пересыщенной и эта часть благоприятствует возникновению зародышей и росту кристаллов за счет высаливаемого вещества $x(A \cdot nH_2O)$.

Для получения кристаллов соответствующих солей из насыщенных водных растворов в присутствии спирта поступают следующим образом. Насыщенный водный раствор соли наливают в мерный цилиндр в 25—35 мм в диаметре на $\frac{2}{3}$, а затем весьма осторожно (в наклонном положении цилиндра) на $\frac{1}{3}$ сверху добавляется спирт. Между водным раствором и столбом спирта устанавливается первоначально резкая граница раздела. На уровне пограничного слоя или чуть ниже подвешивается решетка для прикрепления зародышей. Без решетки зародыши прикрепляются к стенке цилиндра в пределах раздела пограничного слоя, а по мере роста вследствие недостаточной прочности прикрепления и собственной тяжести кристаллы отрываются и падают на дно цилиндра. Применение подвешенной решетки обеспечивает возможность получения большого числа кристаллов до 200 мм длины.

Сущность процесса кристаллизации из двухслойного раствора заключается в том, что взаимная диффузия спирта в водный раствор и водного раствора в слой спирта началась незамедлительно, как только цилиндр с раствором был оставлен в покое. Цилиндр закрывался по мере возможности «наглухо» с тем, чтобы понизить испарение спирта и избежать необходимости добавления его в ходе эксперимента.

Начавшаяся взаимная диффузия прежде всего сказывается в том, что первоначально резко выраженная граница спирт — водный раствор расширяется, а затем становится расплывчатой и незаметной. На стенках цилиндра, особенно на уровне пограничного слоя, появляются кристаллы соли. Зародыши кристаллов также появляются и на подвешенной решетке. Далее диффузия охотно идет вдоль оси кристалла, обеспечивая его рост в длину.

Экспериментальные исследования роста кристаллов автором проводились главным образом с солями галоидов натрия и калия (KCl, KBr, NaCl), эпсомитом ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), сульфатами калия и натрия и других солей. Г. Н. Ходаевичем из двухслойных растворов спирт — водный раствор, кроме того, были получены кристаллы карбонатов, фосфатов ($Pb(NO_3)_2$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, квасцов и других соединений). Кристаллы экс-

* $n=0, 1, 2, 3, \dots$ количество кристаллизационной воды; m — количество растворителя, необходимое для растворения молекулы вещества; Q — теплота растворения [6].

перимента получились как в пределах столба насыщенного водного раствора, так и в пределах столба спирта. Лучшие и наиболее годные для исследования кристаллы получались в водной части раствора. В пределах столба спирта кристаллы получались обычно мелкие и очень тонкие; по форме среди них были кубические, призматические, тонкошестоватые скелетные и волосовидные. Кристаллы сульфата магния тонковолокнистые до 2—3 см длины и в 0,01—0,005 мм толщины. В их составе кристаллизационная вода — $7\text{H}_2\text{O}$ заменялась, как установил Г. Н. Ходалевич, на спирт, и подобные кристаллы сульфата магния становились алкоголями.

Особое внимание было уделено изучению галоидов и главным образом морфологии кристаллов KCl , KBr и NaCl .

Кубические кристаллы этих солей относительно крупных размеров в 1—7 мм получались редко, чаще в 0,5 мм и меньше. Кроме того, для галоидов были получены кристаллы призматические, размером до 50 мм в длину и до 5×5 мм в поперечном сечении: реже получались таблитчатые, пластинчатые кристаллы от 10×10 мм до 5×5 мм и меньше, толщиной от 2 до 0,05 мм.

На изометричных кристаллах, кроме типичных для галоидов натрия и калия кубических форм $\{100\}$, иногда появлялись узкие грани пирамидального куба $\{210\}$. На призматических кристаллах, вытянутых в направлении $[100]$, граней других индексов, кроме кубических, не зарегистрировано. Углы между $(100):(010):(001)$ хорошо выраженными гладкими гранями кристаллов в 0,5—1,0 мм равны 90° . Рентгеновский анализ методом вращения также показал, что изученные кристаллы относятся к кубической сингонии, а величина геометрической константы для NaCl $\alpha_0 = 5,6284 \pm 0,0002$ и для KCl $\alpha_0 = 6,290 \pm 0,004$ отвечают табличным данным [4]. В поляризованном свете оптически изотропны.

Кристаллы $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, как правило, кристаллизовались исключительно в форме призм, вытянутых по оси $[001]$. При толщине от 2 до 0,5 мм они достигали 150—200 мм длины. На самих кристаллах дигирной сингонии преимущественно развиты грани $\{110\}$, а на концах— $\{111\}$ и изредка $\{1, 1, 1\}$. Их алкоголятные формы также принадлежат к кристаллам ромбической сингонии.

При изучении морфологии кристаллов галоидов калия и натрия особое внимание было уделено строению поверхности их граней.

При гониометрическом исследовании некоторые кристаллы галоидов показали большой (до двух градусов) разброс сигналов от граней $\{100\}$, поверхность которых оказалась геометрически сложной, состоящей из различной величины блоков. Последние имеют пластинчатый характер роста и многоугольные очертания (рис. 1). Одни блоки по отношению к своим соседям расположены чуть выше, другие чуть ниже. К тому же поверхность этих блоков наклонены друг к другу под очень малым углом. Общее представление о строении поверхности кристаллов при увеличении до 120—160X дается на рис. 1, представляющем копию фотографии. На рис. 1, а изображено строение торцевой части кристалла $[100]$ призматического облика. Блоки данной грани по своим очертаниям в общем квадратные. Черной тушью подняты границы между блоками. Ширина граничных линий соответствует ширине промежутков между блоками, не занятых кристаллами, но выполненных маточным раствором.

На рис. 1, б представлено блоковое строение поверхности одной из призматических граней галоидов. Сами блоки имеют тенденцию вытягиваться в направление $[100]$. В том же направлении вытягиваются и незанятые пустые промежутки между блоками роста, которые залиты черной тушью. Но и черные линии при больших увеличениях выглядят узкими промежутками (щелями, каналами), отделяющими один блок от другого.

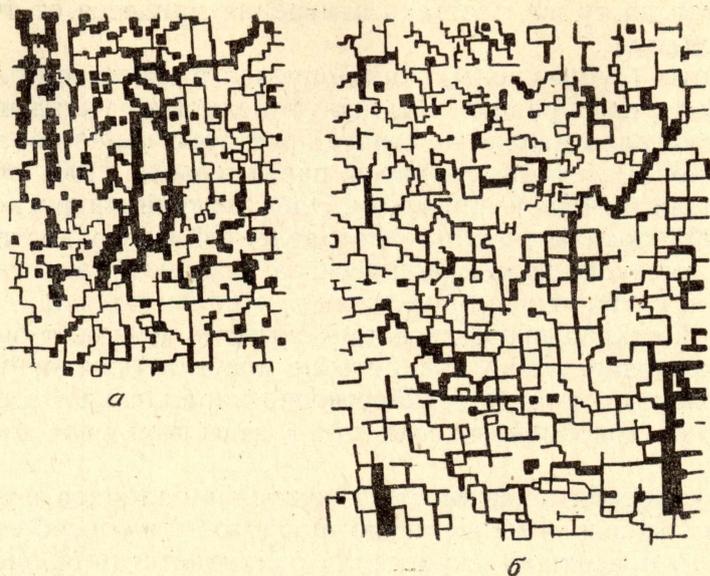


Рис. 1. Блочное строение кристаллов галоида натрия (калия): а) блочное строение торцевой части кристалла (100); б) блочное строение одной из призматических граней того же кристалла. Черные линии-границы блоков, щели, пустоты, не занятые кристаллами солей

Из деталей следует указать две нижеследующие особенности. Первая поверхность блоков под микроскопом с применением дополнительно скользящего по исследованной плоскости луча света оказывается сама сложенной несколько разориентированными кристаллитами в основном квадратного очертания. Вторая деталь — на рис. 2, а изображен участок призматической грани с четко выраженным зональным строением и расположенным параллельно плоскости зоны роста пустотками — порами, выполненными пузырьками маточного раствора. На рис. 2, б показана часть поверхности кристалла, которая состоит из блоков разделенных промежутками, выполненными маточным раствором. Под микроскопом, опуская и поднимая тубус, можно видеть, что каналы, щели, промежутки между блоками продолжают на глубину, ветвятся, выклиниваются, но на том или другом уровне в кристалле появляются вновь слепые хода, трубки и объемные пустоты. Если рис. 2, б иллюстрирует картину поверхности кристалла, то на рис. 2, в изображено соотношение блоков и промежутков между ними на глубине примерно 0,03 мм.

Размеры различных под микроскопом кристаллитов при увеличении в 300—600X колеблются в широких пределах, а именно: от $0,06 \times 0,06$ до $0,005 \times 0,005$ мм и меньших величин. Подобных кристаллитов, если их уложить плотно, на 1 мм^2 придется от 275 до 50000 единиц. Учитывая, с одной стороны, неплотную укладку, с другой — неодинаковые по величине блоки кристаллитов, разделенных промежутками, действительное чис-

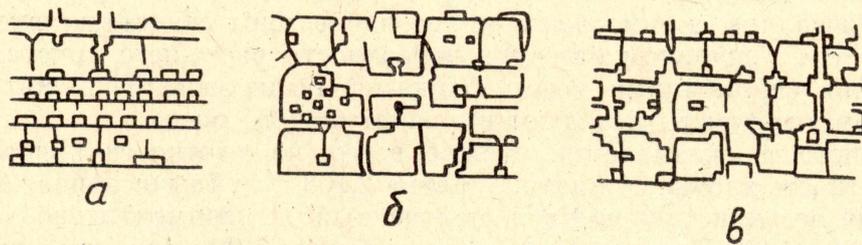


Рис. 2. Детали строения поверхности (100) кристаллов: а) зонарное распределение маточного раствора (черное); б) пустоты, свищи, щели, каналы, занятые в поверхностной части кристаллов раствором; в) те же пустоты, щели, каналы и свищи на глубине 0,03—0,08 мм от поверхности кристалла

до кристаллитов на ту же площадь измерения придется от 100—150 до 12—20 тысяч единиц.

Кристаллиты (субмикроны), как допускал в свое время А. В. Шубников [5], имеют, как правило, различную величину, укладываются они в постройке кристалла далеко не строго пространственно параллельно, а потому поверхности всех кристаллитов, параллельные $\{100\}$, образующих кристалл, не лежат в одной плоскости. Электронный микроскоп с увеличением до 6000X показал, что на протравленной поверхности каменной соли имеются выступы, поднимающиеся на различные высоты, а между ними различной глубины впадины, щели и каналы. Отсюда, естественно, следующий слой откладывающихся кристаллитов не может быть идеально ровным; слагающие его кристаллиты не могут быть относительно друг друга расположены строго пространственно параллельно, а поэтому отраженный луч от подобной поверхности в известной мере будет рассеянным.

Изучение строения поверхности кристаллов галоидов позволяет понять другую их особенность, а именно: пористость и способ ее возникновения. Так, если поверхность кристалла оказывается микронеровной, то отложение нового слоя кристаллитов приводит к захлопыванию части маточного раствора, выполняющего промежутки между кристаллами, и последующему формированию отрицательных кристаллов и соответствующих им пор. Поры в изучаемых кристаллах бывают одиночными, но главная масса их размещается закономерной и параллельно граням $\{100\}$ в несколько рядов (рис. 2, а), которые в целом обуславливают появление зонарности в кристаллах. Размеры пор колеблются в широких пределах от 0,008 до 0,001 мм и меньше в поперечном сечении; от 0,001—0,004 до 0,008—0,02 мм и до 0,5 мм в длину. Кроме того, имеются поры более крупных размеров в 1—3 мм и более в длину. Нередки случаи нахождения в кристаллах «свилей» — очень плоских «пузырей», повторяющих в общем форму промежутков — «пустот» — между блоками, не выполненными кристаллитами (рис. 2, б). Поры в свежеполученных кристаллах выполнены маточным раствором, который с течением времени испаряется. Испарение жидких включений из кристаллов NaCl, KCl, KBr, в квасцах происходит с различной скоростью. По крайней мере в кристаллах указанных солей через 2—3 года большинство пор были свободны от жидких включений [3].

В зонарно построенных кристаллах число зон колеблется в широких пределах. Так, в призматических кристаллах NaCl и KCl толщиной до 2,5—3,5 мм максимальное число зон было зарегистрировано от 24 до 31. В других образцах число зон опускалось до 10—5. В очень редких случаях зонарность, подчеркнутая наличием пор, отсутствовала. Четкость границ зон определялась характером самих пор: чем мельче были поры, тем теснее они располагались одна к другой, тем резче выступали сами границы зон. Чем больше по размерам поры, тем дальше они располагаются одна от другой, тем больше промежутки между самими порами. Зональное распределение пор свидетельствует о прерывистости роста кристаллов, а само наличие пор вдоль зоны свидетельствует, что границы зон в прошлом отвечали поверхности растущего кристалла, а углубления (промежутки между блоками) были выполнены маточным раствором, перекрытым следующим слоем (зоной) роста.

Пористость сказывается, прежде всего, на плотности кристаллов. Так, плотность хлористого натрия равна 2,168 г/см³ (вычисленная 2,165); объемный вес кристаллов NaCl, полученный экспериментально, снижается до 2,0—1,89. Для хлористого калия вместо 1,99 (для сильвина) равен 1,9—1,8. Объемный вес бромистого калия 2,5 вместо 2,75 г/см³. Полученные кристаллы прозрачны, обладают стекляннм блеском. По истечении некоторого времени вследствие испарения растворителя маточ-

ного раствора пор прозрачные кристаллы «мутнеют» и становятся непрозрачными; с потерей жидких включений растет интенсивность перламутрового блеска самих кристаллов.

Экспериментальные исследования по получению кристаллов из двухслойных растворов спирт — водный раствор позволяют сделать ряд выводов, имеющих теоретическое и практическое значение.

1. Из наблюдения роста кристаллов галоидов натрия, калия следует: а) кристаллы растут путем отложения на их поверхности слой за слоем кристаллитов; б) кристаллиты различной величины относительно своих соседей укладываются не строго пространственно параллельно друг другу, а между отдельными кристаллитами и блоками кристаллитов имеются различной величины и формы поры, щели, каналы и свибли, выполненные на стадии роста маточным раствором и перекрытые следующим слоем кристаллитов. Одним словом, общая поверхность кристаллов не является идеально ровной; в) травление спайных поверхностей галита, сильвина, кальцита и других кристаллов со всей очевидностью позволяют говорить, что исследуемые кристаллы построены из соответствующих кристаллитов, хорошо различимых при увеличениях в 300—600X.

2. Испарение растворителя из захваченных кристаллами маточных растворов свидетельствует о том, что поры, как правило, не являются достаточно хорошо изолированными друг от друга [1]. В кристаллах, кроме пор с включением маточного раствора, встречаются поры, выполненные газовыми продуктами, которые не связаны во времени с формированием самого кристалла и по отношению к нему являются эпигенетическими образованиями. Так, в спайных кусках каменной соли нередко можно наблюдать в плоскости трещин чаще по спайности {110} наличие кубических и параллелепедальных пор, ребра которых параллельны ребрам куба. В некоторых из них сохранились включения жидкости, имеются отложения красного порошка и пленок гематита и гидрата окиси железа; большинство пор свободны от каких-либо включений. Экспериментальные исследования показывают, что в слои, параллельные {100}, можно внедрить жидкость, если на спайную поверхность каменной соли положить влажную фильтровальную бумагу. При этом оказывается, что на некоторой глубине от поверхности кристалла в плоскости, параллельной грани куба, выявляются поры, выполненные жидкостью, которая до эксперимента в них полностью отсутствовала. Эти последние данные заставляют осторожно подходить к выводам декрепитации, которые обычно основываются на допущении, что поры с газовойдами включениями «наглухо» (герметически) изолированы друг от друга и от поверхности кристалла [1] и что газовойдные включения сохранились такими, какими они были в момент захлопывания слоев кристаллитов растущего кристалла.

3. Процесс высаливания того или иного вещества из раствора вообще не отрицался, но в практике для объяснения формирования минеральных ассоциаций и в геохимии не использовался. Из экспериментов следует, что для получения кристаллов из двухслойных растворов необходимо иметь водный раствор насыщенным. Для выпадения осадка из ненасыщенного раствора в присутствии спирта последнего требуется больше, чем в случае насыщенного раствора. В этом случае высаливание будет развиваться в два этапа. Сначала при диффузии придется связать свободную воду, а затем отнять воду-растворитель mH_2O , чтобы тем самым способствовать осаждению растворимого вещества ($A \cdot nH_2O$).

В природных условиях нет «спирта», но имеются среды, способные «отнять» растворитель и перевести недосыщенный раствор в пересыщенное состояние и тем самым способствовать осаждению растворимого.

Например, в качестве такой среды могут быть глинистые сланцы, глины, пористые песчаники и тонкораздробленные породы (зоны дробления), которые в известной мере могут быть более проницаемыми для растворителя и непроницаемыми или слабо проницаемыми для растворимого. То есть в данном случае имеет место осмотический процесс, в котором вместо перепонки оказываются среды с чрезвычайно тонкой пористостью, благоприятствующей диффузии растворителя и трудно проницаемой для молекулы $[(A \cdot nH_2O) + mH_2O + Q]$. С диффузией растворителя (H_2O) в оставшемся растворе повышается концентрация растворимого и создаются благоприятные условия для осаждения и формирования жильных, рудных и прочих минералов.

4. Стенки трещин, ограничивающие полость, в пределах которой движутся гидротермальные растворы, в известной степени могут оказаться доступными для диффузии растворителя. Оставшаяся в полости часть раствора становится более концентрированной и пересыщенной тем или иным компонентом или компонентами, способными отложиться в полости трещин.

Нередко приходится читать, что движущиеся в полости трещин гидротермальные растворы выщелачивают часть вещества из вмещающих пород. Едва ли подобное допущение отвечает действительности, ибо движущиеся растворы находятся под давлением сил, заставляющих их двигаться в сторону дневной поверхности, из сил тяжести самих растворов и из сил, заставляющих растворы частью диффундировать во вмещающие породы. То есть будет иметь место не выщелачивание тех или иных компонентов из вмещающих пород, а вымывание вещества растворов в массу таковых пород.

Итак, экспериментальные исследования кристаллизации солей из двухслойных растворов позволяют понять рост кристаллов и ряд их особенностей как следствие формирования самих кристаллов путем отложения и последовательного наслаения кристаллитов (субмикронных, А. В. Шубников), а исследование кристаллизации солей из водных растворов позволяет объяснить механизм образования солей-минералов из насыщенных и ненасыщенных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Костылева. Некоторые методы изучения рудоносности кварца. «Наука», 1964.
2. А. М. Кузьмин. Природа несовершенства кристаллов. I. Сингенетические несовершенства кристаллов. Изв. ТПИ, т. 165, 1969.
3. А. М. Кузьмин. Природа несовершенства кристаллов. Юбилейный сборник, посвященный 50-летию Сов. власти. Геология и география. Изд. Томск, гос. ун-та, 1968.
4. В. И. Михеева. Рентгенометрический определитель минералов. Г. Н.-Т, изд., М., 1957.
5. А. В. Шубников. Как растут кристаллы. М., Изд. АН СССР, 1935.
6. А. М. Кузьмин. Явление концентрационных потоков при кристаллизации. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1958, № 6.
7. А. М. Кузьмин. Образование мозаичных кристаллов при высаливании на границе двухслойных растворов. Физико-химич. динам. процессов магматизма и рудообразования. Изд. «Наука». Новосибирск, 1971.