

И. Г. ГАНЕЕВ

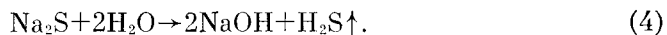
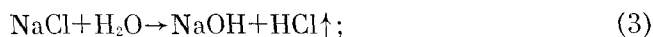
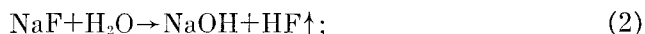
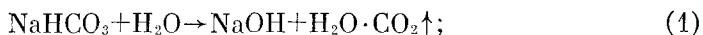
НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 6 V 1975)

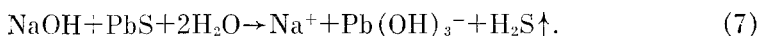
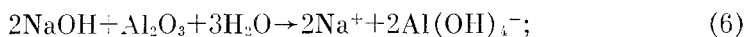
Одним из источников информации для разработки теории генезиса минералов служат опыты по выращиванию кристаллов гидротермальным методом, особенностью которого является наличие температурного перепада. Предполагается, что рост кристаллов происходит в результате образования в верхней камере пересыщенного раствора (¹, ²). Однако опыты по синтезу кварца, корунда и других минералов показали, что формирование пересыщенного раствора есть необходимое, но не достаточное условие (³).

Объектом наших исследований явились водные растворы электролитов по результатам изучения состава газовой-жидкой включений, наиболее характерные для природных растворов и наиболее часто применяемые при гидротермальном выращивании кристаллов. Техника и методика исследований описаны ранее (⁴, ⁵). Результаты свидетельствуют, что при наличии температурного перепада (градиента) водные растворы изученных электролитов испытывают пространственную дифференциацию с образованием в верхней камере автоклава кислых, а в нижней — щелочных растворов (табл. 1). Механизм формирования подобной дифференциации заключается в гидролизе солей в нижней более горячей зоне с образованием менее плотного, чем водный раствор подвижного продукта, обогащенного CO_2 , HCl , H_2S , HF и накапливающегося в верхней камере автоклава. Необходимо обратить внимание, что значительное накопление кислотных компонентов происходит на фоне интенсивного конвективного движения гидротермального раствора. Наблюдается прямая зависимость степени контрастности состава растворов в зонах от величины температуры в нижней зоне и температурного перепада. В изученных условиях глубокому гидролизу подвергаются даже такие негидролизующиеся или слабо гидролизующиеся в изотермических условиях соли, как NaF , NaCl , CaCO_3 в результате смещения равновесия из-за постоянного вывода подвижного продукта гидролиза за пределы протекания реакций (⁶).

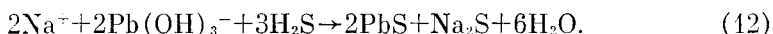
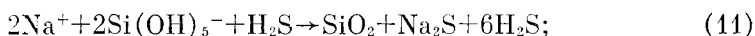
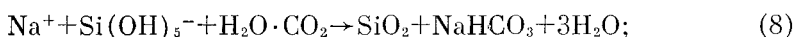
Обнаруженное явление положено в основу анализа химических реакций при выращивании кристаллов из гидротермальных растворов методом температурного перепада. В соответствии с предлагаемой моделью механизм протекающих в автоклаве процессов представляется как гидролиз солей в нижней его зоне с образованием щелочи и кислотного компонента, мигрирующего в верхнюю камеру:



Щелочной раствор в нижней зоне вступает во взаимодействие с шихтой с образованием насыщенного раствора:

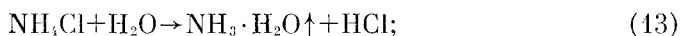


Подобный раствор конвекционными потоками переносится в верхнюю камеру автоклава, где комплексы подвергаются кислотному гидролизу с образованием соответствующего кристалла, соли и воды:

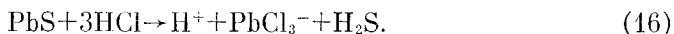


Таким образом, из предложенной модели следует, что рост осуществляется не просто в результате пересыщения в верхней камере, а в результате кислотного гидролиза мигрирующих форм вещества, взаимодействия с поверхностью затравок и отложения. Исключение составляют процессы роста из водных растворов негидролизующихся электролитов (NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), из которых рост, вероятно, происходит в результате значительного пересыщения в верхней камере автоклава.

Кристаллизация из водных растворов солей аммония осуществляется в результате щелочного гидролиза, так как при гидролизе указанных солей в нижней камере формируются кислые, а в верхней щелочные растворы:



Наши опыты подтвердили, что миграция и накопление аммония в верхней камере приводит к образованию здесь щелочных растворов. В нижней камере имеют место реакции растворения шихты в соответствии с уравнениями



Насыщенный раствор конвекционными потоками переносится в верхнюю камеру, где комплексы подвергаются щелочному гидролизу с образованием соответствующих кристаллов, соли и воды:



Таким образом, в рамках описанной модели предлагается объяснение химических аспектов процесса растворения шихты, форм миграции растворенного вещества и механизма кристаллизации. Экспериментально установленная прямая зависимость кинетики кристаллизации кварца и корунда в растворах NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 от величины температуры в зоне растворения и температурного перепада подтверждают ее правомерность^(2, 3).

Представляется, что описанная модель может реализоваться и в природных процессах при образовании хрусталеносных пегматитов и жильных рудных тел.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья
Москва

Поступило
25 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Багли, Рост кристаллов, М., ИЛ, 1954. ² В. А. Кузнецов, А. Н. Лобачев, Журн. кристаллография, т. 17, № 4 (1972). ³ В. Н. Румянцев, И. Г. Ганеев, И. С. Рез, Сб.: Рост кристаллов М., «Наука», 1972. ⁴ И. Г. Ганеев, Геохимия, № 6 (1968).
⁵ В. Н. Румянцев, И. Г. Ганеев, М. А. Менковский, Неорганические материалы, т. 8, № 5 (1972). ⁶ I. G. Ganeev, Collected Abstracts, Intern. Mineral. Association, X Meeting, W. Berlin, 1974. ⁷ И. Г. Ганеев, ДАН, т. 214, № 5 (1974).