

В. Л. ТАУСОН
Л. В. ЧЕРНЫШЕВ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ
И ГЕОХИМИИ
СУЛЬФИДА ЦИНКА**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. АКАДЕМИКА А. П. ВИНОГРАДОВА

550.4 + 553.44

В. Л. ТАУСОН, Л. В. ЧЕРНЫШЕВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ
И ГЕОХИМИИ
СУЛЬФИДА ЦИНКА

4002

Ответственный редактор
канд. геол.-мин. наук А. И. Альмухамедов



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1981



Таусон В. Л., Чернышев Л. В.

Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка.— Новосибирск: Наука, 1981.

В монографии рассматриваются вопросы полиморфизма сульфида цинка в связи с изоморфизмом и физико-химическими условиями образования кристаллов, приводятся новые данные о фазовых отношениях в системе, компонентами которой являются сульфиды цинка, кадмия, ртути, марганца и железа, описываются условия гидротермальной кристаллизации изоморфных смесей этой системы и структурные особенности смешанных кристаллов. Освещаются методические аспекты исследований твердых растворов.

Книга предназначена для минералогов, геохимиков и специалистов по химии и технологии неорганических материалов.

Ил. 36. Табл. 38. Библиогр. 335.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические модификации сульфида цинка — сфалерит (ЗС) и вюртцит (2Н) — имеют сравнительно простые структуры, построенные по принципу кубической и гексагональной плотнейшей упаковки. Но полиморфизм ZnS не ограничивается этими простейшими структурами: имеется большое число сложных форм, отличающихся друг от друга величиной и характером последовательности плотноупакованных слоев в гексагональной и тригональной элементарных ячейках в направлении оси c . Эти структурные формы получили специальное название «политипы».

Разница в энергиях гексагональной и кубической упаковок невелика, она вообще была бы равна нулю, если бы учитывалась только энергия взаимодействия между соседними слоями. Поэтому политипные модификации имеют очень близкие внутренние энергии и их свободные энергии тоже близки. На этом основании многие авторы высказывали предположение о термодинамической стабильности сложных политипов в области, промежуточной между полями устойчивости сфалеритовой и вюртцитовой модификаций.

Геохимический интерес к структурным превращениям в сульфиде цинка определяется тем, что вюртцит, традиционно считающийся высокотемпературной полиморфной модификацией ZnS , а также некоторые другие ромбоэдрические и гексагональные политипы встречаются в природе, причем кристаллизовались они, несомненно, при относительно низких температурах, а в некоторых случаях даже в нормальных или очень близких к ним условиях.

Существуют различные мнения, выдвигающие в качестве причин формирования этих фаз либо метастабильную кристаллизацию, либо стабилизирующее действие элементов-примесей, либо влияние активности серы на фазовые отношения, вызванное нестехиометричностью сульфида цинка. Такие разночтения возможны потому, что (несмотря на почти вековую историю получения кристаллов ZnS и его твердых растворов и еще более длительную историю исследования природных минералов ZnS) имеется много неясного в вопросе о факторах, управляющих кристаллизацией той или иной структурной модификации даже для простейшего случая структур с чисто кубической

и чисто гексагональной укладкой слоев. Выявление подобных факторов — задача прежде всего кристаллохимическая. В настоящей работе она решается методами экспериментальной кристаллохимии — путем постановки опытов, в которых прослеживаются изменения кристаллической структуры в различных физико-химических условиях. Большое внимание уделяется геохимически важным сульфидным системам, в которых ZnS выступает в качестве одного из компонентов: ZnS—MnS, ZnS—CdS, ZnS—HgS и др. До сих пор эти системы исследовались в условиях, отличных от тех, которые могли быть в природе при кристаллизации соответствующих минералов и разновидностей. Мы изучили их в геологически реальном температурном интервале, уделяя основное внимание вопросам о типах диаграмм состояния и границах устойчивости твердых растворов различной структуры.

Расшифровка природы связи политипии с примесями важна не только для понимания и объяснения структурных особенностей ZnS, но и для теории политипии в целом. Этот вопрос рассматривается на примере влияния на структуру ZnS главных примесей природного сульфида цинка (Mn, Cd, Fe).

Переход от фазовых равновесий к изучению минералов осуществляется с учетом возможных твердофазных изменений их кристаллической структуры в течение геологического времени.

В предлагаемой книге в определенной мере обобщены результаты наших исследований по вопросам кристаллохимии и геохимии сульфида цинка и его твердых растворов [Таусон, Чернышев, 1975, 1977, 1978; Таусон и др., 1977; Таусон, 1976; Макеев, Таусон, 1979; Таусон, Абрамович, 1980], выполненных в Лаборатории экспериментальной геохимии Института геохимии им. академика А. П. Виноградова СО АН СССР. Мы признательны Т. М. Пастушковой, Л. С. Таусон и А. Д. Глазуновой за участие в аналитической части работы, В. И. Черкашину и В. И. Вяткину за техническую помощь в подготовке экспериментов, Г. Г. Афоной, А. Н. Сапожникову, С. Б. Базаровой за содействие в рентгеновских исследованиях, Г. А. Черкашиной за помощь в работе над библиографией. В обсуждении отдельных положений работы участвовали В. А. Франк-Каменецкий, В. С. Урусов, В. С. Балицкий, С. Д. Скотт, Х. Л. Барнс, В. И. Сорокин, Е. Г. Осадчий, Е. К. Васильев, Б. М. Шмакин, В. Ф. Гелетий, В. В. Отропок, Ю. Н. Удодов, которым мы благодарны за ценные замечания и предложения. В книге использованы материалы изучения природных образцов, проведенного совместно с А. Б. Макеевым, а также изучения морфологии синтетических кристаллов — совместно с Ю. А. Алексеевым. Весьма плодотворным было и сотрудничество с М. Г. Абрамовичем в области изучения особенностей тонкой структуры кристаллов. Мы благодарны этим товарищам за помощь и сотрудничество.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА И ВЛИЯЮЩИЕ НА НИХ ФАКТОРЫ

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Общими для сфалеритовой и вюртцитовой модификаций сульфида цинка (как и других соединений типа $A^{II} B^{VI}$) являются смешанный ионно-ковалентный характер химической связи и тетраэдрическая координация атомов. Электронные конфигурации в основном состоянии могут быть выражены как $3d^{10}4s^2(Zn)$ и $3s^2p^4(S)$. Ионная модель образования связи предполагает переход $4s$ электронов цинка на $3p$ орбиту серы, что приводит к устойчивым конфигурациям d^{10} и s^2p^6 . В действительности имеет место и обменное взаимодействие, обуславливающее появление гомеоплярной составляющей. Гомеоплярная связь, как известно, является направленной, и тетраэдрическая координация — это следствие соответствующего пространственного расположения связывающих орбиталей в валентном состоянии, которое достигается путем sp^3 -гибридизации. В результате гибридизации вместо трех p - и одной s -орбитали возникают четыре эквивалентные sp^3 -орбитали, их волновые функции — линейные комбинации s - и p -функций [Сыркин, Дяткина, 1946]. Направления четырех гибридных sp^3 -функций образуют тетраэдрические углы по $109,5^\circ$.

Можно показать, что существуют две элементарные схемы укладки координационных тетраэдров, связанные операцией вращения на 60° каждого второго тетраэдра вокруг оси, параллельной c — оси кристалла (рис. 1). Сфалеритовую структуру (тип ВЗ) легко представить как кубическую упаковку атомных слоев (...ABC...), состоящих из атомов только одного сорта. Атомы другого сорта образуют точно такую же упаковку и эти упаковки взаимопроникают. Плотнейшая упаковка образована атомами серы. Атомы цинка занимают половину тетраэдрических пустот [Белов,

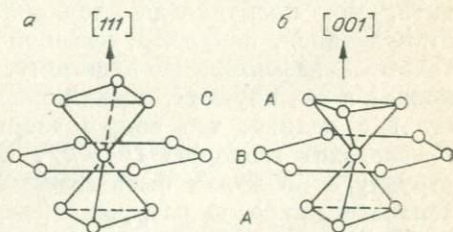


Рис. 1. Ориентировка координационных тетраэдров в структурах сфалерита (а) и вюртцита (б). Показаны атомы лишь одной подрешетки.

1947], другая половина тетраэдрических, а также все октаэдрические остаются свободными. Подобным образом рассматривается и гексагональная плотнейшая упаковка, но в этом случае имеется большое число вариантов: (...AB...), (...ABCВ...), (...ABCACВ...) и т. д. К структурному типу вюртцита (V_4) относятся кристаллы с простейшей упаковкой (...AB...), другие последовательности встречаются в многочисленных политипных модификациях [Верма, Кришна, 1969; Trigunayat, Chadha, 1974].

Рассматривая структурные особенности сульфида цинка, уместно остановиться на содержании и соотношении понятий «полиморфизм» и «политипия». Полиморфизм представляет собой явление кристаллизации одного и того же химического соединения в нескольких структурных формах [Верма, Кришна, 1969]. Политипия представляет собой особый, одномерный случай полиморфизма. Такой взгляд на соотношение рассматриваемых явлений до недавнего времени был общепринятым. Некоторые авторы, в частности В. Ф. Книппенберг [Knippenberg, 1963], вообще не усматривали никакой разницы между полиморфизмом и политипией и считали последний термин излишним. Однако в докладе Объединенной Номенклатурной Комиссии [Bailey, 1977] дана рекомендация отличать политипию от полиморфизма по некоторым различиям химического состава между структурами в случае политипии. Мы не можем согласиться с этой рекомендацией, по крайней мере, в отношении нескольких классических политипных веществ (ZnS , SiC), обладающих очень узкими областями гомогенности. Для модификаций со значительными колебаниями химического состава больше подходит термин «политипоиды» [Bailey, 1977]. Вопрос о границах применения обсуждаемых терминов весьма сложен и в настоящее время едва ли может быть решен однозначно. «Говоря строго, — писали Н. Л. Смирнова и Н. В. Белов (1969), — ...модификации, имеющие различный химический состав, не полиморфны. Но говоря еще строже, анализ с точностью до одного атома привел бы к заключению, что все соединения полиморфны, так как содержат в той или иной мере все элементы менделеевской таблицы». К этому следует добавить, что политипоиды должны количественно отличаться от политипов, например, высокой концентрацией собственных точечных дефектов. По-видимому, можно говорить о политипоидах в тех случаях, когда концентрация таких дефектов настолько велика, что общая энергия их взаимодействия (U) превосходит тепловую $U > kT$. Если же $U \ll kT$, то сверхструктура не может быть создана взаимодействием дефектов: тепловое движение разрушит (сверх) дальний порядок.

В настоящей работе политипия рассматривается как явление, не имеющее особых отличий от полиморфизма кристаллов со слоистыми структурами. Конечные члены политипного ряда $3C - nH(nR) - 2H$ мы будем называть простыми политипами,

а модификации со структурой nH и nR ($n > 3$) — сложными политипами*. Для удобства изложения мы будем относить к сфалериту только модификацию с чисто кубической последовательностью атомных слоев (ЗС), а к вюртциту — только модификацию с чисто гексагональной укладкой слоев (2Н).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПОЛИТИПИИ ZnS

Еще в 1912 г. Е. Т. Аллен и Дж. Л. Креншоу [Allen, Crenshaw, 1912] показали, что сфалерит устойчив в области температур ниже $1020^{\circ}C$, а вюртцит — в области более высоких температур. Превращение при 1020° обратимо. Эти результаты были подтверждены более поздними работами [Presland e. a., 1964; Neuhaus, Steffen, 1970]. Указанная температура до настоящего времени является общепринятой температурой сфалерит-вюртцитового превращения и фигурирует в качестве таковой в справочной литературе.

В. Г. Хилл [Hill, 1958] заключил, что фазовый переход (ФП) ЗС—2Н относится к типу размытых (диффузных) ФП первого рода, а равновесие при 1020° метастабильно. В интервале $960—1020^{\circ}$, как считал В. Г. Хилл, структуры, представляющие собой тонкие прорастания ЗС и 2Н, более устойчивы, чем каждая из модификаций или их механическая смесь. При $1010 \pm 10^{\circ}$ стабилен политип 4Н, но возможно, что и структура 6Н (образование 6Н наблюдалось в единичном случае) участвует в превращении ЗС—2Н. Эти данные привели В. Г. Хилла к выводу о том, что сложные политипы являются термодинамически стабильными фазами в области сфалерит-вюртцитового превращения.

А. Дж. Маджумдар и Р. Рой [Majumdar, Roy, 1965] наблюдали слабо выраженную сложную политипию в кристаллах сфалерита и вюртцита, прогретых при температурах выше $955^{\circ}C$ под давлением 1, 680 и 1000 атм, и в основном подтвердили выводы В. Г. Хилла.

Ф. Г. Смит [Smith, 1955] предполагал, что область существования сложных политипов ZnS лежит вблизи (но ниже) температуры ЗС—2Н-превращения. П. Б. Бартон и П. Тулмин [Barton, Toulmin, 1966] считали, что сложные политипы стабильны в промежутке между полями устойчивости сфалерита и вюртцита.

Таким образом, есть некоторые основания полагать, что на субсолидусной TP -диаграмме ZnS существует более двух фазо-

* Здесь используется наиболее простая символика Рамсделла, обычно применяемая для обозначения политипных структур. Символ состоит из цифры, указывающей число плотноупакованных слоев в элементарной ячейке политипа, и буквы, обозначающей тип симметрии ячейки (С — кубическая, R — ромбоэдрическая, H — гексагональная).

вых областей. Вопрос о точных фазовых границах, в особенности полей сложных политипов, остается пока открытым, тем не менее логично было бы ожидать их именно в области $3C-2H$ -перехода, т. е. в интервале температур, где свободные энергии гексагональной и кубической упаковок (а следовательно, и политипов с различной укладкой слоев) наиболее близки. Последнее косвенно подтверждается практикой синтеза кристаллов ZnS из газовой фазы: в одном небольшом кристаллике, выращенном в контролируемых условиях, обнаруживали сразу несколько синтаксически сросшихся политипов [Strock, Brophy, 1955; Kiflawi e. a., 1971].

Обратимость сфалерит-вюртцитового перехода, ранее установленная Е. Т. Алленом и Дж. Л. Креншоу, была подтверждена в опытах Н. Н. Сироты и В. П. Сапелкиной [Sirota, Sapelkina, 1971]. На основании кинетических исследований они определили равновесную температуру превращения ($975 \pm 10^\circ C$).

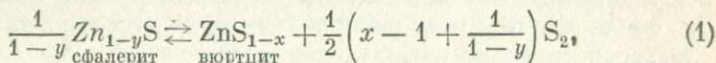
Позже Дж. Баарс и Г. Брандт [Baars, Brandt, 1973] показали, что переход $3C \rightarrow 2H$ начинается при $\sim 1050^\circ C$, а обратный — только около 730° , политипы $4H$ и $6H$ возникают лишь в процессе $2H \rightarrow 3C$ -превращения и только в кристаллах, предварительно легированных Cu или Ga , а ФП $3C-2H$ необратим в термодинамическом смысле. Дж. Баарс и Г. Брандт теоретически обосновали возможность ФП второго рода между некоторыми политипами ($2H$ и $4H$, $2H$ и $6H$) и пришли к выводу о том, что стабильность $2H$ уменьшается, если матрица содержит примесь Cu или Ga .

Впоследствии В. В. Куколь с соавторами на основании результатов высокотемпературных монокристалльных рентгенодифрактометрических измерений и дифференциального термического анализа показали, что переход через промежуточную модификацию $4H$ имеет место и в нелегированных кристаллах и происходит как в обратном ($2H \rightarrow 4H \rightarrow 3C$), так и в прямом ($3C \rightarrow 4H \rightarrow 2H$) направлении. Переход $3C \rightarrow 4H$ осуществляется в области $1020-1050^\circ C$, а $4H \rightarrow 2H$ при $1050-1100^\circ C$. При охлаждении фазовые переходы смещены к более низким температурам на $\sim 50^\circ$ (гистерезис) [Куколь и др., 1975а, б; Лакин и др., 1975].

В целом рассмотренные литературные данные показывают, что сфалерит-вюртцитовое превращение осуществляется в интервале $\sim 970-1070^\circ C$ с наиболее вероятным значением для точки перехода $2H \rightleftharpoons 3C$ $1020 \pm 50^\circ C$. Довольно большой интервал неопределенности может быть следствием нестехиометричности сульфида цинка, проявления сложной политипии в области перехода, а также кинетических трудностей, связанных с особенностями механизмов структурных превращений.

Об отклонении состава сульфида цинка (в некоторых пределах) от стехиометрической формулы ZnS свидетельствует электронный тип проводимости его кристаллов, возникающий

независимо от того, проводится ли их термообработка в парах цинка или в парах серы [Бочков и др., 1976; Михайленко и др., 1978]. В случае тонких пленок такая термообработка вызывает изменение фазового состава ZnS: избыток цинка в системе способствует росту содержания в пленках вюртцитовой фазы при 940°C [Шалимова, Морозова, 1964а]. Не исключено поэтому, что в вюртците $Zn : S$ несколько выше, чем в сфалерите. Если это так, то сфалерит-вюртцитовое равновесие при постоянном общем давлении является не неинвариантным, а моновариантным и зависит не только от температуры, но (в некоторых пределах) и от активности (летучести) серы в системе. Исследованию этого вопроса посвящены работы С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса [Scott, Barnes, 1972; Scott, 1968, 1974]. В них на основании результатов гидротермальных и безводных экспериментов делается вывод о том, что сфалерит-вюртцитовый переход в основном определяется летучестью серы, а от температуры зависит мало, так что в границах стабильности твердого ZnS вюртцит при любой температуре является термодинамически устойчивой модификацией при достаточно низких f_{S_2} . Его образование происходит по реакции



т. е. предполагается, что в сфалерите присутствуют вакансии в подрешетке металла (V_{Zn}), а в вюртците и в других поли типах — вакансии в подрешетке серы (V_S).

Обоснованность выводов С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса недостаточна для столь радикального изменения представлений о полях устойчивости структурных модификаций сульфида цинка, в связи с чем потребовалось дополнительное исследование вопроса (см. гл. III и V).

СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ ПОЛИТИПИИ ZnS

Сфалерит-вюртцитовое превращение было отнесено М. Дж. Бюргером [Buerger, 1961] к типу реконструктивных полиморфных превращений, требующих разрыва химических связей в первой координационной сфере для достижения конфигурации, отличающейся от исходной лишь в более высоких координационных сферах. Такие превращения, как отметил М. Дж. Бюргер, протекают медленно, поскольку величина энергетического барьера имеет порядок энергии связи в первой координации. Их результат — отсутствие симметрических отношений между двумя полиморфами.

К. Н. Рай и др. [Rai e. a., 1970] на основании прямого электронномикроскопического наблюдения превращения $3C \rightarrow 2H$ в пленках ZnS пришли к выводу о том, что $3C \rightarrow 2H$ -переход

является постепенным и проходит через промежуточные состояния микродвойниковых и политипных структур. Политипия, таким образом, может быть связана с периодически повторяющимся микродвойникованием в процессе рекристаллизации исходной фазы 3С. Данные М. Акизуки [Akizuki, 1970] тоже свидетельствуют в пользу возможности перехода 3С → 2Н по механизму термической деформации двойникования. Когда двойникование повторяется на протяжении короткой области, полученная структура приближается к вюртциту.

Еще один механизм превращения был предложен Д. К. Баком и Л. В. Строком [Buck, Strock, 1955]. Используя рентгеновскую дифракционную методику высокого разрешения, эти авторы обнаружили в интервале температур 600—1200°C политип 3R, который они считали третьей полиморфной модификацией ZnS, посредством которой и происходит фазовый переход 3С—2Н.

Можно согласиться с В. Л. Ротом (1970) в том, что данный вопрос требует дополнительного исследования, так как необходимо учесть влияние дефектов упаковки (ДУ) на наблюдаемые эффекты дифракции. В последнее время были выполнены прецизионные определения межплоскостного расстояния d_{111} сфалерита при различной температуре. Оказалось, что межслоевое расстояние в вюртцитовых прослойках ДУ несколько увеличено по сравнению с участками чисто кубической решетки [Куколь и др., 1973а], что и могло быть причиной расщепления рефлекса 111, которое наблюдали Д. К. Бак и Л. В. Строк.

В. Л. Рот (1970) установил в кристаллах вюртцита ДУ деформационного типа. Среднее расстояние между дефектами было оценено в 50Å. В. Л. Рот показал также, что эти дефекты играют большую роль при превращении гексагональной упаковки в кубическую при температурах 400—750°C. Процесс приводит к появлению микродвойниковых кубических кристаллов. В зависимости от числа слоев между дефектами кубические области либо срачиваются, либо остаются в двойниковой ориентации, будучи разделены дефектом или гексагональной ламелью.

В. В. Куколь и Е. Е. Лакин оспаривают роль ДУ в превращениях и считают их следствием незавершенности фазовых переходов в твердом состоянии [Куколь, Лакин, 1975; Куколь и др., 1975а, б]. Они полагают, что фазовые превращения в чистых кристаллах ZnS, выращенных методом направленной кристаллизации из расплава под давлением аргона, при достаточно большой скорости охлаждения носят мартенситный характер. Основанием для этого послужили как собственные эксперименты авторов, в которых высокотемпературную фазу не удалось зафиксировать в образцах, прокаленных при 1100°C и затем закаленных, так и данные работы [Ebina, Takahashi, 1967], свидетельствующие о невозможности сохранения гексагональ-

ной структуры в кристаллах, выращенных из расплава, даже при высокой скорости охлаждения (67 град/мин). Другими особенностями, указывающими на мартенситный характер превращения, В. В. Куколь и Е. Е. Лакин (1975) считают когерентность фазовых границ (сопряжение типа (111) $3C \parallel (00.1) 4H$ и $(00.1) 4H \parallel (00.1) 2H$) и наличие интервала превращений, а также их гистерезис и атермический характер. Добавим, что (как и в материалах, кристаллы которых испытали мартенситное превращение [Ройтбурд, 1978]) в ZnS при $2H-3C$ -переходе обычно возникает полисинтетическая фаза — микродвойник сфалерита [Ebina, Takahashi, 1967; Рыкин, 1970]. Мартенситный переход в ZnS происходит лишь при высокой скорости охлаждения. При медленном охлаждении превращение, вероятно, может протекать по диффузионному механизму путем образования зародышей разных ориентаций [Куколь, Лакин, 1975].

Ранее Ф. С. Д'Арагона и др. [D' Aragona e. a., 1966] обосновали мартенситный механизм превращения вюртцит \rightarrow сфалерит, заключающийся в прохождении частичных дислокаций между каждым вторым плотноупакованным (00.1) слоем. Этот механизм был количественно подтвержден сопоставлением теоретического и наблюдаемого числа дислокаций, необходимого для превращения пленки данной толщины. С. Амелинкс (1968) так описывает мартенситное превращение в ZnS: «Ниже примерно 1100°C стабильна кубическая фаза (сфалерит). В нее обычно „вморожена“ гексагональная фаза, содержащая дефекты упаковки. Когда в такой кристалл вводятся дислокации, они расщепляются на две частичные дислокации, которые расходятся так, что дефект упаковки охватывает весь кристалл... «Замораживание» высокотемпературной фазы объясняется, вероятно, трудностями зарождения дислокаций, осуществляющих сдвиговое превращение».

Механизм $2H-3C$ -превращения (и образования сложных политипов), также базирующийся на дислокациях, был предложен С. Мардиксом и др. [Mardix e. a., 1968] и подробно рассмотрен Е. Александером и др. [Alexander e. a., 1970]. Было установлено, что кристаллы ZnS при синтезе из газовой фазы (в атмосфере H_2S) при высоких температурах ($>1200^\circ$) растут первоначально в виде $2H$ -формы, предпочтительно вокруг единичной винтовой дислокации с вектором Бюргерса $2c_0$ (c_0 — минимальное межслоевое расстояние вдоль оси c). Такая дислокация энергетически более выгодна, чем дислокация с вектором Бюргерса $2nc_0$ ($n = 2, 3, 4...$), поскольку собственная энергия дислокации пропорциональна квадрату длины вектора Бюргерса. Образовавшаяся таким путем структура трансформируется при охлаждении за счет распространения дефектов упаковки, понижающих свободную энергию кристалла (температура ниже точки полиморфного превращения), причем

производной структурой будет, очевидно, кубическая, поскольку ошибка упаковки распространяется на каждый второй (00.1) слой, являющийся частью одной и той же поверхности спирали винтовой дислокации с $n = 1$. Этот «процесс периодического скольжения», или сокращенно *p. s. p.* (*periodic slip process*), может привести к формированию политипных структур, если исходная дислокация имеет $n > 1$. Трансформация в этом случае происходит путем распространения ДУ вдоль кратного витка спирали винтовой дислокации. Этот механизм аллотропных превращений считается [Mardix *et al.*, 1968] наиболее общим, если не единственным механизмом формирования политипов ZnS.

При исследовании в синхротронном излучении негомогенных по структуре кристаллов ZnS, выращенных из газовой фазы, было установлено [Steinberger, Bordas, 1977], что каждый район с однородной структурой остается индивидуальным и после трансформации путем *p. s. p.*, даже если его ширина была несколько микрометров. Следовательно, ДУ, характерные для данной области, распространяются только на эту область, но не проникают в соседнюю. Это значит, что граничные районы содержат дислокации или ДУ (а возможно, и другие дефекты решетки), которые являются препятствиями для распространения ДУ из соседнего района.

Модель *p. s. p.* была подтверждена многочисленными экспериментальными наблюдениями. В частности, И. Т. Стейнбергер и Дж. Бордас [Steinberger, Bordas, 1977] показали, что кристаллы, представленные 20-слойными политипами, имеют полое ядро, указывающее на их рост вокруг дислокации с большим вектором Бюргерса. Характерно, что политип-политипные превращения происходят не только при высокой, но и при комнатной температуре в течение длительного времени [Kiflawi *et al.*, 1976], а также в результате слабого нагревания кристаллов — до 250°C [Steinberger, Bordas, 1977]. Эти превращения всегда сопровождаются понижением степени гексагональности участвующих в них структур*.

М. Е. Флит [Fleet, 1977a, b], основываясь на результатах изучения структурных особенностей природных кристаллов ZnS, предположил, что идеальная структура 2Н может испытывать твердофазное превращение в направлении 3С путем перемещения изолированных краевых дислокаций, причем полное превращение 2Н → 3С включает два этапа **: на пер-

* Из модели следует, что (поскольку гексагональная упаковка ниже температуры инверсии 3С—2Н нестабильна) превращение должно сопровождаться уменьшением отношения числа слоев, упакованных по гексагональному закону (h), к общему числу слоев в элементарной ячейке ($h + k$), т. е. уменьшением степени гексагональности структуры.

** Существование двух стадий 2Н—3С-перехода — быстрой и медленной — ранее было установлено в опытах Н. Н. Сироты и В. П. Сапелькиной [Sirota, Sapelkina, 1971].

вом этапе происходит быстрый твердофазный переход в промежуточную неупорядоченную структуру, а на втором, гораздо более медленном, происходящем, скорее всего, путем рекристаллизации, формируется уже идеальная структура 3С. В то же время твердофазное превращение 3С может привести только к образованию двойников, поэтому переход 3С → 2Н должен сопровождаться рекристаллизацией.

Возможность твердофазных превращений политипов ZnS подтверждают данные работ многих авторов [Jagodzinski, 1949, 1954; Müller, 1952; Ягодзинский, 1971; Kroger, 1940a]. Значительные изменения структуры кристаллов ZnS, заключающиеся в раздвойниковании [Абдикамалов и др., 1975; Шехтман и др., 1976a] и политипных превращениях 2Н → 3С [Van Wieringen, 1953], 6Н → 3С, 4Н → 3С [Шехтман и др., 1976b]. 2Н → 6Н [Shachar e. a., 1968]*, наблюдаются при их деформации. Эти структурные изменения также осуществляются без какого-либо участия газовой фазы и всегда сопровождаются уменьшением степени гексагональности структуры.

Можно ожидать, что собственные точечные дефекты в кристаллах ZnS, запасенные в период роста, будут влиять на механизм и кинетику последующих твердофазных превращений. Например, при трансформации 2Н → 3С по механизму p. s. p. скопления точечных дефектов вблизи дислокаций [Ройтбурд, 1975], возможно, будут обрывать процесс на промежуточных конфигурациях [Alexander e. a., 1970].

Существенное влияние на механизм и кинетику превращения 2Н → 3С избыточных атомов цинка, диффундирующих в матрицу ZnS по «кольцевому» механизму, предполагали Т. Бансаги и др. [Bansagi e. a., 1968]. Они считали, что каталитическое действие свободного цинка (при не слишком высоких его концентрациях в кристалле) на переход 2Н → 3С состоит в иницировании поворота на 60° (см. рис. 1) Zn-тетраэдров. Иначе говоря, диффундирующий цинк перемещает атомы цинка из позиций вюртцитовой структуры и оставляет на своем пути промежуточную конфигурацию, которая имеет кубическую ориентацию Zn-тетраэдров. Заметное падение скорости превращения 2Н → 3С при повышении давления паров цинка (а следовательно, при увеличении его концентрации в твердой фазе) авторы связывали с насыщением кристаллов избыточным цинком, которое приводит к уменьшению свободного пространства, требуемого для превращения, и, таким образом, ограничивает перемещения атомов матрицы.

Приведенные выше литературные данные указывают на возможность твердофазных превращений в политипах ZnS. Эти

* Переход 2Н → 6Н наблюдался при деформировании гексагональных пластин 2Н нажимом острия иглы и сопровождался сильным одномерным беспорядком.

относительно быстрые бездиффузионные ФП не могут сопровождаться значительным перемещением атомов в структуре кристалла (как бывает в процессах, контролируемых диффузией) и осуществляются они с помощью дислокаций.

Остаются мало изученными особенности переходов в твердом состоянии в условиях отклонения системы $Zn-S$ от стехиометрии и возможность реализации таких переходов в природных условиях. Материалы наших исследований даются в гл. III и V.

МЕТАСТАБИЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Метаустойчивые состояния являются неполными равновесиями, обладающими некоторыми (иногда значительными) временами релаксации по отношению к тем или иным процессам выбора системой энергетически наиболее выгодного состояния. Это, например, образование зародышей новой фазы. Оно может быть затруднено в одних средах и ускорено в других, причем скорость образования зародышей метастабильной фазы в отдельных случаях может оказаться выше, чем стабильной. Образование метастабильной фазы облегчается наличием дефектов строения и структуры кристалла, которые своим расположением обеспечивают более низкую поверхностную энергию метастабильной фазы по сравнению с менее дефектной стабильной [Hornbogen, 1973].

При росте кристалла метастабильные состояния могут проявляться, очевидно, тогда, когда скорость роста превышает скорость наиболее быстрого из релаксационных процессов. Сульфид цинка, как вещество с большим количеством близких по энергии структурных форм (даже различие в свободных энергиях кристаллов с чисто кубической (3С) и чисто гексагональной (2Н) упаковкой слоев оказывается незначительным (см. табл. 34, гл. V) — менее 400 кал/моль), должен обладать сильной тенденцией к метастабильности, что связано с большой вероятностью «застывания» системы на состояниях «смешанных» (в том числе и сложных политипных) структур, отвечающих локальным минимумам свободной энергии. Такое «застывание» отвечает известному правилу ступеней Оствальда, согласно которому при фазовых переходах вещества первой образуется не самая устойчивая его форма, а та, которая по величине свободной энергии ближе к исходному состоянию. Одно из следствий правила Оствальда заключается в возможности образования метастабильных фаз из пересыщенных в отношении данного компонента сред. В этом случае наличие сверхпотенциала компонента, т. е. избыточного над равновесным химического потенциала, необходимого для роста кристалла [Heckingbottom, 1975], может вызвать первоначальное

образование термодинамически менее устойчивой модификации.

Метастабильное образование вюртцита, подчиняющееся правилу Оствальда, наблюдали К. Н. Рай и П. Кришна [Rai, Krishna, 1968] в опытах по сублимации ZnS в вакууме при 575 и 920°C, причем при 575° выход 2H-фазы был более высоким. Это согласуется с правилом ступеней, так как активационный барьер превращения легче преодолевается при более высокой температуре. По-видимому, при раскристаллизации гелей ZnS ступенчатые процессы тоже могут иметь место и приводить к образованию некубических разновидностей ZnS не только в экспериментальных [Лебедев, 1965], но и в природных условиях [Kühn, 1969].

Результаты опытов по кристаллизации тонких пленок также указывают на склонность ZnS к метастабильному фазообразованию. Существенное влияние на структуру пленок ZnS оказывают атмосфера и скорость напыления, наличие примесей или избытка одного из компонентов, температура и материал подложки [Шалимова и др., 1963]. Материал субстрата часто играет определяющую роль: гексагональный ZnS осаждается при 600—850°C в тех случаях, когда субстраты имеют вюртцитовый тип структуры [Hartmann, 1975].

При кристаллизации в тонких пленках высокая плотность дефектов, а также поверхностная составляющая свободной энергии центров роста и их упругая энергия способствуют образованию метастабильных фаз, не наблюдающихся в массивных кристаллах [Chopra, 1973]. Характерно, что в тех далеких от равновесия условиях, в которых получают тонкие пленки, часто проявляется зависимость кристаллической формы от соотношения компонентов в газовой фазе [Spinulescu-Carnaru, 1966; Däweritz, 1974; Спынулеску-Карнару, 1966]. Варьируя это соотношение, удается получить вюртцитовые формы $ZnSe$, $ZnTe$, $CdTe$ — соединений, которые в пределах их равновесных областей существования кристаллизуются только в структуре сфалерита. В подобных, весьма неравновесных, условиях, способствующих возникновению многочисленных дефектов кристаллической структуры зародыша, часто наблюдается образование разупорядоченной гексагональной модификации сульфида цинка.

При кристаллизации ZnS из растворов (в том числе гидротермальных) особое положение поверхностных атомов, частично координированных ионами раствора, может оказывать определенное влияние на структуру поверхностных слоев кристалла. Как считает А. А. Штернберг (1974), на поверхности кристалла значительно раньше, чем в объеме, могут реализоваться условия для формирования высокотемпературной модификации ввиду повышения среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов поверхности. Действительно, небольшое количество гексагональной фазы присутствовало в поверхностных

слоях сферолитов, полученных при спонтанной кристаллизации ZnS из сильно пересыщенного раствора при низкой температуре [Штернберг, 1974].

При осаждении ZnS возможно влияние на структуру кристаллов таких факторов, как рН и солевой состав раствора. Е. Т. Аллен и др. [Allen e. a., 1914] провели ряд экспериментов по осаждению ZnS сероводородом при 250—325°C из растворов $ZnSO_4 + H_2SO_4$. На основании микроскопических исследований полученных фаз был сделан вывод о приуроченности вюртцита к более кислым и низкотемпературным условиям по сравнению с условиями образования сфалерита. Следует заметить, что оптическая микроскопия, по-видимому, недостаточно эффективна для диагностики политипов ZnS . Условия экспериментов Е. Т. Аллена и др. воспроизвел А. С. Кори [Corey, 1953]. С помощью рентгеновских методов диагностики фаз было показано, что ZnS осаждается только в сфалеритовой форме. Такой же результат получен и в щелочных средах. Осаждение ZnS сероводородом из сернокислых растворов $ZnSO_4$ при температурах вблизи комнатной было выполнено Р. А. Брауном [Brown, 1968] в широком интервале рН. Рентгеновский анализ осадков показал, что они во всех случаях являются сфалеритом с очень небольшой (менее 2%) примесью вюртцитовой формы.

Представляется возможным, что не рН раствора, а его солевой состав (точнее, присутствие SO_4^{2-} -ионов) ответственен за кристаллизацию небольших количеств метастабильного вюртцита. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные некоторых исследователей [Skinner, Barton, 1960; Gendzwill, 1969; Kiyosu Yasuhiro, Nakai Nobuyuki, 1971]. Авторы последней из указанных работ пришли к выводу, что SO_4^{2-} -ионное окружение наиболее благоприятно для образования вюртцита. Причина этого не ясна, но можно предположить, что атомы цинка координированы SO_4^{2-} -ионами на поверхности зародыша и эти ионы располагаются так, что часть позиций, в которых должны бы располагаться атомы серы, занимает связанный с серой кислород. Реализующееся поверхностное состояние сходно в каком-то смысле с твердым раствором $Zn(S, O)$, пересыщенным по кислороду и поэтому имеющим вюртцитовую структуру [Skinner, Barton, 1960]. Здесь имеется некоторая аналогия с влиянием примесей на структуру кристалла на стадии зародышеобразования, рассматриваемым в следующем разделе.

Представленные сведения говорят о реальности метастабильной кристаллизации ZnS . Способствующие ей факторы в общем понятны, но они должны быть конкретизированы, что является одной из задач настоящей работы. В частности, интересен вопрос о зависимости структурных превращений от плотности дислокаций, поскольку (как было показано ранее) дислокации играют в превращениях активную роль.

Причиной метастабильной кристаллизации вюрцитовой модификации ZnS могут быть и некоторые элементы-примеси. Можно согласиться с мнением П. Б. Бартона и Б. Дж. Скинера (1970) о возможности образования «...метастабильного вюрцита при низких температурах из растворов, которые лишь незначительно пересыщены по отношению к сфалериту... благодаря влиянию (но не стабилизирующему воздействию) следов CdS или MnS ». Мы укажем еще на одну возможность, едва ли не более важную. Она состоит в так называемом «предопределении мотива структуры примесью при зародышеобразовании» [Buerger, 1961]. Механизм этого процесса в общих чертах следующий. В момент образования зародыша кристалла примесь, если она присутствует в высокой концентрации, может контролировать узор атомов в зародыше, и мотив структуры, раз начавшись, будет затем продолжен, но уже метастабильно.

Экспериментальные определения поверхностной свободной энергии устойчивого двумерного зародыша показали более высокое значение для ZnS , чем для CdS [Hamilton, 1958]. При прочих равных условиях у смешанного вюрцитового зародыша $(Zn, Cd)S$ благодаря более низкой поверхностной энергии больше шансов на выживание и продолжение роста, чем у чистого вюрцитового зародыша ZnS .

Наибольший интерес вызывает способность ряда элементов-примесей стабилизировать вюрцитовую структуру начиная с некоторой, зависящей от температуры и от природы элемента-примеси, его концентрации в матрице ZnS .

Изоморфное замещение атомов в структуре ZnS является, насколько нам известно, единственным способом воспроизводимо получать термодинамически стабильную вюрцитовую модификацию при температурах ниже точки инверсии чистого ZnS . В данном случае структура может быть предсказана путем анализа фазовых диаграмм. К сожалению, в настоящее время имеется слишком мало надежных данных о равновесных составах и полиморфизме твердых растворов на основе ZnS . В нашей работе отчасти восполняется этот пробел в отношении элементов-примесей, важных в геохимическом отношении, — Mn , Cd , Fe , Hg . Все эти элементы характеризуются широким изоморфизмом с цинком в их тетраэдрических сульфидях, наблюдаемым как в эксперименте, так и в природе. Ограничение изоморфизма, связанное с появлением иноструктурных фаз, наблюдается в системах $ZnS-FeS$, $ZnS-MnS$ и $ZnS-HgS$, где образуются соответственно пирротин (тройлит), алабандин и киноварь. Изоморфные замещения и их влияние на структуру ZnS более подробно рассматриваются в главе IV. Здесь же мы проанализируем кристаллохимические особенности сульфида цинка как представителя группы соединений AB_4V_2 .

Некоторые характеристики соединений типа $A^{II}B^{VI}$, кристаллизующихся в структурных типах сфалерита и вюрцита

№ п/п	Соединение	Тип	Полиптипия	$\Delta c/a$	r_B/r_A	$f_i(P_0)$	e_s^*/e_0
1	HgTe	sp, wz	—	(+0,011)	0,83	0,51	0,26
2	CdTe	sp, wz	12H +	-0,003	0,82	0,52	0,38(0,31)
3	ZnTe	sp, wz	15R +	-0,007	0,92	0,53	0,27(0,258)
4	HgSe	sp, wz	—	(+0,002)	0,74	0,54	
5	BeTe	sp	—	—	1,20	0,55	
6	HgS	sp	—	—	0,67	0,57	0,28
7	ZnSe	sp, wz	+	-0,001	0,82	0,57	0,34(0,451)
8	CdSe	sp, wz	24H	+0,001	0,73	0,58	0,41(0,403)
9	BeSe	sp	—	—	1,07	0,59	
10	MgTe	wz	—	+0,011	0,91	0,59	
11	ZnS	sp, wz	140 полипти-	-0,004	0,75	0,59	0,43(0,368)
12	CdS	sp, wz	пов + 24H +?	+0,010	0,66	0,59	0,43(0,445)
13	BeS	sp	—	—	0,97	0,61	
14	MgSe	wz, rs	—	—	0,82	0,65; 0,77	
15	MnS	sp, wz, rs	+?	+0,016	0,80	0,65; 0,77	0,44
16	MgS	wz, rs	—	(+0,009)	0,74	0,67; 0,78	0,62
17	ZnO	wz	—	+0,031	0,48	0,8)	0,53(0,516)
18	BeO	wz	—	+0,010	0,62	0,81	0,55(0,552)

Примечания: 1. Вюрцитовая структура HgTe и HgSe наблюдалась в эпитаксиальных пленках [Миколайчук и др., 1969]. 2. c/a вюрцитовой модификации MgS найдено экстраполяцией данных Н. Ф. Обуховой и др. (1977) по системе ZnS—MgS. 3. sp — тип сфалерита, wz — вюрцита, rs — каменной соли. Структурные типы иных полиморфных модификаций, а также фаз высокого давления не указаны. Подчеркнуты обозначения структур термодинамически устойчивых фаз. 4. Знаком + отмечен структурный беспорядок (ошибки в наложении плотноупакованных атомных слоев). 5. Отклонение осевого отношения для кристаллов wz-типа от идеального $\Delta c/a = 1,633 - c/a$ приведено по данным Л. А. Сысоева, Л. В. Атрошенко (1971), В. Л. Рота (1970), В. J. Skinner, P. M. Bethke (1961), В. Л. Таусона и др. (1977). 6. r_B/r_A представляет собой отношение тетраэдрических радиусов (аниона к катиону). Радиусы взяты по Л. С. Палатнику и др. (1962) и Л. Полингу (1947). 7. $f_i(P_0)$ — ионность химической связи по Л. Полингу для кристаллов $A^N B^{8-N}$: $f_i(P_0) = 1 - \frac{N}{M} [\exp(-0,25(X_A - X_B)^2)]$. $M = K. Ч.$, $X = \Theta O(\text{эВ})$. Два числа, которые даются в этом столбце для некоторых соединений, отвечают $K. Ч. = 4$ (wz, sp) и $K. Ч. = 6$ (rs). e_s^*/e_0 — эффективные заряды по Спитгети, приведенные в работе С. С. Баланова (1977). В скобках — значения, вычисленные [Hidaka, 1974] в форме $e_s^*/e_0 = Z \cdot f_i(\text{Ph}) - A$, где $Z = N$; $f_i(\text{Ph})$ — диэлектрическая ионность по Дж. Филлипсу [Phillips, 1970]. «A» учитывает эффект деформации электронного облака.

полагая, что такой анализ поможет выявить общие закономерности изменения структуры при изоморфных замещениях.

В табл. 1 приведены характеристики соединений типа $A^{II}B^{VI}$, кристаллизующихся главным образом в структурах сфалерита и вюрцита. Сюда включен и MnS: возможность его рассмотрения в этой группе обусловлена специфичной электронной конфигурацией Mn^{2+} .

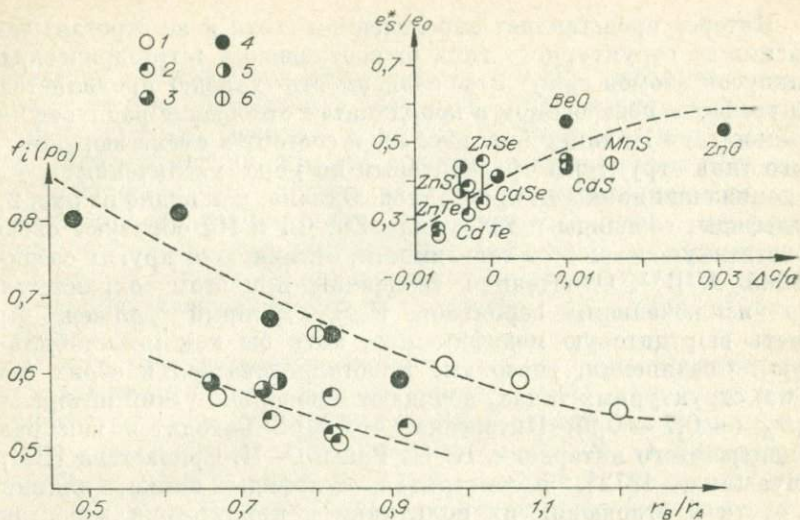


Рис. 2. Некоторые кристаллохимические закономерности в группе соединений $A^{II}B^{VI}$.

1 — устойчива структура типа *sp*, структура типа *wz* неизвестна; 2 — *sp* — устойчива, *wz* — нестабильна; 3 — *wz* — устойчива, *sp* — нестабильна; 4 — *wz* — устойчива, *sp* — неизвестна; 5 — обе устойчивы; 6 — обе неустойчивы.

Данные о политипии и относительной устойчивости структур взяты из многих работ [Пашинкин и др., 1960; Пашинкин, Ковба, 1962; Андрушко, 1962; Рот, 1970; Сысоев, Атрощенко, 1971; Däweritz, 1971, Trigunayat, Chadha, 1971; Rai, Srivastava, 1972; Кулаков и др., 1976; Пашинкин, Сапожников, 1962; Миколайчук и др., 1969].

По-видимому, существует корреляция между степенью искажения структуры вюрцита и величиной эффективного заряда атомов в соединении (рис. 2) или степенью ионности химической связи (см. табл. 1). Ф. Кеффер и А. М. Портис [Keffer, Portis, 1957] уже отмечали более высокие отклонения от идеального c/a в соединениях с наибольшими разностями электроотрицательностей атомов.

Главная роль в выборе структуры (сфалеритовая — *sp* или вюрцитовая — *wz*) принадлежит, очевидно, величине $\Delta c/a$ (см. рис. 2). Этот факт ранее обсуждался [Сысоев, Атрощенко, 1971], а отношение c/a предлагалось использовать в качестве кристаллогеометрического критерия относительной стабильности *sp*- и *wz*-структурных типов. Расчеты И. Земанна [Zemann, 1968] показали, что константа Маделунга растет при уменьшении осевого отношения, что и объясняет тенденцию более ионных соединений с вюрцитовым типом структуры иметь c/a меньше идеального значения 1,633.

Интерес представляет определенная (хотя и не строгая) зависимость структурного типа от соотношения тетраэдрических радиусов атомов r_B/r_A . Эта зависимость хорошо проявляется на графике, построенном в координатах отношение радиусов — ионность по Полингу (см. рис. 2), и состоит в смене вюрцитового типа структуры сфалеритовым по мере увеличения r_B/r_A и понижения ионности кристаллов. Однако, как видно из рис. 2, сульфиды, селениды и теллуриды Zn, Cd и Hg образуют свою собственную ветвь этой зависимости, отличную от других соединений $A^{IV}B^{VI}$. Отмеченная тенденция при этом сохраняется (за исключением, вероятно, HgS, который должен бы иметь вюрцитовую модификацию, хотя бы как метастабильную). Соединения, способные кристаллизоваться в обоих (sp и wz) структурных типах, попадают в довольно узкий интервал r_B/r_A ($\sim 0,7 - 0,9$). Интересно, что MnS находится как раз в центре этого интервала. К. Н. Рай и О. Н. Сривастава [Rai, Srivastava, 1972], рассматривая сульфиды цинка, кадмия и ртути в отношении их политипии и присутствия дефектов упаковки, предположили, что несколько более высокое отношение r_B/r_A в случае ZnS может быть причиной более слабой связи между слоями атомов цинка, чем связь между слоями Cd и Hg в соответствующих сульфидов, и, следовательно, обеспечить более низкую энергию дефектов упаковки в ZnS. Из рис. 2 видно, что это едва ли верно и что должно учитываться различие в степенях ионности связи.

Представленные данные в целом указывают на большую степень ионности связи в кристаллах со структурой вюрцита, чем сфалерита. На первый взгляд вопрос о зависимости структурного типа от степени ионности химической связи может показаться тривиальным, поскольку константа Маделунга у структуры wz-типа выше, чем у структуры sp-типа. Однако результаты расчета констант Маделунга, проводимого на модели с чисто ионными взаимодействиями, нельзя автоматически переносить на соединения, в значительной мере ковалентные. Поэтому вопросу о величине критической ионности, при которой происходит переход от sp- к wz-типу структуры, уделяется большое внимание [Caveney, 1968; Сысоев, Кошкин, 1970].

К сожалению, граница по f_i (как, впрочем, и по e_s^*) между sp- и wz-типами структуры не может быть точно определена. Видимо, различие является очень тонким, во всяком случае, более тонким, чем различие между sp (wz)- и rs-типом (каменной соли) и точность современных систем f_i оказывается недостаточной. Дополнительно включив в рассмотрение систему диэлектрических ионностей Дж. Филлипса (Phillips, 1970) и данные С. П. Ковальчик [Kowalczyk e. a., 1974], мы приблизительно оценили эту границу как $f_i \sim 0,58$. Все соединения с более низкой f_i имеют стабильную модификацию sp-типа или кристаллизуются только в этом структурном типе. Близкое

значение критической ионности ($f_i = 0,53$), ограничивающее снизу интервал возможных значений для кристаллов со структурой вюртцита, дается в работе В. К. Баженова и др. (1976), где также показано, что эта граница сохраняется и в группе соединений $A^{III}B^V$. Таким образом, представленные данные отражают тенденцию смены сфалеритового типа структуры вюртцитом по мере увеличения эффективных зарядов атомов и ионности связи в соединении, чему не противоречат и другие экспериментальные факты [Казанский и др., 1968; Hübner, 1973].

Совокупность данных о структурных особенностях и состоянии химической связи в соединениях $A^{II}B^{VI}$ позволяет предполагать, что некоторые изоморфные замещения в сульфиде цинка, такие как $Zn-Mn$, $Zn-Mg$, $Zn-Cd$, $S-O$, будут приводить к стабилизации структуры вюртцита, иные же, как $Zn-Hg$, $S-Te$, возможно, $S-Se$, не будут влиять на сфалерит-вюртцитовое равновесие или же окажут противоположное действие. Эти соображения хорошо подтверждаются экспериментом [Сысоев, Обухова, 1974; Kullerud, 1953; Skinner, Barton, 1960; Krehmeller e. a., 1960; Klemm, 1961; Горюнова, 1963; Pot, 1970; Томашик и др., 1978]. В настоящей работе (гл. IV) изучены изоморфные замещения $Zn-Mn$ и $Zn-Cd$, стабилизирующие структуру вюртцита, и замещение $Zn-Hg$, предположительно стабилизирующее структуру сфалерита.

Сульфид марганца, рассмотренный в группе $A^{II}B^{VI}$, не оказался для нее аномальным в отношении полиморфизма и установленных критериев стабильности структур. Этот факт (а также отсутствие подобных аналогий для сульфидов других переходных металлов) объясняется «особой устойчивостью атома с незаполненным, наполовину заполненным и полностью заполненным $(n-1)d$ -подуровнем» [Дей, Селбин, 1971]. Видимо, в MnS взаимодействия с участием d -электронов металла проявляются слабее, чем в других сульфидах переходных элементов, что объединяет MnS с соединениями, в которых атомы металла имеют полностью заполненный $(n-1)d$ -подуровень.

Влияние на структурные превращения в ZnS микропримесей, содержащихся в количествах порядка десятых и сотых долей процента, еще мало изучено. Нет оснований считать бесспорным распространенное мнение [Штернберг, 1977] о стабилизации вюртцитовой структуры донорными примесями, а сфалеритовой — акцепторными. По данным Л. Г. Суслиной и др. (1974) как первые, так и вторые вызывают образование дефектов упаковки и «сдвиг структуры в сторону вюртцита». Стабилизация структуры сфалерита примесью меди происходит при концентрациях насыщения и связана с появлением фазы Cu_2S , которая образует зародыши для кристаллизации сфалерита [Суслина и др., 1974]. М. Авен и Дж. А. Пароди [Aven, Parodi, 1960] считают, что при распаде твердых растворов $(Zn, Cu)S$

и $(\text{Zn}, \text{Ag})\text{S}$ выделяется энергия, необходимая для возникновения зародышей кубического ZnS , поэтому осаждение сульфидов Cu и Ag вызывает быстрый фазовый переход гексагонального ZnS в кубический. Примесь Na (акцептор в ZnS) понижает температуру сфалерит-вюрцититового перехода до 910°C [Копылов и др., 1978], что согласуется с более ионным характером связи $\text{Na} - \text{S}$ по сравнению с $\text{Zn} - \text{S}$.

При выращивании из расплава монокристаллов ZnS , легированных Al и другими донорными примесями, отмечалось сохранение в той или иной мере высокотемпературной вюрцититовой структуры [Атрощенко и др., 1972]. Понятно, что речь здесь идет не о стабилизирующей (в термодинамическом смысле) роли донорной примеси, а об ее действии в качестве фактора, затрудняющего переход $2\text{H} \rightarrow 3\text{C}$. В присутствии примеси мартенситный или р. с. р. переход может быть затруднен ввиду сегрегации избыточной фазы на дефектах упаковки и дислокациях [Атрощенко, Федоренко, 1977]. Другая возможная причина — локальные искажения примесью кристаллической структуры ZnS , выражающиеся в небольших изменениях тетраэдрического угла и длин связей по сравнению с чистым ZnS [Архангельский и др., 1978]. Эти искажения препятствуют развитию твердофазных превращений в направлении 3C_x , поскольку структура сфалерита представляется менее терпимой к локальным нарушениям валентного угла, чем структуры некубических политипов. В результате более вероятным становится не прямой переход $2\text{H} \rightarrow 3\text{C}$, а переход через ряд промежуточных политипных структур, что и наблюдается в кристаллах, активированных Cu и Ga [Baars, Brandt, 1973].

Таким образом, микропримеси могут влиять на механизм и кинетику политипных превращений. Мы вернемся к этому в главе V при обсуждении политипии природных кристаллов ZnS .

Глава II

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная часть работы состояла в исследовании фазовых отношений в системах, содержавших сульфид цинка, при повышенных температурах в гидротермальных ($200-600^\circ$, $250-1500$ атм) и в безводных ($650-1120^\circ\text{C}$) условиях и в изучении кристаллической структуры синтетических продуктов и минералов методами рентгеноструктурного анализа. В настоящей главе дается общая характеристика применявшихся методик и аппаратуры.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Были применены два варианта гидротермальных экспериментов: градиентный (или метод температурного перепада) и изотермический методы. Достоинства и ограничения того и другого обсуждались многими исследователями [Брятов, Кузьмина, 1961; Соболев и др., 1966; Годовиков и др., 1967; Птицын, 1972]. В нашем случае выбор определялся кинетическими свойствами конкретных систем и требованиями к размерам кристаллов для рентгеноструктурных исследований.

Основным рабочим сосудом был автоклав из нержавеющей стали 1X18H10T объемом до 200 см³ с винтовым затвором конструкции СКТВ Института кристаллографии АН СССР [Литвин, Тулес, 1968]. Большая часть опытов была проведена на применявшихся ранее [Анфилогов и др., 1968; Удодов, 1967; Чернышев и др., 1968] автоклавных установках без внешней поддержки давления, т. е. в собственно автоклавном режиме. В таких опытах автоклав снабжался глухим obturatorом, а для предохранения внутренней поверхности от коррозии — реакционным контейнером, изготовленным в виде несжигаемого «плавающего» цилиндра — вкладыша из сплава на основе титана (ВТ-6, ВТ-8), инертного по отношению к изучаемым веществам. Для герметизации вкладышей, помимо хорошо известных затворов с «ножевым» уплотнением, применялись специально разработанные затворы — сварной (аргоново-дуговая сварка) и с герметизирующей прокладкой из золота. В градиентных опытах в автоклав вставлялся один вкладыш, занимавший всю длину его рабочего пространства, а в изотермических — два или три более коротких на той же общей длине. Нагревательным устройством в автоклавной установке служила вертикальная трубчатая печь. Ее рабочее пространство было выполнено в виде сварного стакана из нержавеющей стали. Печь имела две спирали — подовую и боковую, независимое управление которыми позволяло устанавливать требуемое вертикальное распределение температур. Объем печи допускал одновременную установку в ней 5—6 автоклавов, а хорошая теплоизоляция обеспечивала большую тепловую инерцию и равномерное тепловое поле в рабочем пространстве. Контрольные измерения температуры на разных автоклавах при работе установки в заданном режиме отличались друг от друга не более чем на 5°C. Обычно при проведении опытов лишь два автоклава оснащались термопарами, причем на каждом из них одна термопара крепилась к нижней части наружной стенки сосуда (на уровне дна вкладыша), а другая — к верхней (на уровне крышки вкладыша). В комплекте с самописцем КСП-4 и контрольным потенциометром ПП-63 эти термопары обеспечивали измерение температуры автоклавов с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$. Термопары предварительно градуировали по точкам плавления

ния олова, свинца и цинка. Регулировка температуры осуществлялась по принципу «включено — выключено» от термонар, укрепленных вблизи нагревателей. Точность поддержания температуры на автоклавах с учетом многосуточного дрейфа была $\pm 5^\circ\text{C}$.

Процедура подготовки опыта включала заполнение вкладыша исходными веществами — твердой сульфидной шихтой и раствором. Обычно это был водный раствор хлористого аммония или другого хлорида, кислоты или щелочи. Коэффициенты заполнения вкладышей определяли из требуемых значений давления и температуры по соответствующим РТФС-диаграммам. При температурах до $\sim 400^\circ$ использовали диаграммы, приведенные в работе Л. А. Самойлович (1969), а при более высоких температурах — диаграммы для растворов NaCl [Лемлейн, Клевцов, 1961; Икорникова, Егоров, 1968], применение которых к растворам NH_4Cl не дает большой ошибки в величине задаваемого давления [Икорникова и др., 1970]. Вкладыши герметизировали, причем в случае герметизации электросваркой во избежание нагрева раствора вкладыш помещали в специальный водоохлаждаемый штатив, конструкция которого обеспечивала к тому же вытеснение из вкладыша воздуха аргоном. Закрытые вкладыши помещали в автоклав, куда предварительно заливали дистиллированную воду в объеме, необходимом для создания того же давления, что и во вкладыше, в соответствии с PVT-данными для воды [Кеннеди, Холсер, 1969]. После этого автоклавы запечатывали с помощью специального станка, оснащали термонарами и ставили в предварительно прогретую печь. Печь с автоклавами вводили в режим в течение ~ 10 — 12 ч. Опыты заканчивали погружением автоклавов в холодную воду.

Часть опытов была проведена в режиме внешней поддержки и прямого измерения давления на экзоклавно́й установке, созданной В. Н. Анфиловым и Д. С. Глюком [Анфилов и др., 1971] и усовершенствованной нами. Сосудом высокого давления здесь служил автоклав, в целом аналогичный описанному выше, но отличающийся наличием в обтюраторе сквозного отверстия, благодаря которому внутренний объем автоклава сообщался (через систему стальных капилляров и вентилях) с манометром и источниками высокого давления воды — ручным прессом и насосом НИР. Узел соединения обтюратора с капилляром был выведен из печи в холодную зону, для чего выходная часть обтюратора была удлинена до требуемого размера. Реакционным контейнером служила сминаемая ампула. Она представляла собой тонкостенную золотую пробирку со сферическим дном, которая после загрузки в нее шихты и раствора заваривалась электросваркой по кромке сплюсченного свободного конца. Исходные размеры пробирок (мм): толщина стенки 0,2, длина 55, наружный диаметр 9 или 12.

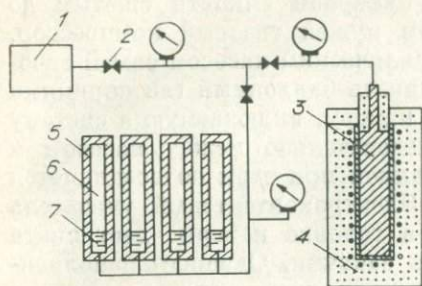


Рис. 3. Схема экзоклавной установки с газовым буфером.

1 — источник высокого давления воды; 2 — вентиль; 3 — рабочий сосуд; 4 — печь; 5 — буферная емкость; 6 — аргон; 7 — вода; 8 — шлюзовая камера; 9 — электроконтактный указатель уровня воды.

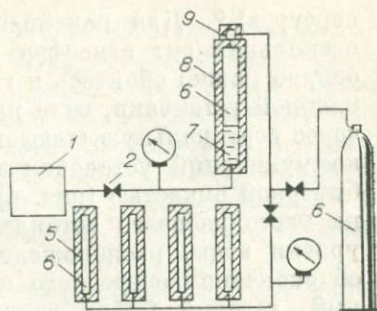


Рис. 4. Схема накачки газа в буферную емкость.

Усл. обозн. см. на рис. 3.

Пробирки меньшего диаметра помещались в автоклав в количестве до 16 штук, а большего — до 8 одновременно. Печь, рассчитанная на один рабочий сосуд высокого давления, по своей конструкции была сходна с печью автоклавной установки и подключалась к той же системе регулировки и записи температуры. Ввод ее в режим занимал 3—5 ч. Опыт заканчивался подачей проточной воды в рабочее пространство печи. Данная экзоклавная установка отличается от других устройств того же назначения большим размером сосуда высокого давления, что дает ряд преимуществ (большие объемы ампул и большое их количество, приходящееся на одну регулируемую единицу, сравнительная легкость устранения температурных градиентов). Но эта же ее особенность создает серьезные трудности в поддержании давления независимо от изменений температуры сосуда. В частности, в первоначальном варианте установки была затруднена изобарическая закалка, поскольку производительность гидравлического насоса совершенно недостаточна для компенсации быстрого спада давления в сосуде большого объема. Эти трудности удалось преодолеть, подсоединив к системе водяных коммуникаций экзоклавной установки буферную емкость со сжатым инертным газом (рис. 3). Она представляет собой батарею сообщающихся автоклавов, перевернутых глухой стороной вверх. Суммарный объем заключенного в них сжатого газа настолько велик по сравнению со свободным объемом рабочего сосуда, что газ играет роль буфера, поджимающего гидросистему практически постоянным давлением. В результате оно мало зависит от изменений температуры сосуда — как требуемых по условиям опыта (ввод в режим, изобарическое охлаждение, закалка), так и непредвиденных (аварийный

перегрев) *. Для наполнения буферной емкости сжатым до нескольких сот атмосфер газом нужен газовый компрессор, однако можно обойтись и гидравлическим насосом самой экзоклавной установки, если накачивать баллонный газ порциями через вертикальную шлюзовую камеру, включаемую в систему коммуникаций установки последовательно между насосом и буферной емкостью (рис. 4). Баллон при этом подсоединяется на место рабочего автоклава. Электроконтактный указатель уровня воды, расположенный в головке камеры, дает знать об окончании очередного цикла закачки. Однажды заполненный, газовый буфер держится постоянно опрессованным и перед очередным опытом гидравлически дожимается (или разгружается) до нужного давления. Система газового буферирования исключительно проста, надежна, обладает большими стабилизирующими возможностями и может быть рекомендована взамен существующих электромеханических реверсивных систем, управляемых стрелкой манометра. Описанная выше усовершенствованная экзоклавная установка используется в нашей лаборатории также для исследования силикатных равновесий [Коваленко, 1979].

БЕЗВОДНЫЕ МЕТОДЫ

Безводные методы применялись при исследовании фазовых превращений в сульфиде цинка в системах ZnS , $Zn-ZnS$, $S-ZnS$, $Zn-ZnS-J_2$ (гл. III), при изучении системы $ZnS-CdS$ с буфером летучести серы (расплавом свинца) либо ее индикатором (пирротинном), а также в опытах по нагреванию кристаллов сфалерита, содержащих изоморфные примеси (гл. IV).

Большинство опытов проведено в шахтной печи, имевшей две независимые боковые нихромовые спирали, с помощью которых можно было получить две зоны нагрева и работать методом транспортной реакции либо создавать равномерное тепловое поле и работать изотермическим методом. При температурах выше $1000^\circ C$ применяли горизонтальную печь типа КО-14 (ГДР) с силитовыми нагревателями. Регулировку температуры в печах осуществляли по принципу «включено — выключено» с помощью электронных потенциометров ЭПВ. Для измерения температуры применяли хромель-алюмелевые и платино-платинородиевые термопары и потенциометры ПП-1, ПП-63. При подготовке опытов исходные вещества помещали в ампулы из кварцевого стекла. Ампулы вакуумировали до $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст., после чего запаивали и ставили в предвари-

* Для усиления эффекта свободный объем рабочего сосуда сводится к минимуму погружением в него массивной металлической обоймы, одно- временно выполняющей роль штатива для золотых ампул.

тельно прогретую (при температуре опыта) печь. Ампулы помещали в массивную стальную обойму. Специальные измерения показали, что температура в различных гнездах обоймы в рабочем режиме опытов не одинакова, но разница температур не превышала $\pm 5^\circ$. В силитовой печи температура поддерживалась с точностью $\pm 10^\circ$. По истечении срока опыта ампулы вынимали из обоймы и охлаждали, как правило, на воздухе, а иногда в воде. Способ охлаждения не влиял на результаты опытов.

Опыты по изучению сфалерит-вюртцитового равновесия в системе $ZnS-CdS$ проводили в двойных кварцевых ампулах в лабораторной шахтной печи. Температуру регулировали высокоточным регулятором ВРТ-3 в комплекте с платино-платинородиевой термопарой и регистрировали потенциометром КСП-4 в комплекте с термопарами ХА. Точность поддержания температуры была $\pm 5^\circ C$.

Изучение превращений гидротермально синтезированных кристаллов сфалерита с примесями Mn , Cd и Fe проводили путем нагревания кристаллов в кварцевых пробирках, закрытых кварцевой ватой, в атмосфере гелия (давление He около 1 атм) на установке, представляющей собой платиновую печь сопротивления с закалочным устройством [Альмухамедов и др., 1974].

РЕАГЕНТЫ

Сведения об использованных в настоящей работе химических реактивах представлены в табл. 2, 3.

В большинстве опытов применяли ZnS марки «для люминофоров», предварительно отожженный в токе аргона при 600 либо $800^\circ C$ в течение 10 ч. Полученный материал представлял собой в первом случае (600°) мелкодисперсный сфалерит. Вы-

Таблица 2

Исходные реактивы и их квалификация

Вещество	Квалификация	Вещество	Квалификация
ZnS	х. ч., для люминофоров	NH_4Cl	ос. ч., х. ч.
Zn	ч. д. а.	$NaOH$	х. ч.
S	ос. ч.	H_3PO_4	ч. д. а.
J	х. ч.	HCl	х. ч.
MnS	ч.	$Cd(NO_3)_2$	ч. д. а.
CdS	х. ч., для полупроводников	H_2Cl_2	ч.
$ZnCl_2$	ч. д. а.	$Na_2S \cdot 9H_2O$	ч. д. а.
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	ч. д. а.	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	ос. ч.
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	ч. д. а.	Pb	ч.

Результаты количественного спектрального анализа некото

Вещество	Ag	Sn	Cr	Ni	Co	Mn
ZnS марки «для люминофоров»	1,5	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	6
ZnS, отожженный в токе Ag при 800°	1,2	»	»	»	»	Сл.
CdS марки «для полупроводников»	3,5	»	»	»	»	21
MnS марки «ч».	He обн.	»	»	80	<1	Мн.
Алабандин (MnS), гидротермальный синтез в растворе NH ₄ Cl	»	»	»	140	<1	»
Сфалерит, гидротермальный синтез в растворе NH ₄ Cl	»	»	»	3	<1	450

Примечание. Мн. — много (для основных компонентов); сл. — следы

сокий фон на дифрактограммах этого материала указывал на возможное присутствие рентгеноаморфной фазы. Это же подтверждали результаты сопоставления интегральных интенсивностей его рефлексов с интенсивностями этих же рефлексов на дифрактограмме кристаллов сфалерита, полученных гидротермальным методом в растворе NH₄Cl при 500°. Для приготовленного отжигом при 600° сфалерита характерны сильно уширенные (по сравнению с гидротермальным сфалеритом) профили рентгеновских дифракционных линий, что свидетельствует о малом размере областей когерентного рассеяния (ОКР). Во втором случае (800°) полученный сфалерит содержал примесь вюртцита (~15 ± 5%). Довольно узкие пики и более низкий фон на его дифрактограммах говорили о более совершенной тонкой структуре этого материала по сравнению с описанным выше. Измерения средних размеров блоков ($D_{ср}$) исходных материалов рентгеновским методом [Васильев, 1977] были выполнены на дифрактометре ДРОН-1 М. Г. Абрамовичем и дали следующие величины: 550 Å в исходном реактиве марки «для люминофоров», 760 Å в прокаленном при 600°, 1060 Å в прокаленном при 800° и 1650 Å в гидротермальном сфалерите, истертом с этанолом в агатовой ступке.

Вюртцит готовили методом пиросинтеза в кварцевой ампуле из отожженного (800°) сульфида цинка при температуре 1120°C в течение 7 сут. Рентгеновский анализ по методике Ф. Г. Смита [Smith, 1955] полученных прозрачных слегка желтоватых гексагональных кристалликов размером ~0,2 мм показал, что они представлены чистой 2H-формой. Однако наличие слабых диффузных полос вдоль рядов $h - k = 3N \pm 1$ обратной ре-

рых веществ, использованных в опытах (вес. %, ×10⁴)

Tl	Cu	Mo	Pb	Zn	Cd	Si	Fe	Al	Mg	Ca
He обн.	1,7	He обн.	100	Мн.	36	<72	<28	<250	Сл.	He обн.
»	2,7	»	300	»	50	<60	<13	<130	»	»
»	2,1	2,3	200	3000	Мн.	He обн.	<10	<100	»	»
»	2,3	He обн.	150	460	860	»	<10	<10	<12	»
»	14	»	Сл.	790	Сл.	<100	<120	Сл.	<12	»
»	20	»	120	Мн.	300	<170	<140	<230	Сл.	»

(концентрации на границе обнаружения).

шетки, фиксируемых на рентгенограммах монокристаллов (см. рис. 9, а), а также невысокие интенсивности рефлексов 10 $\bar{1}$ 1, 10 $\bar{1}$ 2, 10 $\bar{1}$ 3 говорили о присутствии дефектов упаковки [Short, Steward, 1955]. Параметры элементарной ячейки полученного вюртцита были следующие: $a_0 = 3,821 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $c_0 = 6,255 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Сульфид марганца применялся в основном марки «ч», но в ряде контрольных опытов использовался алабандин, приготовленный из этого реактива гидротермальной перекристаллизацией в растворе NH₄Cl.

Сульфид ртути получали действием раствора сернистого натрия на разбавленные растворы HgCl₂ в 2N соляной кислоте. Осадок после суточного старения, промывания, фильтрования и высушивания представлял собой тонкий черный порошок метациннабарита с параметром элементарной ячейки $5,852 \pm 0,001 \text{ \AA}$, соответствующим стандартному значению [PDF, 1960, № 6—0261].

Результаты количественного спектрального анализа (аналитик А. Д. Глазунова) веществ, которые применялись в опытах для приготовления исходной шихты, приведены в табл. 3.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Химические методы

Химический анализ применялся для определения Mn, Zn, Fe и Cd в смешанных кристаллах, а также Mn и Zn в растворах, полученных в экспериментах. Анализ предшествовали

тщательный отбор кристаллов и их взвешивание на микроаналитических весах с точностью 0,00002 г.

Большинство приведенных в настоящей работе анализов выполнено с помощью атомно-абсорбционного метода (спектрофотометр «Перкин-Элмер-403»)*. Марганец, кроме того, определяли объемным персульфатно-серебряным методом, кадмий и цинк — полярографическим (прибор LP-7), железо — колориметрическим с сульфосалициловой кислотой (прибор ФЭК-56). Эти анализы были выполнены Т. М. Пастушковой. Относительная ошибка определения Cd и Zn составляла 5%, а Mn и Fe — не более 2%.

Химический анализ фаз системы ZnS—HgS проводили на цинк, серу и (реже) на ртуть. Содержание последней чаще находили по известным концентрациям Zn и S. Цинк определяли с помощью атомно-абсорбционного метода, серу — весовым методом, а ртуть — объемным, основанным на титровании роданидом аммония (аналитик Т. М. Пастушкова). Разложение материала при анализе на ртуть вели в смеси концентрированной азотной кислоты с перманганатом калия. Относительные погрешности определения элементов в ртутьсодержащих сфалеритах и цинксодержащих метациннабаритах составили соответственно: по Zn — ± 4 и $\pm 7\%$, по S — $\pm 2\%$, по Hg — ± 10 и $\pm 1\%$.

Количественный рентгенофазовый анализ

Ф. Г. Смит [Smith, 1955] в качестве критерия оценки степени гексагональности ** (α) сульфида цинка предложил отношение

$$S = \frac{I\left(10.0 + 10.0 \rightarrow 10. \frac{1}{3}\right)}{I\left(00.1 + 10. \frac{1}{3}\right)}. \quad (2)$$

Числитель учитывает интегральную интенсивность всех рефлексов в интервале $10.0 - 10. \frac{1}{3}$, кроме $10. \frac{1}{3}$, а знаменатель представляет собой суммарную интенсивность сливающихся отражений 00.1 и $10. \frac{1}{3}$. Для смеси 3С + 2Н отношение S запишется в виде

$$S = f(\alpha) = \frac{I(10.0)}{I(00.2 + 111)}. \quad (3)$$

По данным Ф. Г. Смита, измерив S, можно найти величину α

* Измерения на спектрофотометре проводила Л. С. Таусон.

** Под степенью гексагональности понимается отношение числа слоев, упакованных по гексагональному закону, к общему числу слоев в элементарной ячейке (в случае отдельных политипов) или в целом в кристаллах (в случае смесей политипов).

(в случае простой смеси $2H + 3C$ α совпадает с содержанием вюртцита в смеси).

Совпадение α с долей $2H$ -фазы в смеси простых политипов может, очевидно, иметь место лишь в двух случаях: 1) если обе фазы полностью упорядочены; 2) если концентрации плоских дефектов — кубических слоев в $2H$ и гексагональных в $3C$ — точно одинаковы, поскольку

$$\alpha = H + \alpha'(3C) - \alpha'(2H), \quad (4)$$

где H — доля гексагональной фазы, α' — концентрация дефектов упаковки.

Рефлекс 10.0 не появится при увеличении концентрации ДУ в сфалерите раньше, чем появится $2H$ -фаза [Куколь и др., 1975а], поэтому в общем случае методика Ф. Г. Смита не пригодна для определения α , но может применяться для нахождения доли гексагональной фазы H .

Кроме методики Ф. Г. Смита, мы использовали несколько иную методику определения H , которая употреблялась в случае появления на дифрактограммах диффузных и (или) соизмеримых по интенсивности с фоном рефлексов, близких к 10.0 и 10.1 вюртцита [Таусон, 1973]. К образцу X , содержание $2H$ -фазы в котором требовалось определить, добавлялось определенное количество вюртцита и в качестве аналитической характеристики использовалось отношение

$$W = \frac{\left[\frac{I(10.0 + 10. \frac{1}{2})}{I(00.1 + 10. \frac{1}{3})} \right]_{x+wz}}{\left[\frac{I(10.0 + 10. \frac{1}{2})}{I(00.1 + 10. \frac{1}{3})} \right]_{sp+wz}}. \quad (5)$$

Это отношение было прокалибровано по эталонным образцам с известной долей $2H$ -фазы. При построении калибровочного графика смешивали $15 - n$ мг чистого сфалерита и $5 + n$ мг чистого вюртцита. Навески брали с точностью до 0,00005 г. Материал готовили таким образом, чтобы его можно было целиком нанести на плоскую «кювету» с учетом одинаковых площадей поверхностей различных образцов. Исходные фазы растирали и перемешивали в этиловом спирте в течение 0,5 мин.

Съемку проводили на дифрактометре ДРОН-1 с $FeK_{\alpha+\beta}$ при скорости сканирования 2 град/мин. Контрольные измерения при более медленной записи давали те же результаты. Условия съемки были во всех случаях одинаковыми. После получения дифракционной картины образец истирали снова во избежание неоднородностей состава. Съемку проводили

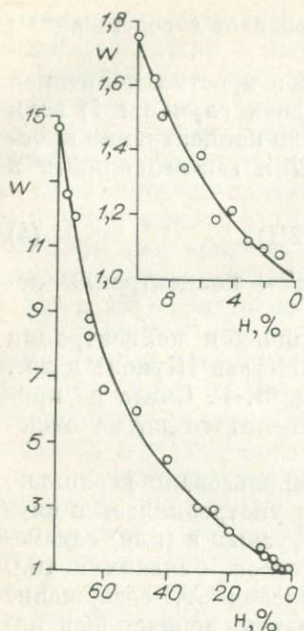


Рис. 5. Градуировочный график для определения доли гексагональной фазы H по величине W .

трижды для каждого n и брали средние значения числителей отношения W . Пиковые интенсивности рефлексов снимали непосредственно с диаграммной ленты прибора. Среднее значение знаменателя W определяли таким же образом при $n = 0$.

Полученный калибровочный график $W = f(H)$ представлен на рис. 5. Для анализа образцов с неизвестным содержанием гексагональной формы смешивали 15 мг образца и 5 мг вюртцита. Рентгеновские измерения производили так же, как и при построении калибровочной кривой, с использованием последней.

В табл. 4 приведено сопоставление возможностей методики Ф. Г. Смита [Smith, 1955] и нашей методики [Таусон, 1973].

Одно из главных преимуществ нашей методики — большая чувствительность по сравнению с методикой Ф. Г. Смита и возможность приблизительной количественной оценки малых содержаний частично разупорядоченной гексагональной фазы

[Таусон, 1973]. При не слишком малых содержаниях $2H$, как видно из табл. 4, надежность обеих методик примерно одинакова и довольно высока, но использование методики Ф. Г. Смита

Таблица 4

Результаты анализов образцов с заранее заданными содержаниями гексагональной формы, выполненных двумя способами

Заданное содержание гексагональной фазы H , %	Методика Ф. Г. Смита [Smith, 1955]		Предложенная методика		
	S	H , %	W	H , %	$\pm \delta$, %
1	0	0	1,06	1,5	0,3
2	0	0	1,09	2,1	0,7
4	0,028	5,3	1,22	4,6	0,7
7	0,046	8,2	1,34	6,3	0,9
9	0,058	10,2	1,62	9,2	1,0
25	0,159	27,5	2,75	25,5	1,5
65	0,690	68,0	8,65	63,0	6,2

Примечание. При $H=1-2\%$ рефлекс 10.0 теряется в фоне дифрактограммы.

та в этих случаях предпочтительнее, так как она менее трудоемка. Воспроизводимость измерений по нашей методике указана в последней графе табл. 4. Правильность методики строго не оценивалась, но из сопоставления заданных N с найденными видно, что систематическая ошибка очень мала.

В настоящей работе определения N проводились на различных объектах и поэтому их относительные погрешности были не одинаковы, однако, как правило (при не слишком низких N), они были не выше $\pm 5-10\%$.

Предложенная методика применима и к другим кристаллическим веществам в тех случаях, когда количественные определения затруднены недостаточной разрешающей способностью аппаратуры.

Метод количественного рентгеновского фазового анализа применялся также для определения массы закалочного гексагонального сульфида марганца (γ - MnS) в изотермических опытах в системе $ZnS-MnS-NH_4Cl-H_2O$ (гл. IV). Полученные данные использованы при реконструкции составов высокотемпературных растворов в этой системе и вычислении коэффициентов распределения компонентов между смешанными кристаллами и растворами.

Задачу решали следующим образом: определяли содержания и массы всех присутствующих фаз, кроме γ - MnS , а массу γ - MnS находили как разность между общей массой образовавшихся в опыте кристаллов и массой кристаллов стабильных твердых фаз.

Анализ проводили методом внутреннего стандарта, в качестве которого применяли MnO (аналитическая линия 111).

При построении калибровочных графиков для анализа, например, смеси γ - MnS с алабандином и твердым раствором вюртцита n мг алабандина (получен гидротермальной перекристаллизацией исходного MnS марки «ч.») и 20 — n мг смешанных кристаллов $(Zn, Mn)S$ вюртцитовой структуры (получены в градиентной серии опытов, см. гл. IV) смешивали с 10 мг MnO перетиранием в спирте.

Смесь помещали в выемку специальной кюветы, куда вводили также определенное количество силиконового масла. Затем содержимое кюветы перемешивали до состояния однородной суспензии и производили съемку на дифрактометре аналитических рефлексов 10.0 вюртцита, 200 алабандина, 111 MnO при непрерывном вращении кюветы и скорости сканирования $1/2$ град/мин. Съемку каждой смеси повторяли 4—5 раз, причем дважды содержимое кюветы заново перемешивали. Полученные на диаграммной ленте самописца изображения дифракционных максимумов вырезали по их контурам и взвешивали на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0002$ г, после чего получали отношения весов, которые и использовали как аналитические характеристики:

Примененные стандарты и значения их параметров элементарных ячеек

Стандарт	Использованные от- ражения стандарта	Литературные данные		Наши измерения	
		Параметры	Источник	Эталон PbS	Эталон PbS
α -кварц (горный хрусталь с Приполярного Урала)	302, 101, 112	$a_0 = 4,91265$ $c_0 = 5,40439$	B. A. Франк-Каменецкий, 1964	—	—
	422, 222	6,29215	S. Djurle, 1958	6,2922±0,0006	6,292±0,001
	220, 111, 200	5,64038	C. Frondel, 1955	5,6404±0,0004	5,639±0,001
	220, 111 311	5,43054 5,9359	B. A. Флигель, 1968 P. M. Bethke, P. B. Bar- ton, 1971a	—	—

Примечание. Кристаллы PbS получены В. Ф. Гелетисом методом гидротермального синтеза в растворах NH_4Cl .

$$P_{200\text{Al}}/P_{111\text{MnO}} = f(C_{\text{Al}}), \quad (6)$$

$$P_{100(\text{Zn},\text{Mn})\text{S}}/P_{111\text{MnO}} = f(C_{(\text{Zn},\text{Mn})\text{S}}),$$

где P — веса, C — концентрации.

Построенные таким способом градуировочные графики применяли при анализе проб с неизвестными содержаниями алабандина и вюртцита. 20 мг пробы смешивали с 10 мг MnO , добавляли силиконовое масло и проводили съемку, процедура которой полностью совпадала с процедурой получения отношений весов при калибровке.

Затем с помощью полученных ранее калибровочных кривых определяли содержания фаз и их массы.

Анализ контрольных образцов* показал, что точность определения $\gamma\text{-MnS}$ таким методом при его содержаниях в смесях ~ 20 —40 вес. % примерно ± 10 вес. %.

Определение параметров элементарных ячеек

Измерения параметров были выполнены методом внутреннего стандарта на дифрактометре ДРОН-1 в $\text{FeK}_{\alpha+\beta}$ (гораздо реже — в CuK_{α} -излучении). Сведения об использованных стандартах приведены в табл. 5.

Результаты контрольных измерений $a_0\text{KCl}$ и NaCl по кварцу, кремнию и спектрально-чистому

* Контрольные смеси готовили из алабандина, вюртцита $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{S}$ и закалочного $\gamma\text{-MnS}$, выделенного из продуктов некоторых градиентных опытов. Казалось целесообразным использовать $\gamma\text{-MnS}$ и для построения калибровочного графика, однако воспроизводимость результатов при этом оказалась неудовлетворительной.

синтетическому галениту хорошо совпали с литературными данными (см. табл. 5).

Съемку проводили при сканировании со скоростью 1/2, 1/4 и 1/8 град/мин. Скорость протяжки диаграммной ленты 1200 мм/ч. Для большинства составов твердых растворов измерения производились по неразрешенным α_1 -, α_2 -рефлексам и последующие определения межплоскостных расстояний проводили для $\lambda_{\alpha} = (2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2})/3$ [Гиллер, 1966].

Для определения положения дифракционного максимума измеряли полуширину на трех уровнях высоты отражения (но ниже $\sim 1/2$, т. е. ниже зоны разрешения α -дублета) и проводили линию средней полуширины. Съемку каждого образца повторяли 3 или 4 раза, для нахождения параметра брали среднее значение угла дифракции. При хорошем разрешении α -дублетов (которое отмечалось крайне редко) процедура измерения была такой же, но положения пиков, отвечающих λ_{α_1} (измерения в этих случаях проводили по α_1 -линиям образцов и стандартов), определяли в зоне разрешения α -дублетов, т. е. выше $\sim 1/2$ высоты отражения.

Погрешности измерений рассчитывали в соответствии с представлениями о природе и величине ошибок при определениях параметров ячейки [Филатов, Франк-Каменецкий, 1969; Руководство..., 1975].

Вычисленные значения погрешности, а также некоторые подробности методики определения параметров элементарных ячеек твердых растворов (Zn, Me)S, гексагонального сульфида марганца (γ -MnS), алабандина и киновари даны в табл. 6.

Рентгеновские определения составов изоморфных смесей

Содержания MnS в смешанных кристаллах (Zn, Mn)S определяли по параметрам a_0 с использованием градуировочных графиков (см. рис. 14, 15, гл. IV). Погрешность определения составляла $\pm 0,6$ — $\pm 0,7$ мол. % для твердых растворов вюртцитовой структуры и $\pm 0,6$ — ± 2 мол. % для твердых растворов сфалерита (в зависимости от величины ошибки определения a_0 , см. табл. 6).

Содержания CdS в бинарных изоморфных смесях (Zn, Cd)S находили по измеренным параметрам a_0 , используя аналитические формы зависимостей a_0 — состав [Skinner, 1961; Skinner, Bethke, 1961]. Погрешность определения $\pm 0,3$ — ± 3 мол. %. С наибольшими погрешностями установлены составы низкотемпературных (350, 250°) твердых растворов.

Содержания HgS в твердых растворах системы ZnS—HgS определяли по параметру a_0 с использованием аналитической зависимости параметр — состав (см. гл. IV), отвечающей праву Вегарда. Погрешность $\pm 0,3$ — ± 2 мол. %.

Особенности методики определения параметров элементарных ячеек некоторых фаз, полученных в опытах

Фаза	Параметр	Отражение образца	Отражение стандарта	Скорость сканирования, град/мин	Погрешность измерения параметра $\times 10^4$ А
1	2	3	4	5	6

Градиентные опыты в системе ZnS — MnS

Построение графиков параметр — состав

sp	a_0	331	302 SiO ₂ , 422 KCl	0,25	0,8
sp	a_0	220	220 NaCl	0,5	1,1
wz	a_0	110	220 Si	0,125	0,6
wz	a_0	100	111 NaCl	0,25	1,1
wz	c_0	110+103	220 Si, 222 KCl	0,125; 0,25	1,2
wz	c_0	002	111 NaCl	0,25	1,6

Определение составов твердых растворов

sp (в смеси с wz)	a_0	331	422 KCl	0,5	1,2
wz (в смеси с sp)	a_0	100	111 NaCl	0,25	1,1

Изотермические опыты в системе ZnS—MnS

Определение составов твердых растворов

sp	a_0	331	422 KCl, 302 SiO ₂	0,5	1,2
sp *	a_0	220	220 NaCl,	0,5	1,1—4
sp (в смеси с wz)	a_0	331	422 KCl, 302 SiO ₂	0,5	1,2
sp (в смеси с wz)**	a_0	220+110	220 NaCl,	0,5; 0,25	2—4
		100	111 NaCl		
wz	a_0	110	220 Si	0,5	0,9
wz	a_0	100	111 Si, 111 NaCl	0,25	1,1
wz (в смеси с sp)	a_0	100	111 NaCl	0,5	1,1

Закалочный гексагональный MnS

	a_0	110	220 Si	0,25	1,2
	a_0	100	111 Si, 111 NaCl, 101 SiO ₂	0,25	1,6
wz	c_0	002	101 SiO ₂ , 111 Si, 111 NaCl	0,25	2,4

Алабандин

al	a_0	200	200 NaCl, 111 Si	0,5; 0,25	1—2
----	-------	-----	---------------------	-----------	-----

Система ZnS—CdS (в том числе в сухих условиях)

Sp (или sp в смеси с wz)	a_0	200	200 NaCl	0,5	2—4
		331	302 SiO ₂	0,25; 0,5	0,8—1,2
			422 KCl	0,5	1,2
sp ***	a_0	220	220 Si;	0,5	1,1(>2)

1	2	3	4	5	6
wz ***	a_0	110	220 NaCl 220 NaCl, 220 Si	0,5	1,0(>2)
wz (или wz в смеси с sp)	a_0	100	111 NaCl	0,25	1,1
wz	c_0	110+103	222 KCl, 311 PbS, 220 Si, 220 NaCl	0,5; 0,25	1,4
Изотермические опыты в системе ZnS—MnS—CdS					
sp	a_0	220	220 NaCl	0,5	1,1
sp (или sp в смеси с wz)	a_0	331	422 KCl	0,5	1,2
sp (в смеси с wz)**	a_0	220+110, 100	220 NaCl, 111 NaCl	0,5; 0,25	2—4
wz (в смеси с sp)	a_0	100	111 NaCl	0,25	1,1
wz	a_0	110	220 Si	0,5	0,9
Градиентные опыты в системе ZnS—MnS—CdS					
sp (или sp в смеси с wz)	a_0	331	302 SiO ₂ , 422 KCl	0,25; 0,5	0,8—1,2
wz (в смеси с sp)	a_0	100	111 NaCl	0,25	1,1
Система ZnS—HgS					
sp***, mc	a_0	220	220 Si, 220 NaCl	0,25; 0,5; 1,0	1—8
sp	a_0, c_0	311	311 Si	0,5	1—4
sp	a_0, c_0	10.5+ 11.3+ 20.1	112 SiO ₂ , 220 Si	0,25	1

* Измеряли параметры находящихся в смеси высоко- и низкомарганцовистых сфалеритов (с примесью вюрцитита, см. гл. IV). Когда рефлексы обеих фаз сфалеритовой структуры хорошо различались, а содержания вюрцитита были малы, погрешность измерения a_0 составляла 0,001 Å. Но в большинстве определений ошибка была значительно выше и зависела как от качества разрешения линий, так и от относительного содержания фаз. Рассчитанные ошибки принимали различные значения в интервале 0,001—0,004 Å, а в отдельных, особо неблагоприятных случаях, параметры (и составы) определить не удалось.

** Определяли a_0 сфалерита в смеси с вюрцитом в случаях, когда рефлекс 331, как и другие отражения сфалерита, не сливаются с вюрцитовыми, не мог быть использован для измерения a_0 ввиду малой интенсивности (не только при высоких содержаниях вюрцитита, но и при малых количествах пробы). В этих случаях вычисляли d^{110} и Θ^{110} вюрцитита по заранее найденному (по 100) значению его a_0 , измеряли результирующий угол дифракции $\Theta^{110+220}$ и долю вюрцитита Н [Таусон и др., 1977]. На основании полученных данных определяли угол дифракции Θ^{220} сфалерита $\Theta^{220} = \frac{(\Theta^{110+220} - \text{K Н } \Theta^{110})}{(1 - \text{K Н})}$, по величине которого находили d^{220} и a_0 . К сожалению, коэффициент К не остается строго постоянным даже для твердых растворов одной системы, но полученных при разной температуре. Поэтому погрешность определения a_0 при высоких Н больше приведенной ранее [Таусон и др., 1977] величины 0,002 Å. Мы оценили эту погрешность в 0,002—0,004 Å на основании результатов контрольных прямых измерений (по рефлексу 331).

*** Твердые растворы системы ZnS—CdS, полученные при 350—250°, часто давали диффузные отражения, что затрудняло точные определения положений дифракционных максимумов. В этих случаях ошибка измерения параметров варьировала от 0,001 Å (для однородных кристаллов, дающих четкие рефлексы) до ~0,01 Å (для неоднородных с наиболее диффузными и асимметричными отражениями). Ошибка обычно превышала 0,002 Å. Высокая погрешность определения параметра некоторых ртутьсодержащих сфалеритов также была следствием неоднородности состава кристаллов, sp, mc — твердые растворы на основе сфалерита (метациннабарита), wz — вюрцитита, al — алабандина, sp — киновари.

При анализе фаз, полученных в системе ZnS—MnS—CdS, применяли специально разработанную методику, включающую определение Cd и Mn полярографическим и атомно-абсорбционным методами и рентгеновские измерения параметров элементарных ячеек и доли гексагональной фазы в смеси с кубической (H). С помощью этой методики удалось найти содержания CdS и MnS в равновесных твердых растворах сфалерита и вюртцита, а также в твердых растворах, полученных в областях гомогенности и в равновесии с алабандином, и уточнить данные химических анализов смешанных кристаллов системы ZnS—CdS—FeS (см. гл. IV).

Зависимости параметра a_0 сфалерита и вюртцита от содержания CdS и MnS выражаются уравнениями *:

$$a_0^{\text{sp}} = 5,4093 + 0,00424 \cdot \text{мол. \% CdS} + 0,00186 \cdot \text{мол. \% MnS}, \quad (7)$$

$$a_0^{\text{wz}} = 3,8230 + 0,003124 \cdot \text{мол. \% CdS} + 0,001628 \cdot \text{мол. \% MnS} \quad (8)$$

[Skinner, 1961; Skinner, Bethke, 1961; Bethke, Barton, 1971b].

Если подставить в (7) и (8) соответствующие выражения мольных концентраций через весовые, то получим уравнения, связывающие весовые концентрации марганца и кадмия:

$$x = A - B \cdot y, \quad (9)$$

$$x' = A' - B' \cdot y', \quad (10)$$

где x и x' — весовые содержания Mn, y и y' — весовые содержания Cd в сфалерите и вюртците соответственно.

$$A = \frac{\Delta a_0^{\text{sp}} \cdot 10^3}{3,298 - \Delta a_0^{\text{sp}} \cdot 1,898}, \quad B = \frac{8,784 + \Delta a_0^{\text{sp}} \cdot 10}{7,883 - \Delta a_0^{\text{sp}} \cdot 4,537},$$

$$A' = \frac{\Delta a_0^{\text{wz}} \cdot 10^3}{2,887 - \Delta a_0^{\text{wz}} \cdot 1,898}; \quad B' = \frac{6,472 + \Delta a_0^{\text{wz}} \cdot 10}{6,899 - \Delta a_0^{\text{wz}} \cdot 4,537};$$

$$\Delta a_0^{\text{sp}} = a_0^{\text{sp}} - 5,4093,$$

$$\Delta a_0^{\text{wz}} = a_0^{\text{wz}} - 3,8230.$$

При совместном присутствии твердых растворов сфалерита и вюртцита содержания Mn и Cd в каждом из них являются решениями системы из уравнений (9), (10) и двух уравнений, описывающих распределение элементов между твердыми раст-

* Б. Дж. Скиннер [Skinner, 1961] получил иной коэффициент перед мольной концентрацией MnS в сфалерите, но допустил ошибку (см. гл. IV), на что впоследствии обратили внимание П. М. Бетке и П. Б. Бартон [Bethke, Barton, 1971b]. Мы приняли коэффициент, полученный в последней работе.

ворами в зависимости от относительных количеств последних в смеси

$$x(1 - H) + x'H = E \quad (11)$$

$$y(1 - H) + y'H = D, \quad (12)$$

где H — весовая доля твердого раствора вюртцита в смеси с твердым раствором сфалерита, E и D — весовые содержания Mn и Cd в смеси.

Точное решение данной системы уравнений возможно лишь в том случае, если с достаточной точностью известны Δa_0 , H , E и D . Однако в продуктах изотермических опытов в системе $ZnS-MnS-CdS$ нам не удалось точно определить валовые содержания Mn , так как при закалке кристаллизовался гексагональный MnS , который практически невозможно было отделить от стабильных твердых растворов $(Zn, Mn, Cd)S$. В случае смешанных кристаллов, полученных в градиентных экспериментах, решение системы уравнений (9)—(12) оказалось невозможным (искомые содержания часто были отрицательными) из-за слишком большой абсолютной погрешности аналитического определения Cd .

Поэтому нами было использовано приближенное решение системы уравнений (9)—(12), дающее минимальные ошибки в определении концентраций элементов. Одно из точных решений данной системы может быть представлено выражением

$$A(1 - H) + A'H - D(1 - H)(B - B') + \Delta D(1 - H)(B - B') - DB' = E, \quad (13)$$

где $\Delta D = D - y$ представляет собой разницу между валовым содержанием Cd в смеси твердых растворов сфалерита и вюртцита и содержанием Cd в твердом растворе сфалерита. При не слишком высоких H (до $\sim 0,5$), которые наблюдались в полученных нами кристаллах, можно принять, что ΔD не превышает 2 вес. %. В таком случае максимальное значение $\Delta D(1 - H) \times (B - B')$, как показали расчеты, составляет $\sim 0,3$ вес. % и в первом приближении этот член можно считать равным нулю. Измерения и расчеты для полученных в наших опытах фаз показали, что во втором приближении отброшенный ранее член должен принять значение порядка 0,05 вес. % или меньше. Поскольку аналитическая ошибка определения D гораздо выше, вполне можно ограничиться первым приближением и записать (13) в виде

$$E = A(1 - H) + A'H - [B(1 - H) + B'H] \cdot D. \quad (14)$$

Уравнение (14), таким образом, достаточно правильно отражает связь между валовыми концентрациями Cd и Mn и позволяет в совокупности с системой уравнений (9)—(12) находить содержания этих элементов в каждом из сосуществующих

твердых растворов. Погрешность определений оценивается в $\pm 1-1,5$ мол. % по CdS и $\pm 2,5-3,5$ мол. % по MnS.

Предложенная методика может быть использована при анализе близких по составу многокомпонентных твердых растворов без их разделения.

Уравнение типа (14) мы применяли также для уточнения содержаний кадмия в твердых растворах системы ZnS—CdS—FeS.

Изучение неоднородности состава смешанных кристаллов

Для оценки неоднородности состава смешанных кристаллов применялась рентгеновская методика, разработанная для анализа поликристаллических люминофоров на основе твердых растворов $A^{IV}B^{VI}$ [Абрамович, Таусон, 1979]. Задача, решаемая данной методикой, состоит в том, чтобы выделить из физического уширения рентгеновских дифракционных пиков часть, обусловленную флуктуациями межплоскостных расстояний, и связать ее с параметрами, характеризующими неоднородность состава исследуемого порошкового образца. Смысл параметра неоднородности зависит от вида аппроксимирующей функции. Мы применяли два вида аппроксимаций: Коши — Коши и Коши — Гаусса. В первом случае обе функции — и $M(\theta)$, описывающую идеальный профиль линии, уширенной только из-за влияния размеров ОКР, и $N(\theta)$, описывающую профиль линии, уширенной под действием неоднородности образца, — аппроксимировали функцией Коши. Соответствующим параметром неоднородности является полуширина функции распределения кристаллитов по составу (S_p). Во втором случае использовали параболическое приближение при аппроксимации $M(\theta)$ функцией Коши, а $N(\theta)$ — функцией Гаусса. Параметром, характеризующим неоднородность при таком способе аппроксимации, является среднеквадратичное отклонение от среднего состава пробы (σ_p).

Съемку проводили на дифрактометре ДРОН-1 в $FeK_{\alpha,\beta}$ -излучении. Отражения 00.2 и 11.0 при анализе гексагональных твердых растворов системы ZnS—CdS или отражения 111, 220 и 311 кубических смешанных кристаллов (Zn, Hg)S записывали на диаграммную ленту при скоростях движения счетчика дифрактометра $1/4-1/16$ град/мин. Во избежание влияния текстурирования исследуемые порошки смешивали с наполнителем (вазелином) в специальной кювете и каждый образец снимали 6—10 раз при вращении кюветы и перемешивании пасты после каждой съемки. В расчетах использовали полуширины дифракционных пиков. Учет инструментального уширения проводили по отражениям эталонных образцов.

Монокристалльные рентгеновские методы

Применяли методы вращения, качания и фотографирования обратной решетки. Юстировку кристаллов производили либо непосредственно в камерах РКВ-86А и РКОП-А, в которых затем снимали рентгенограммы вращения и колебания, либо в камере РКСО. Кристалл устанавливали в нужном кристаллографическом направлении методом съемки на плоскую пленку рентгенограмм неподвижных монокристаллов во взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. при поворотах кристалла на 90° вокруг оси, вдоль которой он был установлен.

При съемке по методу фотографирования обратной решетки кристалл выводили в нужном направлении и юстировали с помощью указанных выше камер, после чего его помещали в камеру КФОР-4.

Съемку осуществляли на рентгеновских аппаратах УРС-55а и УРС-60 в $\text{MoK}_{\alpha,\beta}$, реже в $\text{CuK}_{\alpha,\beta}$ -излучении. Время экспозиции зависело как от метода съемки, так и от размера кристалла: рентгенограммы колебания (интервал 20°) обычно снимали в течение 2—5 ч, вращения — 10—15 ч, кфорограммы — 40—50 ч.

Использовались стандартные методы индирования рентгенограмм и определения периодов идентичности [Бокий, Порай-Кошиц, 1964; Гинье, 1961; Уманский, 1960; Руководство..., 1975].

На рентгенограммах некоторых полученных нами кристаллов наблюдалось уширение дифракционных пятен в направлении c^* (см. рис. 9—12) в рядах типа $h - k = 3N \pm 1$ ($N = 0, 1, 2, \dots$) обратной решетки. В отдельных случаях появлялись непрерывные диффузные полосы, наложенные на эти ряды (см. рис. 10), или полосы, соединяющие пары отражений (см. рис. 11). Но рефлексы рядов $h - k = 3N$ при этом всегда оставались четкими, без каких-либо признаков уширения в направлении c^* или наложения диффузных полос.

Причина этих аномалий связана с наличием дифракции от одномерно разупорядоченных структур [Paterson, 1952; Гинье, 1961; Верма, Кришна, 1969; Ebina, Takahashi, 1967], в существовании ошибок в последовательности плотноупакованных слоев. Количественно это явление характеризуется величиной концентрации дефектов упаковки α' (она может быть названа также степенью беспорядка), идентичной вероятности существования ошибки (независимо от ее типа и механизма образования) на данной плоскости.

В настоящей работе мы провели несколько измерений концентрации ДУ в микродвойниковых кристаллах сфалерита, полагая, что это ДУ, разделяющие области с двойниковой ориентацией атомных слоев (...АВСВАС...). Методика измерений близка к описанной А. Эбина и Т. Такахаши [Ebina, Takahashi,

1967]. Отличия заключались в том, что мы использовали кфорограммы (а не вайссенбергограммы), а полуширину рефлекса 10.1, профиль которого определяли микрофотометрированием с помощью прибора МФ-2, сравнивали с полушириной этого же отражения на кфорограмме стандартного синтетического кристалла сфалерита *. Концентрацию ДУ (α') находили путем сопоставления наблюдаемого относительного уширения рефлекса 10.1 в направлении 00.1 с теоретическим уширением, вызванным ДУ данного типа и рассчитанным А. Эбина и Т. Такахаши для нескольких значений ширины падающего рентгеновского пучка [Ebina, Takahashi, 1967] по уравнению, выведенному М. С. Патерсоном [Paterson, 1952].

Наши данные по α' следует рассматривать лишь как полуквантитативные, т. е. указывающие на порядок величины, так как хотя мы, применив стандарт, исключили ошибку, связанную с угловым множителем, остались ошибки, связанные с различием структурных факторов для стандартного и анализируемого кристаллов, с небольшими вариациями условий съемки и особенно с микропарушениями в кристаллах, главным образом их блочным строением.

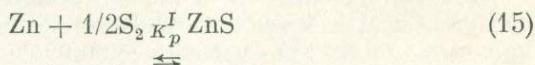
При исследовании продуктов преобразования кристаллов сфалерита с изоморфными примесями применялся метод монокристалльной дифрактометрии (ДРОН-1 с гониостатом ГП-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). При определении концентрации ДУ использовалась монокристалльная дифрактометрическая методика, совпадающая в общих чертах с методикой, описанной В. В. Куколем и Е. Е. Лакиным (1973). Эти измерения выполнил М. Г. Абрамович.

Глава III

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ И ПОЛИТИПИИ ФАЗ В СИСТЕМЕ Zn—S

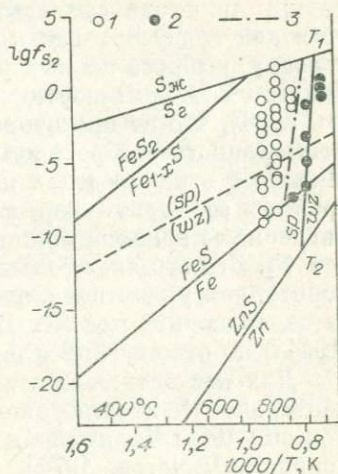
ДИАГРАММА $\lg f_{S_2} - 1/T$. ОБЗОР

На рис. 6 представлена диаграмма устойчивости сульфидов железа и сульфида цинка в равновесии с газообразной серой. Граница конденсации газообразной серы ($S_{ж} - S_2\text{газ}$), границы $\text{FeS}_2 - \text{Fe}_{1-x}\text{S}$ и $\text{FeS} - \text{Fe}$ взяты из работы П. Тулмина и П. Б. Бартона (1968). Линия $\text{ZnS} - \text{Zn}$ рассчитана нами по уравнению изотермы реакции



* Микрофотометрирование с шагом 0,05 мм выполнено С. Б. Базаровой.

Рис. 6. Диаграмма устойчивости сульфида цинка и сульфидов железа. 1—3 — твердые растворы (Zn, Fe)S по данным П. Б. Бартона и П. Тулмина [Barton, Toulmin, 1966]: 1 — сфалерит, 2 — вюрцит, 3 — граница полей сфалерита и вюрцита в железосодержащем ZnS; Пунктиром показана граница полей сфалерита и вюрцита по С. Д. Скотту и Х. Л. Барнесу [Scott, Barnes, 1972].



с использованием данных П. Б. Бартона и Б. Дж. Скиннера (1970) о температурной зависимости свободной энергии этой реакции.

Поле стабильного существования сульфида цинка на диаграмме рис. 6 ограничено сверху линией $S_{ж}$ — S_2 газ, а снизу — линией ZnS — Zn . Граница между сфалеритовой и вюрцитовой частями этого поля будет представлять собой вертикальную линию с абсциссой, равной температуре перехода, если сульфид цинка имеет строго постоянный состав. Если же отношение $S : Zn$ в нем переменено, то граница сфалерит-вюрцит будет иметь наклон, соответствующий влиянию летучести серы на температуру перехода.

Надежные данные о ширине области гомогенности ZnS в литературе, по-видимому, отсутствуют. Во всяком случае, в последнем справочнике по полупроводниковым соединениям [Физико-химические свойства..., 1979] таких сведений нет. Считается [Альберс, 1970], что область существования ZnS подобна таковой у $CdTe$, т. е. составляет $\sim 1-8 \cdot 10^{-4}$ ат. % (в зависимости от температуры). Нам представляется более оправданной аналогия с $ZnSe$, который по свойствам ближе к ZnS , чем теллурид кадмия, в частности в отношении зонной структуры [Баранский и др., 1975]. Для $ZnSe$ экспериментально показано [Rau, 1978a], что область гомогенности меньше 0,01 ат. % (с такой погрешностью определялся избыточный компонент). Что касается других халькогенидов цинка и кадмия, то их области гомогенности составляют: у $ZnTe$ — $2 \cdot 10^{-3}$ ат. %, (1473 K), у $CdSe$ — $1-7 \cdot 10^{-2}$ ат. % (1076—1383 K) [Физико-химические свойства..., 1979; Rau, 1978a]. Эти данные позволяют предположить, что нестехиометрия в ZnS не превышает 10^{-2} ат. %, что согласуется с экспериментально определенными концентрациями заряженных точечных дефектов в кристаллах сульфида цинка [Воронов, 1973; Буланый и др., 1974; Hamilton, 1958]. В таком случае свободная энергия реакции типа (1) будет измеряться всего лишь несколькими калориями, откуда следует (с учетом данных табл. 34), что неодинаковая величина отношения S/Zn в решетках $3C$ и $2H$ может вызвать изменение темпе-

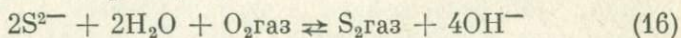
ратуры перехода сфалерит—вюртцит в пределах нескольких десятков градусов. Такая оценка примерно соответствует интервалу разброса данных разных авторов о температурах обратимого сфалерит-вюртцитового превращения ($1020 \pm 50^\circ\text{C}$, см. гл. I), что не противоречит предположению об обусловленности данного разброса нестехиометричностью сульфида цинка. Именно в этих пределах на рис. 6 нами показано отклонение границы сфалерит—вюртцит от вертикали (линия T_1T_2). Направление ее наклона принято таким, что температура T_1 выше, чем T_2 . Это отвечает большей величине отношения S/Zn у сфалерита, чем у вюртцита, что, по-видимому, вытекает из результатов экспериментов К. В. Шалимовой и Н. К. Морозовой (1964а) по отжигу ZnS в парах серы и цинка.

Для нас представляют интерес также результаты экспериментального исследования системы Fe—Zn—S [Barton, Toulmin, 1966; Чернышев и др., 1968, 1969; Scott, Barnes, 1971; Сорокин, Чичагов, 1974]. Совокупность перечисленных работ дает информацию о структуре железосодержащего сульфида цинка, равновесного с сульфидами железа при температурах от 400 до 1100°C и летучествах серы, отвечающих интервалу между линиями $S_{\text{жк}}—S_{\text{газ}}$ и FeS—Fe. При 925° устойчивы обе структурные модификации (см. рис. 6): вюртцит — при низких f_{S_2} и содержании FeS ~ 58 мол.%, сфалерит — при высоких f_{S_2} и более низких содержаниях FeS—30—40 мол.%. В области температур выше 925° образуется только вюртцит на всем интервале f_{S_2} . Напротив, в области температур ниже 925°C на всем интервале f_{S_2} от линии жидкой серы до линии металлического железа образуется только сфалерит. Из этих опытов ($T < 925^\circ$) на диаграмму вынесены лишь относящиеся к температурам 850 и 790° , чтобы не перегружать рисунок. Вся более низкотемпературная область (вплоть до 400°C) покрыта экспериментами с той же густотой и ни в одном случае не был зафиксирован вюртцит. Граница полей устойчивости железосодержащих сфалерита и вюртцита показана на графике штрихпунктирной линией. Из представленных данных видно, что в системе Fe—Zn—S вюртцит является высокотемпературной фазой, а сфалерит — низкотемпературной. Влияние же f_{S_2} на превращение невелико, что находится в хорошем согласии с наклоном линии T_1T_2 . По отношению к ней фазовая граница в системе Fe—Zn—S смещена примерно на 100° к более низким температурам. Это можно объяснить влиянием примеси железа, стабилизирующей вюртцитовую структуру. Экспериментально данный эффект был установлен еще Е. Т. Алленом и Дж. Л. Креншоу, а затем Г. Куллерудом [Allen, Crenshaw, 1942; Kullerud, 1953].

Фазовая диаграмма (см. рис. 6) с линией T_1T_2 в качестве границы раздела соответствует традиционным представлениям

о вюртците как о фазе, термодинамически неустойчивой при температурах ниже $\sim 1000^\circ\text{C}$. Совершенно иное разбиение поля сульфида цинка на сфалеритовую и вюртцитовую части сделано в работах С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса [Scott, 1974; Scott, Barnes, 1972]. Направление наклона предложенной ими фазовой границы (см. рис. 6) такое же, как у линии T_1T_2 , но угол наклона таков, что на обозримом интервале температур она не пересекается ни с линией $S_{\text{ж}} - S_2\text{газ}$, ни с линией $\text{ZnS} - \text{Zn}$, так что и сфалерит, и вюртцит имеют свои поля устойчивости при любой температуре, но при разных летучестях серы.

С. Д. Скотт и Х. Л. Барнс провели две серии экспериментов — в гидротермальных и в безводных условиях. Гидротермальные опыты состояли в термоградиентной перекристаллизации сфалеритовых и вюртцитовых шихт в растворах NaOH различной концентрации (до 15 m) в золотых сминаемых ампулах. Щелочь была взята в качестве регулятора летучести серы: в соответствии с реакцией

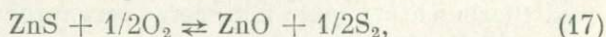


увеличение щелочности при постоянной температуре должно приводить к уменьшению f_{S_2} в сульфидсодержащей системе. Согласно опытам С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса, при низких концентрациях NaOH устойчив сфалерит, а при высоких — вюртцит, причем пограничная концентрация NaOH зависит от температуры, изменяясь от 15 m при 465°C до 5 m при 550°C . Термодинамические расчеты привели авторов к построению границы сфалерит — вюртцит в координатах $\lg f_{\text{S}_2} - 1/T$ в исследованном интервале температур. В области более высоких температур ($650-900^\circ\text{C}$) эта граница проведена по результатам безводных экспериментов. Они состояли в отжиге сульфида цинка в атмосфере газов H_2 и H_2S , соотношением которых задавалась летучесть серы.

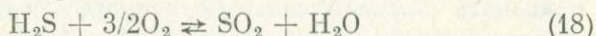
Работа С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса вызывает целый ряд замечаний, которые можно разделить на три группы. Первая группа замечаний касается ее фактической части. Прежде всего — вопрос о номенклатуре. Авторы приняли номенклатуру Ф. Г. Смита [Smith, 1955], в которой к вюртциту относятся все полиморфы $n\text{H}$ и $n\text{R}$ (т. е. все, что отлично от чистого 3C), но не дали для своих образцов основной характеристики — степени гексагональности ZnS , делающей номенклатуру Ф. Г. Смита количественно строгой. Без этого нельзя судить, являлся ли образец чисто гексагональной фазой 2H (собственно вюртцитом, по номенклатуре, принятой в настоящей книге) или же он представлял собой фазу с преобладанием кубической упаковки. При использовании порошкового метода рентгеновской диагностики к вюртциту могла быть отнесена даже смесь фазы 3C с небольшим количеством фазы 2H . При такой номенклатурной неопределенности, учитывая известную из других работ термо-

динамическую неустойчивость промежуточных политипов ZnS (см. гл. I) и неоднократно упомянутую С. Д. Скоттом и Х. Л. Барнсом неполноту фазовых превращений в их опытах, можно ожидать, что выделенное этими авторами «поле устойчивости вюртцита» в основе своей имеет метастабильное появление фаз или фазовых смесей, отличных от чистого ЗС, в конкретных условиях эксперимента.

Большая неопределенность в построение этого поля внесена также расчетом f_{S_2} для условий гидротермальных экспериментов. Сами опыты не были обставлены так, чтобы на изменения активностей компонентов левой части уравнения реакции (16) накладывались ограничения и чтобы в результате щелочность действительно была обратной мерой летучести серы в каждом индивидуальном эксперименте. Вместо этого С. Д. Скотт и Х. Л. Барнс находили f_{S_2} из реакции



считая, что сфалерит-вюртцитовое равновесие осуществляется вблизи поля устойчивости ZnO и что f_{O_2} во всех случаях отвечает линии $\text{S}^{2-} \text{---} \text{SO}_4^{2-}$ и может быть рассчитана из реакции



при допущении $f_{\text{H}_2\text{S}} = f_{\text{SO}_2}$. Авторы, однако, не приводят экспериментальных доказательств ни для последнего допущения, ни для лежащего в основе всех расчетов утверждения о том, что условия опытов в растворах NaOH отвечают линии равных активностей сульфид- и сульфат-ионов. Это утверждение лежит и в основе теоретического заключения о близости условий пограничных (сфалерит-вюртцитовых) экспериментов к полю устойчивости ZnO. Экспериментально же появление цинкита наблюдалось лишь в нескольких опытах, причем ни в одном из них не отмечалось совместного присутствия сфалерита, вюртцита и цинкита, или образования ассоциаций сфалерит + ZnO и вюртцит + ZnO при близких температурах [Scott, 1968]. Таким образом, проделанная процедура фактически является не переводом фазовой границы из экспериментальных координат «концентрация NaOH — температура» в координаты $\lg f_{S_2} - 1/T$, а расчетом линии ZnS — ZnO для этих последних координат при указанных выше ограничениях. Близость же линии ZnS — ZnO к условиям анализируемых экспериментов могла быть установлена с точностью до пяти единиц $\lg f_{S_2}$. Это следует из точности вычисления $\lg a_{\text{OH}^-}$, оцененной С. Д. Скоттом и Х. Л. Барнсом как порядок этой величины [Scott, Barnes, 1972], что на диаграммах pH — $\lg f_{\text{O}_2}$, приводимых авторами, отвечает пяти единицам в изолиниях $\lg f_{S_2}$ при $a_{\text{S}^{2-}} = a_{\text{SO}_4^{2-}}$. Поэтому следует считать многократно завышенной точность

$\pm 1 \lg f_{S_2}$, даваемую С. Д. Скоттом и Х. Л. Барисом для окончательного расчета летучести серы в гидротермальных экспериментах. В таком случае не убедительно согласие, достигнутое между результатами этих расчетов и результатами безводных экспериментов, если к тому же учесть неполноту происходивших в них фазовых превращений.

Вторая группа замечаний относится к физико-химической интерпретации диаграммы С. Д. Скотта и Х. Л. Бариса. Авторы диаграммы считают, что на ее основе согласуются кажущиеся аномальными поля стабильности и точки превращения в сульфиде цинка, известные из литературы: «они просто отражают различия в экспериментальных условиях, приводящие при высоких f_{S_2} к образованию сфалерита, имеющего дефицит цинка, либо, при низких f_{S_2} , к образованию вюртцита, имеющего дефицит серы» [Scott, Barnes, 1972]. Несоответствие принятой С. Д. Скоттом и Х. Л. Барисом модели вакансий в сульфиде цинка его кристаллофизическим свойствам доказывается нами в главе V. Здесь же рассмотрим предложенную ими диаграмму как возможную основу для согласования литературных данных.

Если принимать во внимание эксперименты, в которых продемонстрирована обратимость превращения, то, как было показано в главе I, несогласование имеющихся данных о температуре сфалерит-вюртцитового равновесия укладывается в интервал $1020 \pm 50^\circ\text{C}$. Объяснение его на основе кривой С. Д. Скотта и Х. Л. Бариса предполагает не различие, а, напротив, удивительное их совпадение: логарифм летучести серы в экспериментах разных авторов должен был составлять $-4 \pm 0,3$. Едва ли могли с такой высокой точностью совпадать условия методически различных экспериментов, не направленных специально на поддержание именно этого значения $\lg f_{S_2}$ — ведь интервал возможных колебаний летучести серы при этих температурах составляет 16 логарифмических единиц!

Обратимся теперь к экспериментам с ZnS , проведенным при контролируемых f_{S_2} . Б. Дж. Скиннер и П. Б. Бартон [Skinner, Barton, 1960], нагревая сфалерит с избытком металлического цинка при 850°C в течение 90 ч, не обнаружили превращения его в вюртцит, хотя по смыслу диаграммы С. Д. Скотта и Х. Л. Бариса в равновесии с металлическим цинком при любой температуре должен быть устойчив вюртцит, а не сфалерит (см. рис. 6), так как избыток цинка буферизует минимальную для ZnS летучесть серы. С. Д. Скотт и Х. Л. Барис для объяснения этого противоречия предположили, что в опытах Б. Дж. Скинера и П. Б. Бартона равновесие не было достигнуто из-за малых скоростей диффузии Zn и S в кристаллическом ZnS . Рассмотрим этот вопрос подробнее. Т. Бансаги и др. [Bansagi et al., 1968] дают следующее выражение для коэффициента диффузии цинка в ZnS :

$$D = 4,5 \exp(-61,5/RT). \quad (19)$$

Коэффициент диффузии в кристалле выражается [Болтакс, 1972] как

$$D = \alpha d^2/\tau, \quad (20)$$

где τ — среднее время (с) между двумя скачками на расстояние d , равное постоянной ячейки, α — множитель, зависящий от геометрии элементарной ячейки ($\alpha_{\text{гцк}} = 1/12$).

Из (19) и (20) получаем для $T = 1123 \text{ K}$ (850°C)

$$\lg \tau = 2 \lg d + 10,16. \quad (21)$$

Для скачка, например, на 10^5 постоянных ячейки (расстояние $\sim 0,05$ мм, вполне соизмеримое с размерами зерен в поликристаллическом ZnS) потребуется около 120 ч. Можно полагать, что время установления равновесия будет иметь тот же порядок величины, а в поверхностных слоях равновесие установится еще быстрее. Таким образом, кинетические препятствия в системе Zn — ZnS, на которые ссылаются С. Д. Скотт и Х. Л. Барнс [Scott, Barnes, 1972], по-видимому, сильно ими преувеличены.

Сфалерит-вюртцитовая граница С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса находится в явном противоречии с результатами исследования системы Fe — Zn — S. Из четырех секторов, образуемых пересечением пунктирной и штрихпунктирной линий (см. рис. 6), два — левый нижний и правый верхний — можно назвать «секторами несовместимости», так как на их площади на всем изученном интервале температур от 400 до 1100°C кристаллическая структура твердых растворов (Zn, Fe)S не соответствует той, которая требуется по диаграмме С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса. Авторы [Scott, Barnes, 1972] не обратили внимания на это расхождение, упомянув лишь о возможном влиянии Fe на положение сфалерит-вюртцитовой фазовой границы: «И железо, и кадмий, и марганец... более растворимы в вюртците, чем в сфалерите, и, следовательно, при прочих равных условиях должны стабилизировать вюртцит относительно сфалерита [Kullerud, 1953; Barton, Toulmin, 1966; Kröger, 1940b]». Сфалерит-вюртцитовая граница будет смещаться под действием твердых растворов этих компонентов к более высоким f_{S_2} . Нетрудно заметить, что такой взгляд усугубляет противоречие, состоящее в том, что в «поле устойчивости вюртцита» С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса при температурах ниже 925°C стабильны исключительно сфалеритовые твердые растворы (Zn, Fe)S (расширяется левый нижний «сектор несовместимости»)*. Позже

* Добавим, что если сфалерит-вюртцитовая граница С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса сместится вверх на две единицы $\lg f_{S_2}$, то в «поле вюртцита» попадут также точки железосодержащих сфалеритов, полученные самими авторами в более ранней работе [Scott, Barnes, 1971].

С. Д. Скотт, пытаясь разрешить это противоречие, встал на противоположную точку зрения, предположив, что железо стабилизирует структуру сфалерита и сдвигает границу сфалерит — вюрцит вниз вплоть до очень малых значений f_{S_2} [Scott, 1974]. Нетрудно заметить, что этим новым предположением усугубляется другое противоречие, состоящее в том, что в «поле устойчивости сфалерита» при температурах выше 925°C стабильны исключительно вюрцитовые твердые растворы (Zn, Fe)S (расширяется правый верхний «сектор несовместимости»).

Таким образом, данные С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса по сфалерит-вюрцитовому равновесию и совокупность имеющихся в литературе данных по равновесиям в системе Fe — Zn — S исключают друг друга безотносительно к выбору гипотезы о структурной роли железа в сульфиде цинка.

Третья группа замечаний относится к геохимической интерпретации результатов С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса. Казалось бы, диаграмма этих авторов лучшим образом разрешает затруднение, возникающее при необходимости объяснить появление вюрцита в природе при температурах ниже 1020°C — она предоставляет вюрциту поле устойчивости при геологически реальных температурах. Однако фактически проблема остается нерешенной, поскольку это поле не покрывает реальных условий образования вюрцита в природе. Последний встречается в ассоциации с FeS₂ (пирит, марказит), а не с Fe_{1-x}S. Малые содержания железа в нем указывают, согласно диаграмме П. Б. Бартона и П. Тулмина [Barton, Toulmin, 1966], на то, что условия его кристаллизации соответствуют высокосернистой части поля FeS₂ и, следовательно, весьма далеки от поля устойчивости вюрцита, по С. Д. Скотту и Х. Л. Барнсу. Не разрешив одного затруднения, диаграмма С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса в то же время породила другое, ранее не возникшее: теперь уже надо объяснить, почему сфалерит во многих случаях образуется вне своего «поля устойчивости» [Sengul, Haggis, 1978]. Действительно, наиболее железистые разновидности сфалерита (марматиты) обычно ассоциируют с пирротинном и по своему составу попадают в ту часть поля устойчивости сульфида цинка, которая диаграммой С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса урезана в пользу вюрцита. И если низкотемпературные вюрцитсодержащие минеральные ассоциации несут многочисленные признаки метастабильного образования [Рамдор, 1962; Минералы, 1960], то этого никак нельзя сказать про минеральные парагенезисы скарново-сульфидных, сульфидно-касситеритовых и других высокотемпературных месторождений, содержащих марматит. Здесь нами усматривается прямое геохимическое противоречие обсуждаемой диаграмме.

Мы пришли к выводу о том, что предлагаемая С. Д. Скоттом и Х. Л. Барнсом [Scott, Barnes, 1972] диаграмма сфалерит-

вюртцитового равновесия не служит объединяющей основой для предшествовавших физико-химических знаний о сульфиде цинка и находится в коренном противоречии с этими знаниями; в геохимическом плане она не только не разрешает проблему стабильности структурных модификаций природного сульфида цинка, но и неоправданно ее усложняет. Поскольку экспериментальная часть работы не является убедительной, то для выяснения причин возникших противоречий, а также для обоснованного выбора между традиционным взглядом на сфалерит-вюртцитовое превращение и трактовкой С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса необходимы дополнительные исследования. В настоящей главе излагаются результаты проведенных нами экспериментов, направленных на установление структуры сульфида цинка в равновесиях с элементарным цинком и с элементарной серой, на изучение особенностей кинетики и механизма политипных переходов в сульфиде цинка (в частности, в условиях отклонения от стехиометрии) и на исследование сфалерит-вюртцитового превращения в водных растворах NaOH в условиях, аналогичных условиям гидротермальных опытов С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса [Scott, Barnes, 1972].

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМАХ Zn — ZnS И S — ZnS

Эксперименты в системе Zn — ZnS состояли в отжиге исходных навесок ZnS и Zn, взятых в отношении 1/1, в вакуумированных кварцевых ампулах при различных температурах (650—1120°C).

Отжиг ZnS в парах серы проводили при 1120°C, причем количество серы в опыте брали с таким расчетом, чтобы при указанной температуре присутствовала жидкая фаза.

В качестве исходных материалов применяли: spA — сфалерит, полученный методом гидротермального синтеза в водных растворах хлорида аммония при 500°C; spB — сфалерит, приготовленный из реактивного ZnS марки «для люминофоров» отжигом в инертной атмосфере при 800°C в течение 10 ч и содержащий ~15% вюртцита; spC — мелкодисперсный сфалерит, полученный отжигом реактивного ZnS в инертной атмосфере при 600° в течение 10 ч, wzA — вюртцит, полученный из spB пиросинтезом продолжительностью 7 сут при 1120°; wzB — вюртцит, приготовленный отжигом spC при 1120° в избытке цинка в течение 65 ч. Средние размеры ОКР (D_{cp}) порошков исходных материалов следующие: 1650Å (spA); 1060Å (spB); 760Å (spC).

Условия опытов и результаты изучения продуктов представлены в табл. 7. В процессе отжига wzA в избытке цинка его

Таблица 7

Результаты опытов по изучению структурных превращений в ZnS

№ опыта	Состав исходной шихты	Продолжительность отжига, ч	Доля 2H-фазы в ZnS после опыта	Характеристика структуры
1	2	3	4	5
650°C				
1-0	spC(H=0,00)+Zn	10	0,00	sp
1-1	spB(H=0,15)+Zn	288	0,00	sp
1-2	spB(H=0,15)+Zn	384	0,00	sp
1-3	spC(H=0,00)+Zn	288	0,00	sp
1-4	wzA(H=1,00)+Zn	384	0,66	3C/3C'+2H, беспорядок, (1)
720°C				
1-5	spB(H=0,15)+Zn	156	0,06	sp+wz
1-6	wzA(H=1,00)+Zn	156	0,66	3C/3C'+2H, беспорядок, (3)
750°C				
1-7	spB(H=0,15)+Zn	168	0,14	sp+wz
1-8	spB(H=0,15)+Zn	384	0,10	sp+wz
1-9	wzA(H=1,00)+Zn	168	0,64	sp+wz
1-10	wzA(H=1,00)+Zn	384	0,66	sp+wz
900°C				
1-11	spA(H=0,00)+Zn	46	0,00	sp
1-12	spA(H=0,00)+Zn	153	0,00	3C, (2)
1-13	spA(H=0,00)+Zn	240	0,00	sp
1-14	spB(H=0,15)+Zn	168	0,15	sp+wz
1-15	spC(H=0,00)+Zn	1	0,38	sp+wz
1-16	spC(H=0,00)+Zn	3	0,30	sp+wz
1-17	spC(H=0,00)+Zn	9	0,21	sp+wz
1-18	spC(H=0,00)+Zn	11	0,18	sp+wz
1-19	spC(H=0,00)+Zn	13	0,23	sp+wz
1-20	spC(H=0,00)+Zn	25	0,29	sp+wz
1-21	spC(H=0,00)+Zn	44,5	0,17	sp+wz
1-22	spC(H=0,00)+Zn	88,5	0,14	sp+wz
1-23	spC(H=0,00)+Zn	165	0,17	sp+wz
1-24	spC(H=0,00)+Zn	672	0,18	sp+wz
1-25	spC(H=0,00)	1	0,28	sp+wz
1-26	spC(H=0,00)	1	0,31	sp+wz
1-27	spC(H=0,00)	5	0,36	sp+wz
1-28	spC(H=0,00)	10	0,43	sp+wz
1-29	spC(H=0,00)	10	0,52	sp+wz
1-30	spC(H=0,00)	15	0,28	sp+wz
1-31	spC(H=0,00)	15	0,22	sp+wz
1-32	spC(H=0,00)	18	0,35	sp+wz
1-33	spC(H=0,00)	24	0,06	sp+wz
1-34	spC(H=0,00)	72	0,00	sp
1-35	wzA(H=1,00)+Zn	0,25	0,86	sp+wz
1-36	wzA(H=1,00)+Zn	0,5	0,74	sp+wz
1-37	wzA(H=1,00)+Zn	0,75	0,65	sp+wz
1-38	wzA(H=1,00)+Zn	1	0,49	sp+wz

1	2	3	4	5
1-39	wzA(H=1,00)+Zn	2	0,41	3C/3C'+2H, беспорядок, (2)
1-40	wzA(H=1,00)+Zn	3	0,39	sp+wz
1-41	wzA(H=1,00)+Zn	9	0,38	sp+wz
1-42	wzA(H=1,00)+Zn	12,5	0,56	3C/3C'+2H, беспорядок, (1)
1-43	wzA(H=1,00)+Zn	20	0,60	sp+wz
1-44	wzA(H=1,00)+Zn	44,5	0,54	sp+wz
1-45	wzA(H=1,00)+Zn	88,5	0,50	sp+wz
1-46	wzA(H=1,00)+Zn	168	0,47	3C/3C'+2H, беспорядок, (3)
1-47	wzA(H=1,00)+Zn	380	0,53	sp+wz
1-48	wzA(H=1,00)+Zn	672	0,51	3C/3C'+2H, беспорядок, (3)
1-49	wzA(H=1,00)	1	0,41	sp+wz
1-50	wzA(H=1,00)	5	0,30	3C/3C'+2H, беспорядок, (1)
1-51	wzA(H=1,00)	10	0,18	sp+wz
1-52	wzA(H=1,00)	24	0,08	sp+wz
1-53	wzA(H=1,00)	72	0,04	3C/3C'+2H, беспорядок, (1)
1-54	wzB(H=1,00)	24	0,90	sp(?) + wz
1-55	wzB(H=1,00)+Zn	24	1,0	wz
1120°C				
1-56	spC(H=0,00)+Zn	22	1,0	wz
1-57	spC(H=0,00)+Zn	65	1,0	wz
1-58	spC(H=0,00)+Zn	106	1,0	wz
1-59	wzA(H=1,00)+Zn	22	0,38	sp+wz
1-60	wzA(H=1,00)+Zn	65	0,32	sp+wz
1-61	wzA(H=1,00)+Zn	106	0,83	3C/3C'+2H, беспорядок, (3)
1-62	spB(H=0,15)+S	150	1,0	wz
1-63	spB(H=0,15)+1% CdS + S	150	1,0	wz
1-64	spA(H=0,00)+S	150	0,70	sp+wz
1-65	wzA(H=1,00)+S	150	0,21	sp+wz, беспорядок (по порошковым рентгенограммам)

П р и м е ч а н и е . В скобках — доля гексагональной фазы в исходном материале. sp — сфалерит, wz — вюрцит (структура установлена методом порошковой дифрактометрии); 3C/3C' — микродвойники сфалерита, 2H — вюрцит (структура установлена как на порошках, так и монокристалльными методами). (1), (2), (3) — число исследованных монокристаллов.

кристаллы не претерпевают существенных изменений. Средний размер зерен (~0,1—0,2 мм) остается практически постоянным даже при длительном отжиге, что указывает на очень медленный рост или его отсутствие. Преобладающие габитусные формы также сохраняются. Они представлены комбинациями пинакоида {0001} и двух призм {1010} и {1120} и реже только пинакоидом {0001} и призмой {1010}. Грани призм {1010} и

{11 $\bar{2}$ 0} штрихованы в направлении, перпендикулярном оси *c*. Штриховка наблюдается и на кристаллах исходного вюртцита, но в этом случае она менее рельефна. Зерна исходного сфалерита немного увеличивались в размерах в большинстве опытов. Шарики застывшего расплава металлического цинка иногда имели чистую поверхность, но чаще были покрыты рыхлым слоем, состоявшим из мелких кристалликов ZnS и тонкой цинковой пыли, очевидно, продуктом кристаллизации из Zn-пара при закалке. На поверхности металлического цинка не наблюдалась пленка ZnS, которая могла бы препятствовать буферной функции расплава. Различная, достаточно продолжительная выдержка опытов при одной и той же температуре (см. табл. 7) приводила к одинаковым результатам и, следовательно, кристаллизация едва ли могла быть ограничена диффузией.

Продукты отжига изучались порошковым методом на дифрактометре ДРОН-1 (FeK $_{\alpha,\beta}$ - и CuK $_{\alpha}$ -излучение). В интервале малых углов дифракции никаких отражений, отсутствующих у 3С и 2Н, установлено не было. На этом основании был сделан предварительный вывод об отсутствии других полиморфов [Таусон, Чернышев, 1975]. Дополнительная информация о структуре образовавшихся фаз (см. табл. 7) была получена при изучении их методами качания, вращения и фотографирования обратной решетки [Таусон, 1976].

Кинетические кривые отжига wzA и spC при 900°C представлены на рис. 7 и 8. Из них следует, что на первой стадии отжига в присутствии избытка Zn, продолжающейся несколько часов, характер превращений исходного вюртцита и мелкодисперсного сфалерита качественно соответствует таковому в отсутствии избыточного цинка. Кривая превращения spC фиксирует его прохождение через промежуточное метастабильное состояние

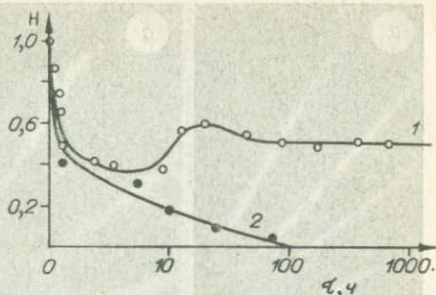


Рис. 7. Кинетика структурных превращений исходного вюртцита (wzA) при 900°C.

1 — в избытке цинка; 2 — без избытка цинка; ось времени в логарифмическом масштабе.

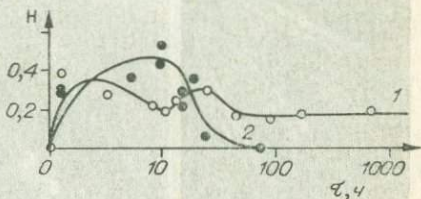


Рис. 8. Кинетика структурных превращений исходного мелкодисперсного сфалерита (spC, $D_{sp} \sim 760 \text{ \AA}$) при 900°C.

Усл. обозн. см. на рис. 7.

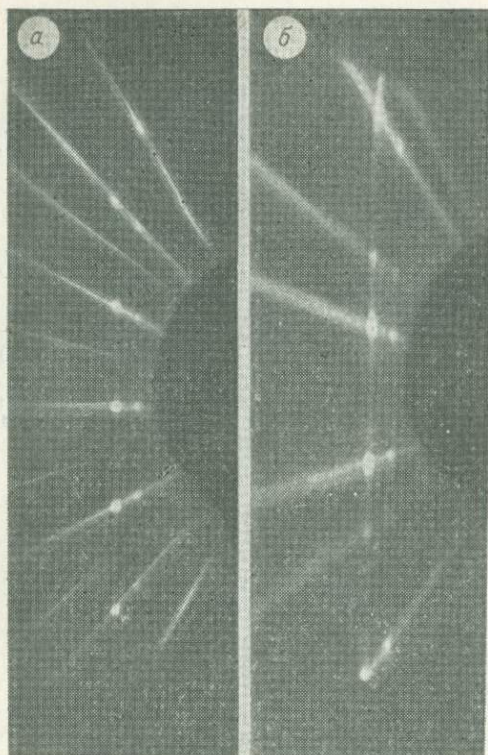


Рис. 9. Ряды 10.l рефлексов на рентгенограммах качания (увел. 4).
 а — кристалл исходного вюрцита — (wzA); б — кристалл с двойниковой ориентацией слоев (3C/3C'), полученный при отжиге wzA в избытке цинка (900°C, 672 ч). Камера РКОП-А, MoK $_{\alpha,\beta}$ -излучение.

2H-структуры. Первый максимум на кривой 1 (см. рис. 8) отвечает метастабильной кристаллизации вюрцита из мелкодисперсного и, возможно, частично аморфного ZnS.

Однако с увеличением продолжительности опыта характер кривых становится существенно различным. Если в стехиометрических условиях содержание 2H-формы постоянно уменьшается и превращение в сфалерит почти заканчивается за 70 ч, то в избытке цинка с увеличением продолжительности опыта оно сначала несколько возрастает, а затем вновь уменьшается с достижением постоянной величины (см. рис. 7, 8).

В системе S — ZnS исходный spB в равновесии с жидкой серой при 1120°C нацело превращается в вюрцит. Высокая степень превращения в 2H отмечается и для гидротермального сфалерита (spA) в тех же условиях (опыт 1—64). Напротив, wzA (с наибольшими из использованных в этих опытах размерами кристаллов) испытывает частичное превращение в сфалерит.

Экспериментальные данные по системе Zn — ZnS (см. табл. 7) позволяют установить два принципиально важных в свете поставленной выше задачи обстоятельства. Во-первых, отжиг

гидротермально синтезированных кристаллов сфалерита в избытке цинка не приводит к появлению гексагональной фазы: как в опытах Б. Дж. Скиннера и П. Б. Бартона [Skinner, Barton, 1960], сфалерит остается без изменений. Во-вторых, характер превращений wzA в избытке цинка при 1120 и 900°C качественно одинаков: сначала происходит уменьшение содержания 2H-фазы, затем увеличение с последующим достижением постоянной величины. В то же время отжиг spC при 1120° в избытке Zn приводит к совершенной гексагональной структуре 2H (wzB), о чем можно судить по четким и сильным рефлексам на дифрактограмме, особенно по 10.1. wzB характеризуется иной кинетикой отжига при 900°, нежели wzA : за 24 ч опыта он испытывает лишь 10%-ное уменьшение содержания гексагональной формы (опыт 1—54), а в избытке цинка за то же время вообще не претерпевает никаких изменений (опыт 1—55).

Более определенные выводы о структуре образовавшихся в системе Zn — ZnS фаз позволяет сделать анализ монокристалльных рентгенограмм. Нами тщательно изучено около 40 таких рентгенограмм от 20 монокристаллов, полученных при различных температурах (650—1120°C), в результате чего установлено отсутствие политипных модификаций, отличных от $3C(3C/3C')$ и 2H.

На рис. 9 а, б приведены ряды 10.1 рефлексов на рентгенограммах качания кристалла исходного вюртцита (wzA) и кристалла, полученного при отжиге wzA в избытке цинка в течение 672 ч при 900°C (опыт 1—48). Исходный вюртцит характеризуется наличием слабых диффузных полос вдоль ряда 10.1 и вдоль других рядов $h - k = 3N \pm 1$ обратной решетки, но при отжиге в избытке цинка интенсивность полос резко возрастает, а в некоторых случаях становится соизмеримой с интенсивностью дифракционных пятен, причем сами пятна вытягиваются в направлении c^* (рис. 10). Размыванию и наложению диффузных полос не подвержены рефлексы рядов $h - k = 3N$. Наблюдаемые эффекты, как было показано в предыдущей главе, указывают на наличие дифракции от одномерно разупорядоченных структур. Явление разупорядочения наблюдалось на всех изученных кристаллах из опытов, в которых в качестве исходного материала использовался wzA , независимо от температуры и времени отжига и от того, была ли

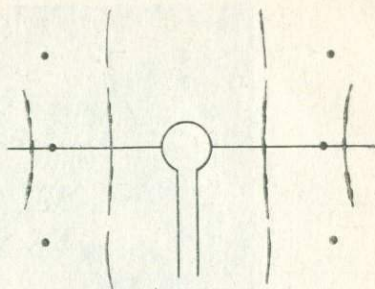


Рис. 10. Зарисовка рентгенограммы вращения вокруг оси c одного из кристаллов $3C/3C' + 2H$.

Кристалл получен при отжиге исходного вюртцита (wzA) в избытке цинка (900°C, 672 ч). Си-излучение, β -пятна не показаны.

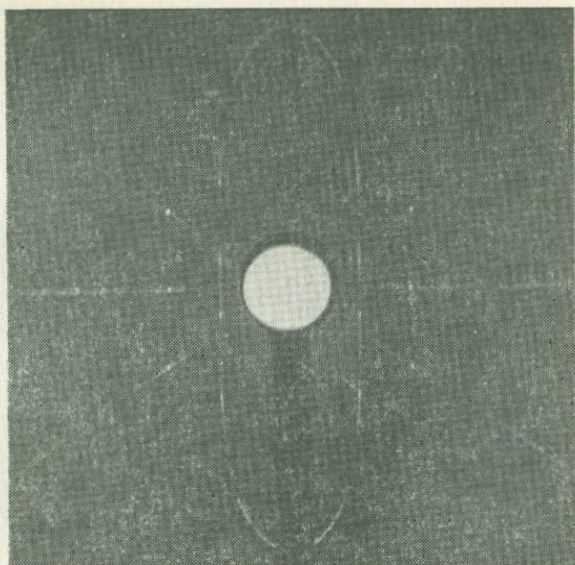


Рис. 11. Рентгенограмма вращения вокруг оси c одного из кристаллов ЗС/ЗС'.

Получен при отжиге исходного вюртцита (wzA) в избытке цинка (1120°C , 106 ч). $\text{MoK}_{\alpha,\beta}$ -излучение.

температура ниже или выше области превращения $2\text{H}-3\text{C}$ (рис. 10, 11).

Судя по периодам идентичности вдоль оси c , большинство изученных кристаллов представлено либо сфалеритом ($T_c \approx 9,35\text{\AA}$), либо вюртцитом ($T_c \approx 6,25\text{\AA}$). Однако оказалось, что рентгенограммы качания вокруг оси c всех кристаллов сфалерита, а также тонких срезов с любого участка этих кристаллов полностью симметричны относительно нулевой слоевой линии. Развертки hol , полученные на кфорограммах, симметричны относительно \bar{a}^* (рис. 12).

Ясно, что структура сфалерита (ЗС) не могла дать симметричных рентгенограмм, поскольку в установке по $[111]$ в направлении оси c примитивного ромбоэдра с углом 60° должен выполняться закон погасания для ромбоэдрической решетки (условие существования отражения: $-h + k + l = 3N$). Симметрия может возникнуть при двойниковании сфалерита: плоскость двойникования является одновременно и плоскостью симметрии. Это явление хорошо известно; оно осуществляется и на микроуровне, причем интервалы смены двойниковых последовательностей ...ABC... и ...BAC... очень малы [Ebina, Takahashi, 1967]. Принимая во внимание высокую степень беспорядка в кристаллах ($\alpha' \sim 0,1 - 0,2$), можно заключить,

что в наших экспериментах реализуется именно этот случай. Сфалеритовые микродвойники $3C/3C'$ внешне неотличимы ни от исходного, ни от сосуществующего с ними вюртцита. Это позволяет утверждать, что превращение вюртцита в направлении $3C/3C'$ осуществляется путем твердофазных реакций и форма исходных кристаллов наследуется.

Кристаллы, представленные одновременно двумя структурами ($2H$ и $3C/3C'$), наблюдаются довольно часто. На рентгенограммах таких кристаллов рефлексы, отвечающие формам $3C/3C'$ и $2H$, соединены интенсивными полосами и почти не разрешаются (см. рис. 10). В условиях отсутствия предварительно введенного в систему избыточного цинка wzA трансформируется в сфалеритовые микродвойники (см. табл. 7).

Исходный гидротермально приготовленный сфалерит (spA), как уже говорилось, не изменяет своей структуры при отжиге в избытке Zn при $900^\circ C$. Два исследованных кристаллика из опыта 1—12 давали лауэграммы с четко выраженной четверной симметрией. Съемка рентгенограмм колебания вокруг $[111]$ подтвердила отсутствие двойникования. Рефлексы были острыми, диффузные полосы отсутствовали.

Сопоставление приведенных выше данных дает основания предполагать, что равновесие разупорядоченных фаз — вюртцита и сфалеритовых микродвойников — фактически осуществляется в поле устойчивости сфалерита; у последнего в тех же условиях не наблюдается тенденции к превращению в вюртцит, двойникованию или разупорядочению. Равновесие $Zn - 2H - 3C/3C'$, таким образом, метастабильно в условиях опытов. Фактором, препятствующим превращению $2H - 3C$, является, очевидно, присутствие в системе избыточного против стехиометрии цинка, но это не свидетельствует о влиянии f_{S_2} на превращение. Если бы процессы фазообразования в условиях опытов управлялись f_{S_2} , было бы невозможно объяснить, почему в одном и том же интервале времени отжига ($0-2$ ч) вюртцит разупорядочивается и превращается в $3C/3C'$ в присутствии избытка цинка, тогда как мелкодисперсный ZnS испытывает превращение в вюртцит даже тогда, когда избыточного цинка в системе нет. Это противоречие не может быть разрешено предположением о том, что кристаллы исходного вюртцита не приходят в равновесие с газовой фазой в первые часы опыта: в случае,

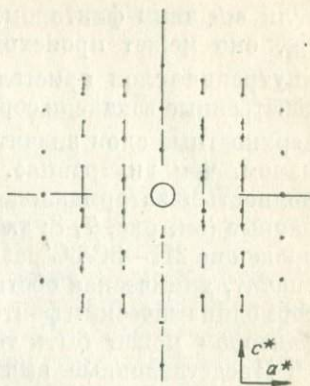


Рис. 12. Зарисовка развертки hol , полученной на кфорограмме одного из кристаллов $3C/3C'$.

Исходный вюртцит (wzA), отжиг в избытке цинка ($900^\circ C$, 672 ч). Мо-излучение, β -пятна не показаны.

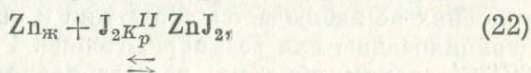
если внешним фактором, вызывающим превращение, является f_{S_2} , оно может происходить только с поверхности, так как внутренние слои кристалла должны какое-то время сохранять собственные вакансии серы. Однако совершенно очевидно, что поверхностные слои значительно быстрее достигнут равновесия с паром, чем внутренние. Избыточный цинк в конечном счете полностью затормаживает инверсию, поэтому представленные данные (см. рис. 7, 8; табл. 7) свидетельствуют о том, что превращение $2H-3C/3C'$ развивается от центра к периферии зерен и, значит, химическая обстановка во внешней среде не может быть термодинамическим фактором, вызывающим превращение. Таким фактором может быть только температура.

Представленные выше результаты исследования кинетики и механизма структурных превращений дают основание полагать, что в системе $Zn - ZnS$ при $650-900^\circ$ устойчив сфалерит, при 1120° — вюртцит; в системе $S - ZnS$ при 1120° устойчив вюртцит.

СИСТЕМА $Zn - ZnS - J_2$

Для устранения возможных кинетических препятствий и для выяснения влияния избыточного цинка на процесс формирования фаз были изучены превращения в системе $Zn - ZnS$ при интенсивном взаимодействии Zn с газовой фазой (J_2). Предполагалось, что в этих условиях диффузия Zn в решетку ZnS будет кинетически затруднена.

В системе $Zn - ZnS$ в том случае, когда кристалл не находится в контакте с расплавленным цинком, скорость взаимодействия цинка с ZnS и (или) скорость диффузии тем больше, чем выше его активность в газовой фазе. При добавлении в систему пода a_{Zn} в газовой фазе уменьшится, а процесс восстановления равновесной расплаву a_{Zn} будет определяться скоростью диффузии цинка через зону реакции



где $K_p^{II} = p_{ZnJ_2}/p_{J_2}$.

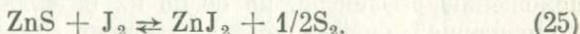
Так как реакция (22) термодинамически чрезвычайно выгодна, мы вправе предполагать, что скорость установления равновесной расплаву активности цинка в газовой фазе будет ниже, чем скорость превращения $2H \rightarrow 3C$, и что, если наблюдавшиеся при переходе $2H \rightarrow 3C$ «промежуточные» структурные состояния вызваны проникновением свободного цинка в матрицу ZnS , они не будут иметь места.

Вместе с тем свободная энергия реакции (15) ниже, чем реакции (22). Действительно

$$\Delta G_{(15)}^{\cdot\ddagger} - \Delta G_{(22)}^{\cdot\ddagger} = -RT \ln p_{J_2}/p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{ZnJ_2} = RT \ln K_p^{III}, \quad (23)$$

$$K_p^{III} = \frac{P_{S_2}^{1/2} \cdot P_{ZnJ_2}}{P_{J_2}} \quad (24)$$

является константой равновесия реакции



Представляет интерес интервал температур 800—900°C, в котором проводились опыты. Здесь $\ln K_p^{III} < 0$ [Lendvay, 1971]

и, следовательно, $\Delta G_{(15)}^{\ddagger} - \Delta G_{(22)}^{\ddagger} < 0$. Таким образом, присутствие в системе пода не уменьшит скорость установления равновесной расплаву цинка активности серы в газовой фазе. Поэтому опыты в системе $Zn - ZnS - J_2$ позволяют не только кинетически затруднять проникновение Zn в ZnS , но и поддерживать минимальную при данной температуре активность серы, задаваемую буфером $ZnS + Zn_{ж}$.

Эксперименты проводили в вакуумированных кварцевых ампулах двумя различными методами — перекристаллизацией в температурном градиенте и отжигом без градиента. В первом случае в ампулы объемом по $\sim 10 \text{ см}^3$ помещали цинк в количестве 200 мг, кристаллический иод из расчета 5 мг/см^3 свободного объема ампулы, т. е. около 50 мг, и ZnS (400 мг), представленный либо сфалеритом (spB), либо вюртцитом (wzA). После этого из ампул откачивали воздух, ампулы запаивали и помещали в вертикальную печь с двумя зонами нагрева. В процессе выдержки (6 сут) на ампулах поддерживали температурный градиент порядка 3 ± 1 град/см. Температура нижней и верхней зон была соответственно ~ 830 и $\sim 800^\circ\text{C}$. По истечении срока опыта ампулы вынимали из печи и охлаждали на воздухе. Во втором случае ампула имела объем порядка 3 см^3 . В нее помещали 100 мг кристаллов, полученных ранее в опыте 1—44 (см. табл. 7) и содержащих 54% 2H-фазы, 100 мг цинка и 20 мг иода. Ампулу выдерживали при 900° в течение 24 ч.

Градиентные опыты дали следующие результаты. После вскрытия ампул в них были обнаружены крупные (до 3—4 мм) иглочатые кристаллы темно-коричневого цвета, гигроскопичные и представляющие собой, судя по свойствам и облику, иодистый цинк (ZnJ_2), образовавшийся при закалке, а также шарики непрореагировавшего цинка (цинк присутствовал в системе в большом избытке по отношению к иоду). В верхней части ампулы фиксировались очень мелкие кристаллики ZnS , появившиеся в результате газового переноса материала шихты, исходный порошок ZnS в шихте испытывал заметную раскристаллизацию на месте. Рентгеновское исследование методом порошка показало, что независимо от структуры исходного ZnS продукт переноса и шихта после опыта представлены сфалеритом. Синтезированные кристаллы обычно были слишком малы, чтобы исследовать их монокристалльными методами.

Удалось изучить лишь кристаллы из шихты опыта, где исходным материалом был вюртцит. Они представляли собой тонкие пластинки размером до 0,1 мм. Развертки *hol*, полученные на кфорограммах, оказались симметричными относительно \bar{a}^* по положению рефлексов, но не по их интенсивностям. Размеры элементарной ячейки соответствовали сфалериту, отражения не были размыты и диффузные полосы отсутствовали. Очевидно, в присутствии J_2 и избытка Zn вюртцит переходит при 830° в сфалеритовые макродвойники с упорядоченной структурой.

Анализ кристаллов ZnS после изотермического опыта при 900° показал, что и при этой температуре вюртцитовая фаза неустойчива: судя по порошковой дифрактограмме, она нацело трансформировалась в сфалерит.

Результаты опытов с иодом подтверждают сделанное выше предположение о том, что достигаемые в системе Zn — ZnS при подходе со стороны 2H состояния структуры вызваны наличием избыточного цинка, способного интенсивно диффундировать в матрицу ZnS. Избыточный цинк является чисто кинетическим фактором, препятствующим превращению 2H → 3C.

В системе Zn — ZnS — J_2 это кинетическое препятствие снимается за счет замедления процесса диффузии атомов цинка в кристаллы, что приводит к полному переходу 2H → 3C.

Таким образом, результаты опытов в системе Zn — ZnS — J_2 показывают, что при минимальных для ZnS легучествах серы и температурах 800 — 900° термодинамически устойчива сфалеритовая модификация сульфида цинка.

СИСТЕМА ZnS — NaOH — H₂O

С целью найти причины образования вюртцита в гидротермальных условиях мы выполнили серию экспериментов по изучению взаимодействия ZnS с растворами NaOH различной концентрации.

Опыты проводили с использованием системы внешней поддержки давления. Реакционными сосудами служили золотые пробирки объемом по ~5,5 или ~2,5—3 см³. В эти пробирки помещали шихту ZnS (spB либо wzA) и заливали раствор NaOH требуемой концентрации (от 2 до 14*m*). В продолжение опытов (6 либо 30 сут) поддерживали постоянную температуру по всей длине автоклава. Температура 550°C, как и давление 500 атм, были одинаковыми во всех опытах.

Шихта ZnS после опыта была хорошо раскристаллизована, отдельные кристаллики достигали иногда 0,1—0,2 мм. Кристаллы были бесцветными и имели пластинчатый габитус. Их анализ выполняли сразу после снятия опытов на дифрактометре ДРОН-1 (FeK_{α,β}-излучение) с помощью приемов, описанных ранее (см. гл. II). Моляльность NaOH после опытов устанавли-

Таблица 8

Результаты опытов по изучению взаимодействия ZnS с растворами NaOH при 550°C и 500 атм

№ опыта	Исходная шихта		Навеска шихты (М _{мс}), г	Вес раствора (М _ж), г	M _ж /M _{мс}	Продолжительность опыта, сут	Содержание 2Н-фазы в ZnS после опыта, %	Моляльность NaOH после опыта
	Состав	Содержание вюрцита, %						
2mNaOH								
2—1	spB	15	0,200	0,98	4,9	30	0 ^s	Не опр.
2—2	wzA	100	0,200	0,98	4,9	30	0 ^s	»
4mNaOH								
2—3	spB	15	0,200	1,04	5,2	30	0 ^s	»
2—4	wzA	100	0,200	1,04	5,2	30	0 ^s	»
6mNaOH								
2—5	spB	15	0,200	1,08	5,4	30	0 ^s	»
2—6	wzA	100	0,200	1,08	5,4	30	0 ^s	»
8mNaOH								
2—7	spB	15	0,500	0,44	0,9	6	0 ^s	»
2—8	wzA	100	0,350	0,50	1,4	6	0 ^{s, w}	7,6
2—9	spB	15	0,300	0,44	1,5	6	0 ^{s, w}	8,3
2—10	wzA	100	0,080	0,44	5,5	6	8 ^s	7,6
2—11	spB	15	0,090	0,50	5,6	6	0 ^s	Не опр.
2—12	spB	15	0,100	0,57	5,7	6	6 ^s	10,4 ?
2—13	spB	15	0,200	1,14	5,7	30	0 ^s ; 2 ^w	Не опр.
2—14	wzA	100	0,200	1,14	5,7	30	0 ^s ; 3 ^w	»
2—15	spB	15	0,025	0,50	20,0	6	27 ^s	8,5
10mNaOH								
2—16	wzA	100	0,200*	0,59	3,0	6	0 ^{s, w}	10,6
2—17	spB	15	0,090	0,52	5,8	6	9 ^s	Не опр.
2—18	spB	15	0,025	0,52	20,8	6	29 ^w	9,7
14mNaOH								
2—19	spB	15	0,400	0,49	1,2	6	0 ^{s, w}	Не опр.
2—20	wzA	100	0,100	0,62	6,2	6	10 ^s	13,8

Примечание. s — по методу Ф. Г. Смита [Smith, 1955], w — по нашей методике [Таусон, 1973] (см. гл. II).

вали титрованием отфильтрованных и разбавленных растворов 0,1N раствором HCl в присутствии метилоранжа. Условия экспериментов и результаты изучения продуктов представлены в табл. 8.

Согласно данным С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса [Scott, Barnes, 1972], при 550°C вюртцит должен быть устойчив, начиная приблизительно с 5-моляльной концентрации NaOH, причем общее давление почти не играет роли. В наших экспериментах (см. табл. 8) этот результат не воспроизводится: независимо от концентрации раствора при низких значениях соотношения масс раствора и твердой фазы ($M_{\text{ж}}/M_{\text{тв}}$) образуется сфалерит. В то же время обнаруживается не исследованное в работе С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса влияние $M_{\text{ж}}/M_{\text{тв}}$: при большем избытке раствора образуются кристаллы с большим содержанием 2Н-формы. Можно предположить, что вюртцит формируется метастабильно — при закалке высокотемпературных растворов. Рассмотрим этот вопрос на основе полученных данных (см. табл. 8).

Оценка растворимости ZnS в растворах NaOH в условиях наших опытов может быть выполнена путем экстраполяции данных Р. А. Лодиза и др. [Laudise e. a., 1965] по температуре и их интерполяции по концентрации NaOH. Такая оценка (безусловно, очень приблизительная) дает величину растворимости порядка 4,5—5 вес.%. Можно предположить, что в результате быстрого охлаждения раствора концентрация ZnS уменьшится на величину порядка 1 вес.%. Это вполне реально хотя бы потому, что такому падению растворимости соответствует уменьшение температуры в небольшом интервале 550—500°. Если закалочный ZnS имеет структуру вюртцита, то его содержание в кристаллических продуктах опытов легко вычислить исходя из данных табл. 8. Результаты этих расчетов представлены в табл. 9, где приведены также наблюдаемые концентрации вюртцита в пробах. Видно, что рассчитанные и наблюдаемые содержания вюртцита согласуются между собой. Полученные результаты должны рассматриваться как сугубо ка-

Таблица 9

Сравнение наблюдаемых содержаний вюртцита в пробах и вычисленных в предположении о его закалочном происхождении (система ZnS — NaOH — H₂O, 550°C, 500 атм)

№ опыта	Содержание вюртцита, %		Концентрация NaOH, <i>m</i>	№ опыта	Содержание вюртцита, %		Концентрация NaOH, <i>m</i>
	наблюдаемое	вычисленное			наблюдаемое	вычисленное	
2—15	27	20,0 ₄	8	2—8	0	1,4	8
2—14	(3)	5,7 ₁	8	2—7	0	0,9	8
2—13	(2)	5,7	8	2—18	29	20,8	10
2—12	6	5,7	8	2—17	9	5,8	10
2—11	0	5,6	8	2—16	0	3,0	10
2—10	8	5,5	8	2—20	10	6,2	14
2—9	0	1,4	8	2—19	0	1,2	14

чественные, но они тем не менее подтверждают возможность закалочного происхождения вюртцита в опытах. Это тем более важно, что пока нет ясности в вопросе о других факторах, обуславливающих зависимость содержания гексагональной фазы от соотношения $M_{\text{ж}}/M_{\text{тв}}$.

Из наблюдений С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса [Scott, Barnes, 1972; Scott, 1968] следует, что при высоких концентрациях NaOH в растворах присутствуют ионы SO_4^{2-} , существование которых подтверждается также появлением в некоторых опытах сульфата натрия. Но хорошо известно, что из сульфатных растворов происходит совместная кристаллизация сфалерита и метастабильного вюртцита как при близких к комнатной, так и при более высоких температурах (более подробно см. в гл. I). Это приводит к заключению, что метастабильная кристаллизация вюртцита в растворах NaOH при их концентрационном пересыщении в отношении ZnS вполне возможна. В опытах С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса синтез проходил в температурном градиенте порядка 2 град/см. Существование постоянного пересыщения раствора в зоне роста при наличии благоприятного SO_4^{2-} -ионного окружения, по-видимому, и вызывало метастабильную кристаллизацию вюртцита. Установленная С. Д. Скоттом и Х. Л. Барнсом зависимость кристаллических форм от температуры и концентрации NaOH тоже находит здесь свое объяснение: оба эти параметра, безусловно, влияют как на величину пересыщения (из-за значительного влияния концентрации NaOH и особенно температуры на растворимость ZnS) [Laudise e. a., 1965], так и на концентрацию SO_4^{2-} -ионов.

Можно предположить также, что причина метастабильной кристаллизации вюртцита — вхождение кислорода в ZnS в количествах, превышающих предел его растворимости в сфалеритовой структуре при данной температуре. С. Д. Скотт и Х. Л. Барнс учитывали эту возможность и поэтому выполнили измерения параметров элементарных ячеек сфалерита и вюртцита, которые совпали со значениями, полученными для чистого сульфида цинка (5,4093Å для сфалерита). Наши измерения параметра ячейки сфалерита из опытов с наиболее крепкими щелочными растворами в целом подтвердили этот результат: a_0 сфалерита составлял 5,4085—5,4090 ± 0,0005Å. Однако, согласно данным Н. К. Морозовой и др. (1979), рост кристаллов ZnS в щелочных гидротермальных средах сопровождается захватом больших количеств кислорода (до 0,7—0,8 ат.%), образующего с ZnS гомогенный твердый раствор. Указанные количества кислорода были определены нейтронно-активационным методом, причем параметр элементарной ячейки сфалерита был равен 5,40920 ± 0,00005Å, т. е. соответствовал параметру чистого ZnS. Причину последнего авторы [Моро-

зова и др., 1979] видят в объемной компенсации, достигающейся совместным вхождением в ZnS кислорода и щелочного металла. Поэтому соответствие параметров ZnS стандартным значениям не является достаточным аргументом в пользу отсутствия в нем изоморфного кислорода.

Таким образом, представленные выше результаты опытов по изучению взаимодействия сульфида цинка с растворами NaOH указывают на возможность метастабильного образования вюртцита в системе ZnS — NaOH — H₂O. Предположение о метастабильной и, что наиболее вероятно, закалочной природе вюртцита в опытах с NaOH позволяет объяснить зависимость содержания вюртцита в продуктах опытов от соотношения масс раствора и твердой фазы, по крайней мере, на качественном уровне. Эта зависимость не имеет удовлетворительного объяснения в рамках гипотезы С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса о влиянии летучести серы (величина которой, по их мнению, однозначно задается концентрацией NaOH при постоянных *P* и *T*) на фазовые отношения сфалерита и вюртцита в гидротермальных условиях.

Глава IV

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ

И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ В СУЛЬФИДНЫХ СИСТЕМАХ С ZnS

ПРИРОДНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СИСТЕМЫ ZnS — MnS — FeS — CdS — HgS

Природные сфалериты обычно богаты примесями. Главные из них — железо, марганец и кадмий — в той или иной, но обычно в достаточно высокой по сравнению с другими примесями концентрации можно найти в любом образце сфалерита или вюртцита. Сводки анализов [Stoiber, 1940; Нестерова, 1961; Кабанова, 1968] позволяют установить, что железо наиболее часто встречается в сфалерите в концентрации 0, *n* — 15%, кадмий — 0, *n* — 1%, марганец — 0, *n* — 1%.

В последнее время были выделены изоморфные ряды, образованные ZnS с сульфидами Mn, Cd и Hg, и установлены следующие разновидности сфалерита: 1 — марганецсодержащий сфалерит (до 13 мол. % MnS [Юшкин и др., 1974]); 2 — кадмийсодержащий сфалерит (до 7 мол. % CdS [Макеев, Павлов, 1977]); 3 — ртутьсодержащий сфалерит (до 8 [Васильев, Лаврентьев, 1969] и даже до 18 и 25 мол. % HgS [Васильев, Лаврентьев, 1976; Груздев, 1975]). Подобные этим разновидности

вюртцита тоже известны, за исключением ртутьсодержащей. Кадмиевый вюртцит (41,5—57,6 мол. % CdS [Hurlbut, 1957]) составляет с цинковым гринокитом (~26 мол. % ZnS [Бурьянова, 1960] и ~13 мол. % ZnS [Аксенов и др., 1970]) ряд природных гексагональных твердых растворов (Zn, Cd) S. Известна также марганцевая разновидность вюртцита — эритроцинкит [Минералы, 1960; Smith e. a., 1957].

Встречаются сфалериты с повышенным содержанием сразу двух главных примесей. Например, ассоциирующий с троилитом сфалерит из железного метеорита Одесса содержит 33,9—47,9 мол. % FeS и 9,8—18,2 мол. % MnS [El Goresy, 1967]. При еще более высоких содержаниях марганца твердый раствор (Zn, Fe, Mn) S имеет вюртцитовую структуру: Ф. Г. Смит и др. [Smith e. a., 1957] описали вюртцит из Ллаллагуа (Боливия) с ~31 мол. % MnS и ~26 мол. % FeS.

Значительная примесь кадмия (1,3—9,2 вес. %) наряду с железом (в среднем 6,3 вес. %) установлена в сфалеритах из высокотемпературной платино-теллуридной ассоциации месторождения Октябрьское Талнахского рудного узла [Коваленкер и др., 1978]. В этой же ассоциации был обнаружен и цинковый хоулит, содержащий в среднем около 44 мол. % ZnS, 7,5 мол. % FeS и 1—2 вес. % Cu.

Ртуть в сфалерите не столь обычна, как Fe, Mn и Cd. Сфалерит из полиметаллических месторождений содержит, как правило, 10^{-4} — 10^{-3} % Hg, однако количество Hg резко повышено в сфалерите ртутных месторождений и месторождений, генетически с ними связанных [Озерова, Груздев, 1975; Сауков и др., 1972]. Кроме уже упоминавшегося ртутьсодержащего сфалерита, твердые растворы системы ZnS—HgS представлены в природе следующими минералами и разновидностями: цинксодержащим метациннабаритом (гвадалкацаритом), в котором обычно содержится 7—9 [Дэна и др., 1950; Новикова, 1959; Васильев, 1963], а иногда до 35—46 мол. % ZnS [Груздев, 1975; Leonard e. a., 1978]; недавно открытым минералом полгемуситом (polhemusite) с 10—22 мол. % HgS, предположительно являющимся метастабильной тетрагональной модификацией ртутьсодержащего сульфида цинка [Leonard e. a., 1978], и киноварью, в которой установлено до 1 вес. % цинка, причем форма его нахождения не изучена [Сауков и др., 1972]. В ртутьсодержащих сфалеритах отмечается присутствие кадмия примерно до 2 мол. % CdS [Васильев, Лаврентьев, 1976] — здесь мы уже имеем дело с системой ZnS — HgS — CdS, которая представлена в природе еще двумя минеральными разновидностями: сауковитом с 21 мол. % CdS и 10 мол. % ZnS [Васильев, 1966] и кадмийсодержащим гвадалкацаритом с 9,7 мол. % CdS и 24,7 мол. % ZnS [Безуглый, 1975].

Таким образом, природные твердые растворы сульфидов цинка, железа, марганца, кадмия и ртути не только широко

распространены, но и весьма разнообразны по своему химическому составу, что делает геохимически перспективным изучение пределов устойчивости структурных типов, реализующихся в минералах рассматриваемой системы.

В отношении политипии ZnS задача состоит в том, чтобы установить природу связи политипии с элементами-примесями. Факт существования этой связи для Mn, Cd, Fe и некоторых других примесей подтверждают многочисленные природные наблюдения [Smith, 1955; Shroll, 1953; Платонов, 1964; Рамдор, 1962; Платонов, Поваренных, 1967; Платонов и др., 1969; Udubasa e. a., 1974]. В главе I мы рассмотрели возможные причины влияния примесей на структуру ZnS и выяснили, что элементы-примеси могут приводить к стабильному образованию вюртцита (а может быть, и других некубических политипов?), определять структуру на стадии зародышеобразования и вызывать метастабильную кристаллизацию политипов, а также способствовать сохранению некубических политипов, образованных метастабильно. Уверенно отнести тот или иной твердый раствор к стабильному или метастабильному образованию можно только на основе фазовой диаграммы соответствующей системы.

СИСТЕМА ZnS — MnS

Литературные сведения

Сульфид марганца существует в трех полиморфных модификациях. Зеленая модификация (α -MnS) кристаллизуется в структурном типе NaCl и известна в природе как минерал алабандин. Две красные формы имеют структуры типа сфалерита (β -MnS) и вюртцита (γ -MnS). Алабандин является стабильной формой, а красные модификации неустойчивы и связаны с ним монотропными переходами [Schnaase, 1933; Neuhaus, Steffen, 1970]. Энтальпия перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ MnS составляет $-1,2$ ккал/моль [Rossini e. a., 1952]. Сульфид марганца — соединение с узкой областью гомогенности, причем характеризуется дефицитом металла, увеличивающимся с повышением температуры от $0,2 \cdot 10^{-2}$ ат. % при 527°C до $6 \cdot 10^{-2}$ ат. % при 1000°C [Rau, 1978b].

В природе обнаружена лишь одна из красных модификаций сульфида марганца — γ -MnS [Baron, Debuser, 1957], найденная в органических илах Балтийского моря.

Х. Шназе [Schnaase, 1933] впервые изучил смесимость ZnS и MnS методом сосаждения компонентов из водных растворов солей при кипячении. Он же измерил параметры элементарных ячеек трех модификаций MnS. Твердые растворы со структурой сфалерита имели область несмесимости в интервале 80 —

20 мол. % MnS. В отношении смесимости на основе вюртцитовой модификации не сделано определенного вывода, хотя твердые растворы, содержавшие 84 и 32 мол. % MnS, также были получены. Экспериментальные данные привели Х. Шназе к выводу о влиянии на смесимость условий осаждения, хотя следует отметить, что, скорее всего, здесь имела место метастабильная смесимость.

Ф. А. Крегер [Kröger, 1939], изучая систему методом спекания в присутствии KCl, установил, что вхождение Mn в ZnS понижает температуру сфалерит-вюртцитового превращения. Он показал, что твердые растворы вюртцита могут содержать до 52 мол. % MnS и параметр их элементарной ячейки a_0 подчиняется правилу Vegarda.

Г. Куллеруд [Kullerud, 1953] подтвердил понижение температуры сфалерит-вюртцитового перехода по мере вхождения Mn в структуру ZnS.

Р. Юза и др. [Jusa e. a., 1956] исследовали смесимость ZnS—MnS методом сухого спекания при 600°. Они установили, что сфалерит может содержать до 10 мол. % MnS, а более марганцовистые кристаллы имеют структуру вюртцита. Содержание MnS в вюртците, равновесном с алабандином при 600°, авторы [Jusa e. a., 1956] оценили в 43 мол. %.

Б. Дж. Скиннер [Skinner, 1961] и Б. Дж. Скиннер, П. М. Бетке [Skinner, Bethke, 1961] установили линейные зависимости параметров элементарных ячеек сфалерита и вюртцита от содержания MnS, исследовав эти зависимости в интервале 0—8 мол. % MnS в сфалерите и 0—50 мол. % MnS в вюртците на образцах, полученных методом пиросинтеза. Они не обнаружили сложных политипов в смешанных кристаллах вюртцита (Zn, Mn)S.

П. М. Бетке и П. Б. Бартон [Bethke, Barton, 1971b] изучили систему ZnS—MnS—PbS в интервале 600—850° при ~1 атм. Они показали, что поле устойчивости сфалерита расширяется с понижением температуры. Эти данные, по-видимому, можно применить к бинарному разрезу ZnS—MnS, поскольку растворимость PbS в смешанных кристаллах (Zn, Mn) S очень мала [Bethke, Barton, 1971b].

А. Нойхауз и Р. Стеффен [Neuhaus, Steffen, 1970] изучили систему ZnS—MnS с помощью твердофазного синтеза при давлении 1 бар и при высоких давлениях (до 140 кбар). Они установили, что фазовая диаграмма системы относится к эвтектоидному типу, и подтвердили крайне малую смесимость на стороне MnS (менее 1 мол. % ZnS при $T = 1000^\circ$ и P до нескольких кбар). Положение эвтектоидной точки, отвечающей равновесию сфалерит—вюртцит—алабандин и фиксирующей нижнюю температурную границу устойчивости вюртцита при данном давлении, было определено при $P = 25$ кбар как 880° и 12 мол. % MnS в вюртците и при $P = 15$ кбар как 700° и

16 мол. %. Вюртцит-алабандиновый сольвус при $P_0 = 1$ бар был определен как прямая линия с большим углом наклона к оси составов (около 100° на 1,8 мол. % MnS) и линейно экстраполирован от 700° к более низким температурам. Результаты опытов при 600 и 500° , выходящие за пределы сольвуса, А. Нойхауз и Р. Стеффен не учитывают, относя искривление за счет возможной неравновесности.

Поскольку интересующий нас «гидротермальный» интервал давлений не был предметом исследования в работе А. Нойхауза и Р. Стеффена, мы предприняли расчет положения вюртцит-алабандинового сольвуса при 1 кбар, исходя из данных для 1 бар и 15 кбар [Neuhaus, Steffen, 1970]. Расчет выполнен в приближении идеального твердого раствора [Barton, Toulmin, 1966]. Для него на бинарном сольвусе (если не учитывать PT -зависимости мольных объемов фаз)

$$\int_{N_{P_0, T}^{wz}}^{N_{P, T}^{wz}} \frac{dN_{MnS}^{wz}}{N_{MnS}^{wz}} = - \frac{\bar{V}_{MnS}^{wz} - V^{al}}{RT} \int_{P_0}^P dp, \quad (26)$$

где N_{MnS}^{wz} — мольная доля MnS в вюртците, равновесном с алабандином; \bar{V}_{MnS}^{wz} — парциальный мольный объем MnS в вюртците; V^{al} — стандартный мольный объем MnS алабандиновой модификации. Для вычисления молекулярных объемов взяты значения параметров a_0 и c_0 элементарной ячейки гексагонального MnS, полученные в настоящей работе (c_0 — по линейной экстраполяции, см. рис. 15 и табл. 12), a_0 алабандина — по данным [PDF, 1960, № 6—0518]. Результаты пересчетов 15 кбар \rightarrow 1 кбар и 1 бар \rightarrow 1 кбар согласуются между собой в пределах 2 мол. % MnS в интервале $1100-900^\circ$ и 3—5 мол. % при $800-700^\circ$. С учетом принятых допущений сходимость надо признать хорошей, однако требование постоянства мольных объемов фаз менее точно выполняется для схемы 15 кбар \rightarrow 1 кбар, поэтому в дальнейшем эти результаты не использовались. Данные [Juza e. a., 1956; Kröger, 1939], относящиеся к вюртцит-алабандиновому равновесию, также были пересчитаны и вместе с упомянутыми результатами расчета по схеме 1 бар \rightarrow 1 кбар нанесены на сводную диаграмму состояния (см. рис. 20). На том же рисунке приведены составы стабильных фаз (Zn, Mn) S, известные из рассмотренных выше работ. Штрихпунктиром показана линейная экстраполяция вюртцит-алабандинового сольвуса, как она сделана А. Нойхаузом и Р. Стеффеном. Можно видеть, что она приводит к значительно более низкой эвтектоидной температуре, чем нелинейная экстраполяция, учитывающая данные опытов [Neuhaus, Steffen, 1970] при 600 и 500° . Большую неопределенность для низкотемпературных экстраполяций оставляют также литературные данные по сфалерит-вюртцитовому равновесию, особенно в отношении линии составов вюртцита.

Структурные особенности твердых растворов $ZnS - MnS$ также нуждаются в специальном исследовании, поскольку, как ясно из приведенной выше сводки и материалов предыдущего раздела, марганец играет структурно-активную роль, вызывая перестройку кубической решетки ZnS в гексагональную и, возможно, способствует проявлению сложных политипных форм. В этой связи определенный интерес представляют результаты экспериментов по отжигу тонких пленок ZnS , активированных марганцем, которые показали, что даже небольшая примесь этого элемента, сопоставимая с обычными его содержаниями в природных сфалеритах, приводит к формированию гексагональной структуры при температурах $500-600^{\circ}C$, т. е. значительно более низких, чем температура сфалерит-вюрцитового превращения в чистом ZnS [Костылев, Шерстяк, 1963].

В связи с изложенным очевидна необходимость прямого экспериментального изучения фазовых отношений в системе $ZnS - MnS$ при температурах ниже $600^{\circ}C$.

Особенности экспериментальной методики

Применялся метод гидротермального синтеза в двух вариантах: градиентном (I серия экспериментов) и изотермическом (II серия). Эксперименты проводились при температурах $550-300^{\circ}C$ и давлениях $250-1500$ атм. Гидротермальной средой служили растворы NH_4Cl (в ряде опытов растворы $NaOH$), а введение компонентов изучаемой системы осуществлялось в трех различных вариантах: 1) шихта $ZnS + MnS$ ($ZnS + MnS + S$); 2) шихта $MnS +$ добавка $ZnCl_2$ в раствор; 3) шихта $ZnS +$ добавка $MnCl_2$ в раствор.

В опытах I серии (градиентные опыты) в автоклав помещался один титановый вкладыш емкостью ~ 100 см³ и создавался температурный градиент от 0,1 до 1,8 град/см. Температурой опыта считалась температура верхней, более холодной, части сосуда. В опытах II серии (изотермические опыты) в автоклав помещались три вкладыша емкостью по ~ 25 см³ и выдерживалась одинаковая температура по всей длине автоклава. *PT*-условия и величина продолжительности экспериментов представлены в табл. 10, 13, 15.

Результаты градиентных опытов

В опытах данной серии в верхней части рабочего сосуда образовывались крупные (до 3 мм) кристаллы сфалерита, вюрцита, алабандина. Окраска кристаллов сфалерита варьировала от светло-коричневой до оранжево-красной, а вюрцита — от оранжево- до ярко-красной в зависимости от содержания марганца. Алабандин был представлен почти черными кристаллами (зелеными в тонких слоях), содержал около 0,1 вес. % Zn , и его

Результаты градиентных опытов в системе ZnS — MnS в растворах NH₄Cl

№ опыта	MnS в шихте ZnS+MnS, мол. %	Молярные концентрации компонентов в исходном растворе			Давление, атм	Градиент температуры, град/см	Продолжительность опыта, сут	Полученные фазы	MnS в шфалерите, мол. %	MnS в вюрцитите, мол. %
		ZnCl ₂	MnCl ₂	NH ₄ Cl						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
550°C										
3-1	80	—	—	2	1000	0,36	4	wz	—	31,8
3-2	85	—	—	2	1000	0,36	4	wz>>al	—	40,9
3-3	90	—	—	2	1000	0,36	4	wz, al	—	42,5
500°C										
3-4	0	—	—	1	1000	0,36	7	sp	0	—
3-5	0	—	3	0	1000	0,36	5	sp	4,0	—
3-6	0	—	3	0,25	1000	0,36	5	sp	3,7	—
3-7	0	—	3	1,5	1000	0,36	5	sp	3,6	—
3-8	0	—	3	2	1000	0,36	5	sp	3,6	—
3-9	20	—	—	2	1000	0,36	5	sp	0,6	—
3-10	40	—	—	2	1000	0,36	5	sp	1,7	—
3-11	50	—	—	1	1000	0,36	7	sp<<wz	Не опр.	26,3
3-12	64	—	—	2	1000	0,36	6	sp, wz	14	18
3-13	66	—	—	2	1000	0,36	6	sp, wz	16	19
3-14	70	—	—	1	1000	0,36	7	wz>al	—	38,7
3-15	72	—	—	2	1000	0,36	6	wz	—	27,7
3-16	80	—	—	2	1000	0,36	5	wz, al	—	39,6
3-17	85	—	—	2	1000	0,54	2	wz, al	—	45,4
3-18	90	—	—	2	1000	0,36	5	wz, al	—	40,7
3-19 *	100	—	—	2	1000	0,0	10	al	—	—
3-20	100	0,1	—	2	1000	0,36	5	wz, al	—	40,9
3-21	100	0,3	—	2	1000	0,36	4	sp, wz	15	21
3-22 **	100	0,45	—	2	1000	0,36	4	sp	7,1	—
3-23 **	100	0,5	—	2	1000	0,36	4	sp	7,1	—
3-24 **	100	0,5	—	2	1000	0,36	5	sp	6,4	—
3-25	100	2	—	2	1000	0,36	5	sp	0,37	—
400°C										
3-26	40	—	—	2	1000	0,7	7	sp	4,2	—
3-27	45	—	—	2	1000	0,7	7	sp	10,6	—
3-28	46	—	—	2	1000	0,54	7	sp	11,2	—
3-29	60	—	—	2	1000	0,36	10	sp<<wz	27,8	34,1
3-30	85	—	—	2	500	0,54	7	wz, al	—	47,8
3-31	85	—	—	2	1000	0,54	7	wz, al	—	41,2
3-32	85	—	—	2	1500	0,54	7	wz, al	—	35,0
3-33	90	—	—	2	1000	0,7	7	wz, al	—	43,2
3-34 **	100	0,5	—	2	1000	0,7	7	sp	13,7	—
350°C										
3-35	100	0,2	—	2	1000	≤0,1***	20	sp	31,3	—
340°C										
3-36	100	0,1	—	2	1000	0,1	30	sp, wz	[0,1; 44,5****]	46,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
300°C										
3—37 **	30	—	—	2	1000	0,7	20	sp	13,4	—
3—38	55	—	—	2	1000	0,7	30	sp<<wz, al	33,7	35,5
3—39	70	—	—	2	1000	0,7	30	sp<<wz, al	40,9	42,6
3—40	75	—	—	2	1000	0,7	30	wz, al	—	54,6
3—41	75	—	—	2	1000	0,7	30	wz, al	—	56,8
3—42	80	—	—	2	1000	0,7	30	wz, al	—	59,4
3—43	30	—	—	3	250	1,8	10	sp	14,8	—
3—44	95	—	—	3	250	1,8	10	sp<<wz, al	Не опр.	45,3
3—45	95	—	—	2	500	1,8	8	wz, al	—	79,0
3—46	95	—	—	2	1500	1,8	10	wz, al	—	77,3
3—47	98	—	—	3	250	1,8	10	sp<<wz, al	Не опр.	47,7

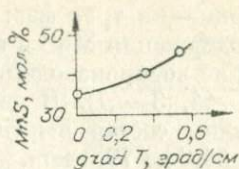
* Опыт по безградиентной схеме в системе $MnS - NH_4Cl - H_2O$.

** Отмечена значительная неоднородность кристаллов по содержанию MnS .

*** Случайный неконтролируемый градиент в опыте по безградиентной схеме.

**** Две фазы сфалеритовой структуры. Первоначально кристаллизовался почти чистый сфалерит, на него нарастал марганцовистый. al — алабандин; sp — смешанные кристаллы сфалеритовой, wz — вюрцитовой структуры.

Рис. 13. Состав вюртцита в ассоциации с алабандином как функция температурного градиента (500°C).



параметр элементарной ячейки соответствовал стандартному ($5,224 \pm 0,001 \text{ \AA}$, PDF, № 6—0518). Почти в каждом опыте появлялась ярко-розовая поликристаллическая фаза, образующая неравномерный налет на всей внутренней поверхности рабочего сосуда. Размеры отдельных зерен доходили до 0,02 мм. Фаза имела совершенно очевидное закалочное происхождение и была диагностирована рентгенографически как гексагональный сульфид марганца с вюртцитовой структурой ($\gamma\text{-MnS}$). С понижением температуры от 500 до 300° выход гексагонального MnS резко сокращался. При 550 и 500° наблюдалось вхождение в него цинка в количестве 5—6 мол. % ZnS, однако при 400 и 300° кристаллизовался практически чистый гексагональный MnS.

Условия и результаты градиентных экспериментов приведены в табл. 10. При разных температурах воспроизводимость результатов градиентных экспериментов была неодинаковой. Хорошая воспроизводимость получена при 500° . Из шихты ZnS + MnS и из шихты MnS, взаимодействующей с раствором ZnCl_2 , по мере увеличения от опыта к опыту отношения Mn/Zn кристаллизуются сфалерит, сфалерит + вюртцит, вюртцит, вюртцит + алабандин (см. табл. 10). Составы сосуществующих сфалерита и вюртцита и состав насыщенного марганцем вюртцита, сосуществующего с алабандином, воспроизводятся при постоянных T , P и ΔT независимо от формы введения компонентов в систему и от относительных количеств сокристаллизующихся фаз (опыты 3—12, 3—13, 3—21 и 3—14, 3—16, 3—18, 3—20). Обнаруживается, однако, определенное влияние величины температурного градиента (рис. 13), которое в экстраполяции к $\text{grad } T = 0$ согласуется с результатами описываемых ниже изотермических опытов. Из шихты ZnS + добавка MnCl_2 в раствор не удалось получить высокомарганцовистых кристаллических фаз: даже при 3-моляльной концентрации MnCl_2 (при 500°) кристаллизуется сфалерит, содержащий всего лишь 3,6—4,0 мол. % MnS (опыты 3—5, 3—6, 3—7, 3—8). В то же время обратное взаимодействие (MnS с раствором ZnCl_2) приводит к появлению вюртцита уже при 0,3-моляльной добавке ZnCl_2 в раствор (опыт 3—21), а при 2-моляльной концентрации ZnCl_2 кристаллизуется почти чистый сфалерит (0,37 мол. % MnS, опыт 3—25), т. е. происходит практически полное замещение сульфида марганца сульфидом цинка.

В опытах, проведенных при 400 , и особенно 300° , влияние температурного перепада оказалось значительным. Были полу-

чены ассоциации трех фаз: сфалерит + вюртцит + алабандин, причем содержания MnS в сфалеритах и вюртцитах из этих ассоциаций не воспроизводились от опыта к опыту (опыты 3—38, 3—39, 3—44, 3—47). В двухфазных ассоциациях вюртцит + алабандин состав вюртцита изменялся в широких пределах — от 54,6 до 79,0 мол. % MnS, причем самые высокомарганцовистые вюртциты были получены при наибольшем из примененных температурных градиентов — 1,8 град/см (опыты 3—45, 3—46). Максимальное содержание MnS в сфалерите, ассоциирующем с вюртцитом, было зафиксировано при 340° в опыте 3—36 и составило 44,5 мол. %. Существенно, что даже очень небольшой температурный градиент в системе (порядка 0,1 град/см) приводит к значительному пересыщению сфалерита примесью MnS относительно равновесной ее растворимости в этих же условиях, установленной в изотермических опытах (сравните опыты 3—35, 3—36 с данными табл. 14).

В связи с рассмотренными выше особенностями фазовых отношений в системе в условиях температурного перепада при построении фазовой диаграммы (см. рис. 20) результаты градиентных опытов нами не учитывались. Полученный в них крупнокристаллический материал был использован для кристаллохимического изучения изоморфных смесей (Zn, Mn)S в широких диапазонах их составов, включая метастабильные области.

Особенности структуры и морфологии кристаллов твердых растворов системы ZnS — MnS

В целом методом температурного перепада были синтезированы и исследованы смешанные кристаллы (Zn, Mn)S сфалеритовой структуры с содержаниями MnS от 0 до 44 мол. %, а вюртцитовой — от 26 до 79 мол. % (с учетом закалочного гексагонального MnS—до 100 мол. %). Результаты измерения параметров элементарных ячеек 34 образцов, полученных в различных условиях, указанных в табл. 10, приведены в табл. 11. На рис. 14, 15 эти результаты представлены графически. Как видно из этих рисунков, они хорошо согласуются с данными [Skinner, 1961; Skinner, Bethke, 1961], относящимися к более узким (чем в наших опытах) интервалам составов твердых растворов. Уравнения прямых, описывающие зависимости параметр — состав, были рассчитаны методом наименьших квадратов (для c_0 вюртцита — до 59,4 мол. % MnS, т. е. на приблизительно линейном участке, см. рис. 15) по данным табл. 11:

$$\begin{aligned}
 a_0^{\text{wz}} &= 3,822 + 0,00162 \cdot \text{мол. \% MnS}, \\
 c_0^{\text{wz}} &= 6,260 + 0,00198 \cdot \text{мол. \% MnS}, \\
 a_0^{\text{sp}} &= 5,409 + 0,00179 \cdot \text{мол. \% MnS}.
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

Параметры элементарных ячеек и составы изоморфных смесей (Zn, Mn)S
в системе ZnS — MnS

№ опыта	MnS в смешан- ных крис- таллах, мол. %	a_0^{sp} , Å	$\pm \Delta a_0^{sp} \times$ $\times 10^3$, Å	a_0^{wz} , Å	$\pm \Delta a_0^{wz} \times$ $\times 10^3$, Å	c_0^{wz} , Å	$\pm \Delta c_0^{wz} \times$ $\times 10^3$, Å
3-4	0	5,4078	0,8	—	—	—	—
3-25	0,37	5,410	1	—	—	—	—
3-9	0,6	5,4095	0,8	—	—	—	—
3-10	1,7	5,4118	0,8	—	—	—	—
3-26	4,2	5,4170	0,8	—	—	—	—
3-24	6,4	5,4213	0,8	—	—	—	—
3-23	7,1	5,4195	0,8	—	—	—	—
3-22	7,1	5,4214	0,8	—	—	—	—
3-27	10,6	5,4281	0,8	—	—	—	—
3-28	11,2	5,4314	0,8	—	—	—	—
3-37	13,4	5,4334	0,8	—	—	—	—
3-34	13,7	5,433	1	—	—	—	—
3-43	14,8	5,441	1	—	—	—	—
3-35	31,3	5,463	1	—	—	—	—
wzA *	0	—	—	3,821	1	6,255	2
3-11**	26,3	—	—	3,862	1	6,315	1
3-15	27,7	—	—	3,8660	0,6	6,320	1
3-1	31,8	—	—	3,8780	0,6	6,323	1
3-29**	34,1	—	—	3,881	1	6,334	1
3-32	35,0	—	—	3,8778	0,6	6,331	1
3-14	38,7	—	—	3,8862	0,6	6,336	1
3-16	39,6	—	—	3,8862	0,6	6,340	1
3-18	40,7	—	—	3,8846	0,6	6,336	1
3-20	40,9	—	—	3,8838	0,6	6,340	1
3-2	40,9	—	—	3,8888	0,6	6,340	1
3-31	41,2	—	—	3,8926	0,6	6,347	1
3-3	42,5	—	—	3,8910	0,6	6,341	1
3-33	43,2	—	—	3,894	1	6,354	2
3-17	45,4	—	—	3,8962	0,6	6,351	1
3-30	47,8	—	—	3,8966	0,6	6,350	1
3-40	54,6	—	—	3,9118	0,6	6,367	2
3-41	56,8	—	—	3,9114	0,6	6,368	2
3-42	59,4	—	—	3,9204	0,6	6,379	2
3-45	79,0	—	—	3,949	1	6,408	2
3-31***	95,5	—	—	3,979	1	6,434	2
3-19***	100	—	—	3,981	1	6,434	2

* См. гл. III.

** Присутствовал также sp (не более 10%).

*** Закалочные фазы (гексагональный MnS).

Среднеквадратичные отклонения от этих зависимостей составили $0,0024 \text{ \AA}$ для a_0^{wz} ; $0,0039 \text{ \AA}$ для c_0^{wz} и $0,0019 \text{ \AA}$ для a_0^{sp} . Первые два уравнения хорошо согласуются с установленными Б. Дж. Скиннером и П. М. Бетке [Skinner, Bethke, 1961]. Что же касается третьего, то оно отличается от приведенного Б. Дж. Скиннером [Skinner, 1961] тем, что имеет коэффициент перед мольной концентрацией MnS $0,00179$, а не $0,00202$.

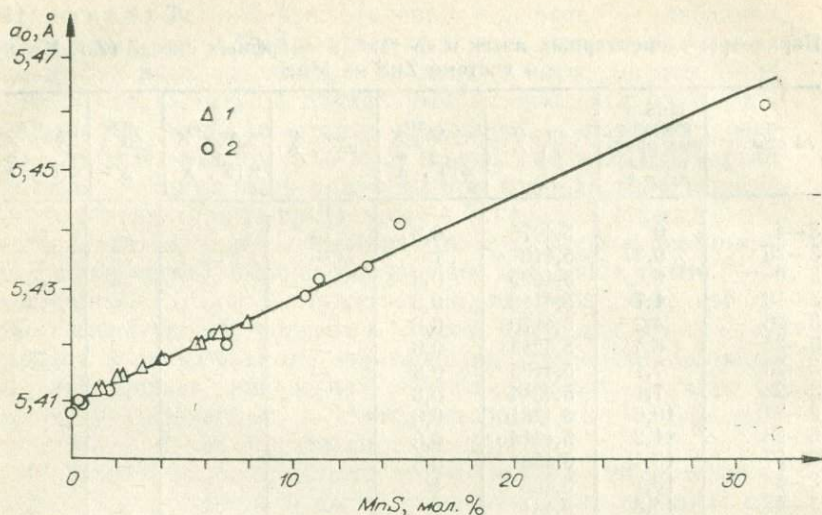


Рис. 14. Зависимость параметра элементарной ячейки сфалерита от содержания MnS.
1 — данные Б. Дж. Скиннера [Skinner, 1961]; 2 — наши данные.

П. М. Бетке и П. Б. Бартон [Bethke, Barton, 1971b] показали, что Б. Дж. Скиннер допустил ошибку при выводе этого уравнения, приняв в ряде составов весовые содержания за мольные. Они привели исправленное значение коэффициента — 0,00186, вполне согласующееся с полученным нами.

В табл. 12 сопоставляются наблюдаемые параметры элементарных ячеек красных модификаций MnS со значениями, полученными путем расчета по уравнениям (27), т. е. в предположении линейности во всем интервале составов (правило Вегарда).

Таблица 12

Сопоставление наблюдаемых значений параметров элементарных ячеек (Å) красных модификаций MnS с установленными экстраполяцией по уравнениям регрессии (27) для системы ZnS — MnS

Модификация	Параметр	H. Schaase (1933)*	L. Corliss е. а. (1956)	Настоящая работа	
				Закалочный MnS	Экстраполяция параметров (Zn, Mn)S на чистый MnS
β — MnS (структура сфалерита)	a_0	$5,611 \pm 0,002$	$5,606 \pm 0,003$	—	$5,588 \pm 0,002$
γ — MnS (структура вюртцита)	a_0	$3,984 \pm 0,002$	$3,987 \pm 0,003$	$3,981 \pm 0,001$	$3,984 \pm 0,002$
	c_0	$6,445 \pm 0,004$	$6,438 \pm 0,003$	$6,434 \pm 0,002$	$6,458 \pm 0,004$

* Переведено из кХ.

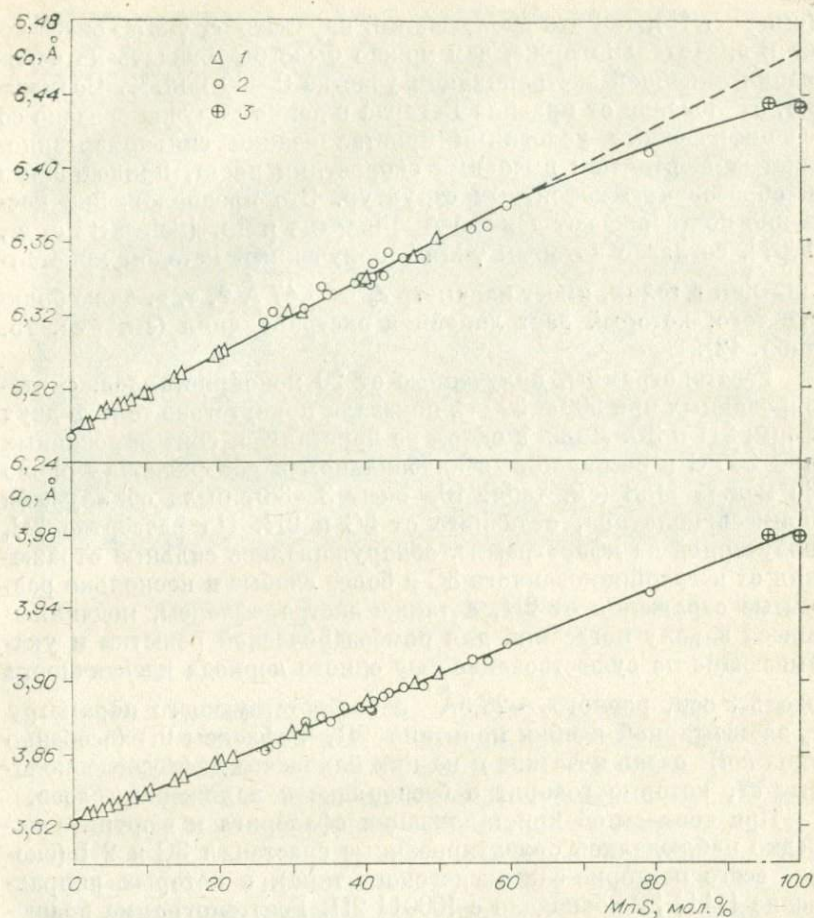


Рис. 15. Параметры элементарной ячейки смешанных кристаллов (Zn, Mn)S со структурой вюртцита.

1 — данные В. Дж. Скиннера и П. М. Бетке [Skinner, Bethke, 1961]; 2, 3 — наши данные (2 — кристаллы, полученные методом гидротермального градиентного синтеза; 3 — закалочные фазы).

Лишь в одном случае — a_0 вюртцитовых твердых растворов (Zn, Mn)S — можно уверенно говорить о подчинении правилу Вегарда. Для кубической серии твердых растворов трудно сделать определенный вывод в этом отношении главным образом из-за недостатка экспериментальных данных, хотя совершенно очевидно, что, по крайней мере, в интервале 0—20 мол. % MnS зависимость параметр — состав линейна или очень близка к ней (см. рис. 14). Зависимость c_0 — состав смешанных кристаллов вюртцита в интервале 0—60 мол. % MnS тоже линейна, но при более высоких содержаниях MnS она нарушается

(см. рис. 15), так что наблюдаемый параметр c_0 γ -MnS оказывается значительно ниже, чем можно было бы ожидать на основании линейной экстраполяции участка 0—60 мол.%. Возможно, отклонение от правила Вегарда в данном случае связано со специфическими условиями кристаллизации сильномарганцовистых вюртцитов: высокими скоростями роста, приводящими к образованию дефектных структур. Это предположение косвенно подтверждают данные А. Шварца и др. [Schwartz e. a., 1967], согласно которым γ -MnS, полученный методом кристаллизации в гелях, имеет параметр $c_0 = 6,47 \text{ \AA}^*$, т. е. даже больше того, который дает линейная экстраполяция (см. рис. 15, табл. 12).

Рентгенограммы, полученные от 20 монокристаллов, синтезированных при 500 и 300°C, показали присутствие только двух форм: 2Н и 3С. Лишь в одном из кристаллов, синтезированных при 300°C в ассоциации с алабандином и содержавших около 35 мол.% MnS (см. табл. 10, опыт 3—38), была обнаружена примесь политипа, отличного от 3С и 2Н. На развертке *hol*, полученной на кфорограмме, обнаруживались сильные отражения от несдвойникового 3С и более слабые и несколько размытые отражения от 2Н, а также экстрарефлексы, подчиняющиеся закону погасаний для ромбоэдрической решетки и указывающие на существование еще одного периода идентичности вдоль *c*-оси, равного $\sim 28,5 \text{ \AA}$ и соответствующего параметру c_0 элементарной ячейки политипа 9R. Рефлексы 9R (особенно типа *hol*) очень нечеткие и на них наложены диффузные полосы $\parallel c^*$, которые говорят о беспорядке в наложении слоев.

При совместной кристаллизации сфалерита и вюртцита нередко наблюдались ориентированные сростания 3С и 2Н (скорее всего повторно-эпитаксиального типа), в которых направление $[111]$ 3С совпадало с $[0001]$ 2Н. Рентгенограмма вращения вокруг оси *c* (тригональная установка) одного из таких кристаллов приведена на рис. 16, а. Видны характерные тройки отражений в рядах $h - k \neq 3N$ — в середине оказывается рефлекс 2Н, вверху и внизу — отражения 3С. Рентгенограмма симметрична относительно нулевой слоевой линии, хотя это, конечно, не отвечает реальной симметрии кристалла: в методе вращения плоскость обратной решетки проходит сферу отражения 4 раза. Съемка рентгенограммы колебания показала, что кристалл не сдвойникован.

В низкотемпературных (300°) высокомарганцовистых вюртцитах установлен одномерный структурный беспорядок, который проявляется в наложении диффузных полос на ряды $h - k = 3N \pm 1$ обратной решетки. На рис. 16, б и в даны рентге-

* К сожалению, ошибку измерения А. Шварц и др. не указывают.

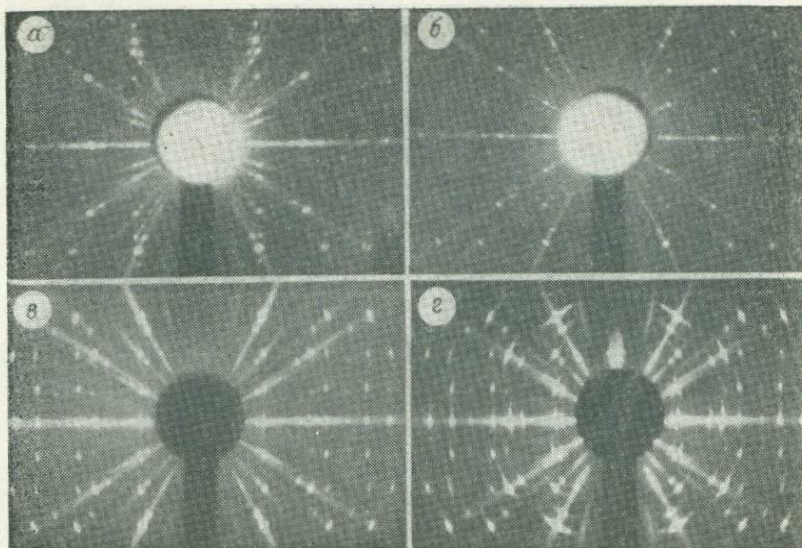


Рис. 16. Рентгенограммы вращения вокруг оси c кристаллов $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{S}$.
 а — $3\text{C}+2\text{H}$, 500°C ; б — 2H , 500°C ; в — 2H , 300°C ; г — 2H , 300°C .

нограммы вращения вокруг оси c двух кристаллов вюртцита приблизительно одинакового состава, полученных при разных температурах (б — при 500° , опыт 3—14; в — при 300° , опыт 3—39). Кристаллы отличаются только степенью слоевой упорядоченности структуры вдоль оси c . Низкотемпературные кристаллы очень часто имеют мозаичное строение. Они дают рентгенограммы типа представленной на рис. 16, г. По существующим взглядам, мозаичность — это результат нарушения идеальной структуры кристалла из-за присутствия в нем химических и физических неоднородностей [Григорьев, 1971]. В нашем случае мозаичность, по всей видимости, была вызвана неравновесными условиями роста и неоднородным вхождением примеси в кристаллы, следствием которых было образование неодинаково ориентированных блоков, иногда с хорошо различимыми границами. На рис. 17 на грани $\{100\}$ кристалла сфалерита с 11,2 мол. % MnS , полученного при 400°C , хорошо видны следы дефектного роста.

Морфологические исследования кристаллов проводились нами совместно с Ю. А. Алексеевым (ВНИИ абразивов и шлифования, Ленинград). Для кристаллов сфалеритовой структуры характерно наличие двойников роста по шпинелевому закону и двойниковых ламелей, которые могут либо пересекать весь кристалл, либо оканчиваться в теле кристалла или образовывать системы полос под углом 120° (рис. 18).

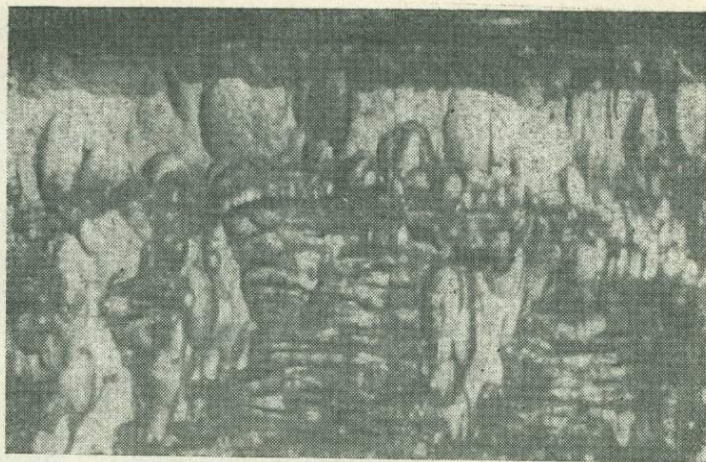


Рис. 17. Грань {100} кристалла сфалерита (Zn, Mn)S мозаичного строения из опыта 3—28, увел. 200.

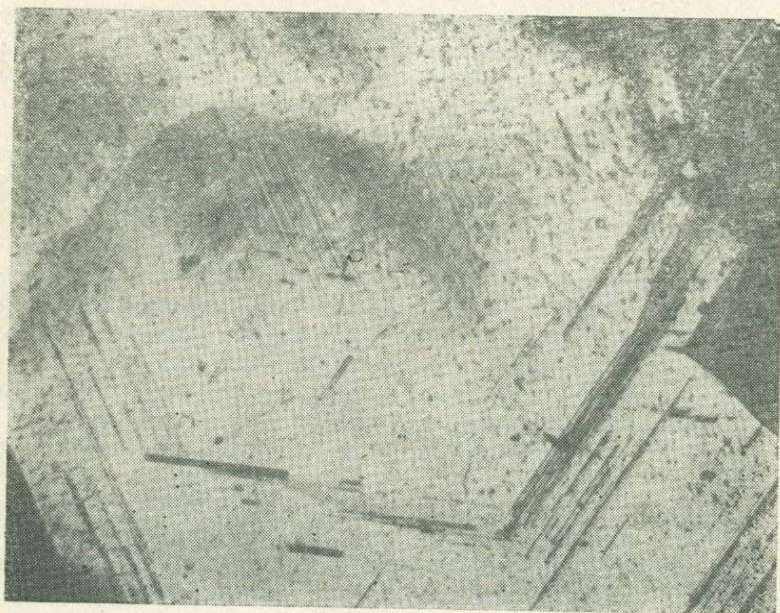


Рис. 18. Системы полос, образованных двойниковыми ламелями. Грань {111} кристалла сфалерита из опыта 3—27, увел. 100.

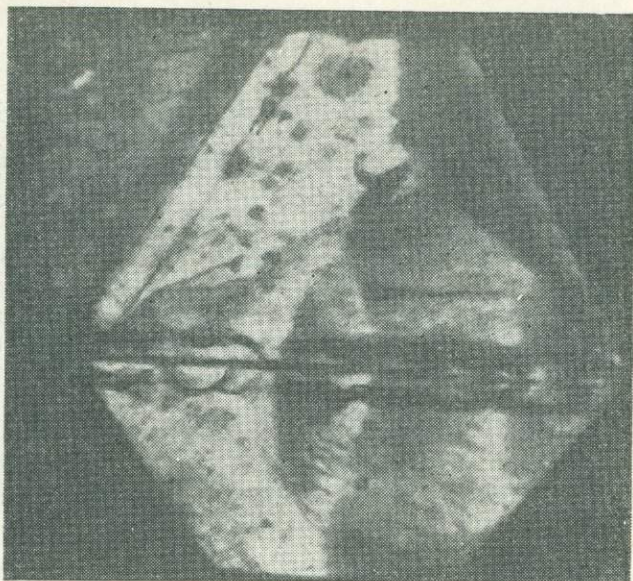


Рис. 19. Кристалл сфалеритовой структуры из опыта 3—35, увел. 400. Видна ламель, пересекающая весь кристалл.

Морфология кристаллов сфалерита определяется главным образом температурой синтеза и, по-видимому, мало зависит от давления и величины градиента температуры. Следует, впрочем, заметить, что кристаллы сфалерита, полученные при $T = 350^\circ$ и небольшом температурном градиенте (0,1 град/см), несмотря на неравновесно высокие содержания MnS, довольно совершенные, хотя и мелкие. В частности, на них почти не наблюдаются пачки двойниковых ламелей, которые бы свидетельствовали о полисинтетическом двойниковании: вместо этого присутствуют «одиошные» ламели, пересекающие весь кристалл (рис. 19). Не исключено, что образованию полисинтетических двойников способствует не только повышение температуры роста, но и увеличение температурного градиента.

Кристаллы, полученные при 500° , ограничены в основном тетраэдрами $\{111\}$ и $\{1\bar{1}1\}$, но присутствуют и грани куба $\{100\}$. С понижением температуры роста до $400\text{--}300^\circ$ увеличивается роль граней куба $\{100\}$, которые приближаются по площади к граням тетраэдров, а иногда даже превышают их. Какого-либо влияния примеси Mn на морфологию кристаллов не установлено.

Габитусные формы смешанных кристаллов вюртцитовой структуры представлены в основном комбинациями форм $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ и $\{0001\}$.

Результаты изотермических опытов

В опытах данной серии применяли загрузки $ZnS + MnS$ ($ZnS + MnS + S$) и $MnS +$ добавка $ZnCl_2$ в раствор. Условия экспериментов приведены в табл. 13 и 15. Исходное отношение масс жидкой и твердой фаз было равно ~ 10 за исключением опытов 4-8, 4-10, 4-37, 4-39, где оно составляло ~ 4 . В опытах 4-22, 4-24, 4-26, 4-28, 4-47 в шихту добавляли элементарную серу в количестве 20% от веса сульфидов. Опыты 4-60 и 4-62 проводились в два этапа: сначала вюртцит насыщался MnS при 430° ($P = 1250$ атм) в течение 13 сут, затем температура понижалась до 350° (давление соответственно до 500 атм).

В процессе выдержки происходила перекристаллизация шихты на месте с образованием кристалликов размером до 0,02 мм. Закалочный гексагональный MnS в том или ином количестве присутствовал во всех опытах, кроме экспериментов с раствором $NaOH$ (опыты 4-37, 4-39), в которых дополнительно к сульфидным фазам присутствовал пирофанит ($MnTiO_3$), образовавшийся в результате взаимодействия щелочного раствора с материалом вкладыша.

Содержание MnS в вюртцитах и сфалеритах определяли по параметрам a_0 с использованием рис. 14, 15 в качестве градуировочных графиков.

Наиболее подробно система изучена при давлении 1000 атм, полученные данные представлены в табл. 13 и на рис. 20. Из табл. 13 видно, что при 500 и 400° результаты хорошо воспроизводятся независимо от продолжительности опытов, способа введения компонентов в систему, фазового состава шихты и соотношения масс раствора и твердой фазы. Это позволяет утверждать, что в данных условиях в системе $ZnS - MnS$ достигается термодинамическое равновесие. В отношении вюртцит-алабандинового равновесия это было подтверждено при 400° в контрольных опытах длительностью 40 сут. Средние составы твердых растворов в ассоциациях сфалерит + вюртцит и вюртцит + алабандин приведены в табл. 14 и на рис. 20. Результаты, полученные в отношении сфалерит-вюртцитового равновесия, вполне согласуются с более высокотемпературными данными других авторов, а относящиеся к равновесию вюртцит — алабандин — с результатами экспериментов Р. Юзы и др. [Juza e. a., 1956] и А. Нойхауза и Р. Стеффена [Neuhaus, Steffen, 1970], но не с линейной экстраполяцией, сделанной авторами последней работы. Можно, таким образом, констатировать, что экспериментальная точка 500° А. Нойхауза и Р. Стеффена, вопреки их собственному мнению, отвечает равновесию и что с понижением температуры вюртцит-алабандиновый сольвус изгибается в сторону ZnS .

Результаты изотермических опытов в системе ZnS—MnS при $P=1000$ атм
 в 2*m* растворах NH_4Cl и 1,3*m* растворах NaOH

№ опыта	MnS в шихте ZnS+MnS, мол. %	Мольность $ZnCl_2$ в исходном растворе	Продолжительность опыта, сут	Полученные фазы	MnS в сфалерите, мол. %	MnS в вюрцитце, мол. %
1	2	3	4	5	6	7

500°C

4—1	40	—	10	sp	4,2	—
4—2	48	—	15	sp	12,3	—
4—3	50	—	10	sp, wz (0,39)	13,3	17,5
4—4	50	—	15	sp, wz (0,27)	13,8	18,0
4—5	52	—	15	sp, wz (0,54)	14,4	18,0
4—6	70	—	10	wz, al	—	35,3
4—7	80	—	10	wz, al	—	35,0
4—8	80	—	15	wz, al	—	35,0
4—9	85	—	10	wz, al	—	35,3
4—10	90	—	15	wz, al	—	35,3
4—11	100	0,10	10	wz, al	—	35,3
4—12	100	0,1	15	wz, al	—	34,0
4—13	100	0,27	10	wz, al	—	35,3
4—14	100	0,38	10	wz, al	—	32,8

400°C

4—15	20	—	15	sp	8,0	—
4—16	30	—	15	sp	16,5	—
4—17	40	—	15	sp	18,1	—
4—18	42	—	15	sp, wz (0,17)	15,4	20,5
4—19	44	—	15	sp, wz (0,30)	18,6	21,5
4—20	48	—	15	sp, wz (0,49)	17,6	25,2
4—21	50	—	15	wz	—	26,5
4—22	60	—	15	wz, al	—	31,5
4—23	60	—	15	wz, al	—	29,0
4—24	80	—	15	wz, al	—	31,0
4—25	80	—	15	wz, al	—	31,0
4—26	85	—	15	wz, al	—	30,5
4—27	85	—	15	wz, al	—	30,5
4—28	100	0,1	15	wz, al	—	30,5
4—29	100	0,2	15	wz, al	—	30,5

350°C

4—30	40	—	5	sp, wz (0,05), al	24,0	He опр.
4—31	40	—	20	sp, wz (0,10)	22,3	21,7
4—32	40	—	62	sp, wz (0,58)	21,8	22,5
4—33	50	—	20	sp, wz (0,18), al	23,2	26,0
4—34	75	—	13	sp, wz, al	22,0	He опр.
4—35	75	—	20	sp, wz (0,36), al	24,0	26,5
4—36	75	—	62	sp, wz (0,64), al	23,2	26,5
4—37*	85	—	13	sp, wz (0,58), al, pf	22,3	24,0
4—38	85	—	20	sp, wz, al	24,0	25,2

1	2	3	4	5	6	7
4-39*	85	—	62	sp, wz (0,51), al, pf	21,8	24,0
4-40	90	—	20	sp, wz, al	Не опр.	23,0
4-41	100	0,28	20	sp, wz, (0,25), al	»	23,5
4-42	100	0,37	20	sp, wz, al	»	23,5

300°C

4-43	20	—	30	sp, wz	19,1	Не опр.
4-44	30	—	30	sp, wz	19,7	»
4-45	80	—	30	sp, wz, al	19,0	»
4-46	100	0,2	30	sp, wz (0,17), al	19,1	21,7
4-47	100	0,2	30	sp, wz (0,17), al	20,2	Не опр.
4-48	100	0,3	30	sp, wz (0,17), al	17,1	21,2
4-49	100	0,4	30	sp, wz, al	17,6	Не опр.

Примечание. sp — сфалерит, wz — вюрцит (в скобках — доля вюрцита в смеси со сфалеритом); al — алабадин, pf — пиррофанит. Подчернутые фазы присутствуют в количестве <5%. Звездочкой отмечены опыты, в которых применялся раствор NaOH.

Относительное расположение кривых равновесий подтверждает эвтектоидный тип фазовой диаграммы и позволяет предполагать существование при $\sim 350^\circ$ и ~ 26 мол. % MnS в вюрците эвтектоидной точки, отвечающей трехфазному равновесию сфалерит — вюрцит — алабадин. Это предположение подтвердили эксперименты при 350° , в которых трехфазная ассоциация действительно была получена (см. табл. 13). Однако в большинстве опытов, проведенных при 350° , а также при 300° (в отличие от более высокотемпературных), обнаруживаются некоторые особенности, указывающие на отсутствие полного равновесия в системе. Исходный ZnS сохраняется даже в наиболее продолжительных экспериментах и с увеличением содержания MnS в шихте количество непрореагировавшего ZnS возрастает. Лишь в опытах 4-31, 4-32, 4-37, 4-39 ZnS полностью реагировал с MnS за время выдержки. Из растворов ZnCl₂ дополнительно к высокомарганцовистым твердым растворам кристал-

Таблица 14

Граничные составы фаз в системе ZnS — MnS при $P=1000$ атм, мол. %

T, °C	sp — wz		wz — al	sp — wz — al		sp — al
	MnS в sp	MnS в wz	MnS в wz	MnS в sp	MnS в wz	MnS в sp
500	14±1	18±1	35±1	—	—	—
400	17±2	22±2	31±1	—	—	—
350	—	—	—	(23±2)	(25±2)	—
300	—	—	—	—	—	(10±3)

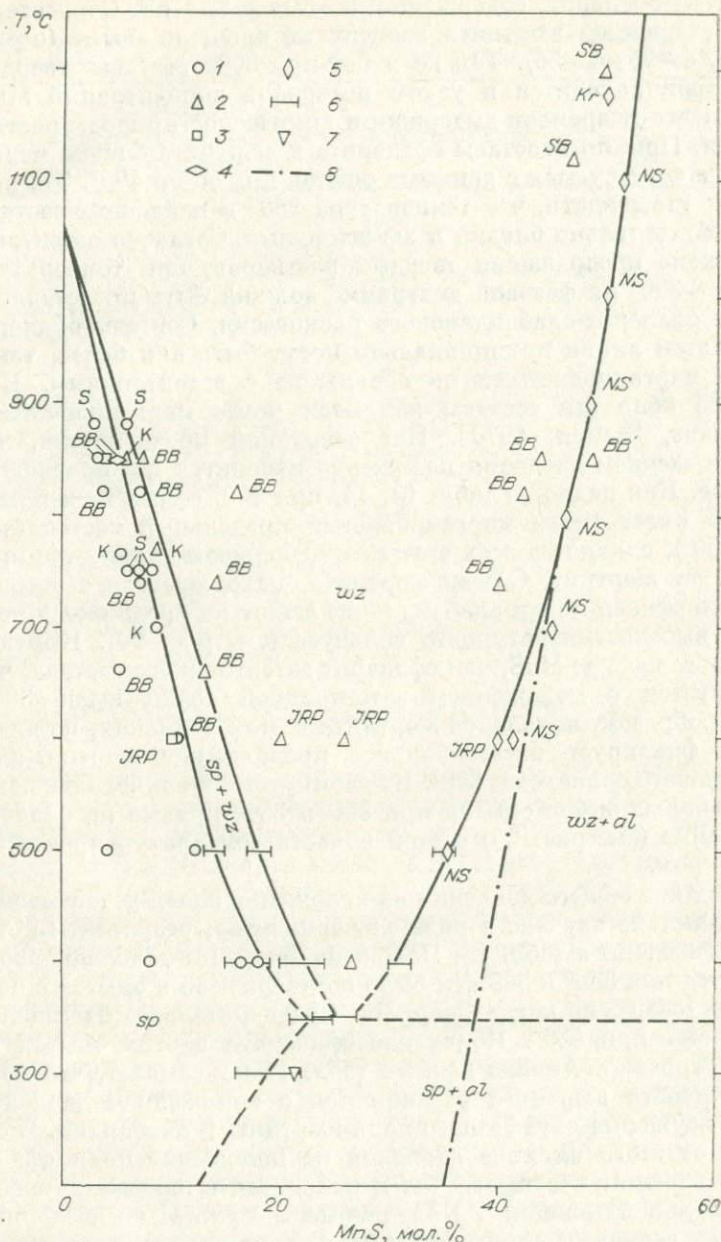


Рис. 20. Участок диаграммы состояния системы ZnS—MnS при давлении 1000 атм.

Составы гомогенных фаз по литературным и нашим данным: 1 — сфалерит, 2 — вюрцит; граничные составы фаз по литературным данным: 3 — сфалерит, равновесный с вюрцитом; 4 — вюрцит, равновесный со сфалеритом, 5 — вюрцит, равновесный с алабандином; 6 — граничные составы фаз по нашим данным; 7 — состав метастабильного вюрцита в поле сфалерит+алабандин; 8 — линейная экстраполяция вюрцит-алабандинового сольвуса, сделанная А. Нойхаузом и Р. Стеффеном [Neuhaus, Steffen, 1970].
 Kr — F. Kröger, 1939; K — G. Kullerud, 1953; NS — A. Neuhaus, R. Steffen, 1970; JRP — R. Jusa e. a., 1956; S — B. Skinner, 1961; SB — B. Skinner, P. Bethke 1961; BB — P. Bethke, P. Barton, 1971b. Наши данные приведены без индексов.

лизуется сфалерит, содержащий 3—5 мол. % MnS . Относительное содержание вюртцита зависит от времени опыта (опыты 4—34, 4—35, 4—36). Тем не менее при 350° составы твердых растворов находятся в узком интервале концентраций MnS , не зависят от времени выдержки и химической природы растворителя. При этом составы сфалерита и вюртцита близки между собой и согласуются с данными опытов при 500 и 400° . Это позволяет утверждать, что температура 350° и найденные составы фаз действительно близки к эвтектоидным. Согласно эвтектоидной схеме превращения твердых растворов, при температуре ниже $\sim 350^\circ$ на фазовой диаграмме должна быть представлена линия сфалерит-алабандинового равновесия. Составы сфалерита на этой линии принципиально могут быть как более, так и менее марганцовистыми по сравнению с эвтектоидным. При $P = 25$ кбар эти составы являются менее марганцовистыми [Neuhaus, Steffen, 1970]. Нет оснований предполагать, что с уменьшением давления положение изменится на противоположное. Как видно из табл. 13, 14, при 300° сфалерит действительно имеет менее марганцовистый предельный состав (чем при 350°), однако во всех опытах в небольшом количестве присутствует вюртцит. Состав вюртцита, находящегося в ассоциации со сфалеритом и алабандином, лежит на продолжении его более высокотемпературного сольвуса (см. рис. 20). Вюртцит содержит меньше MnS , чем сфалерит эвтектоидного состава, что согласуется с положением эвтектоидной точки выше 300° . Таким образом, появление вюртцита в этих условиях, по-видимому, фиксирует метастабильное продолжение вюртцит-алабандинового сольвуса к 300° . Из-за отсутствия полного равновесия в большинстве опытов при 300 и 350° кривые на фазовой диаграмме (см. рис. 20) в этой области температур проведены пунктиром.

Влияние общего давления на положение полей устойчивости фаз в системе изучено в ряде экспериментов, результаты которых приведены в табл. 15. Положение вюртцит-алабандинового сольвуса при 350° и 500 атм было подтверждено в опытах с подходом «сверху», когда вюртцит предварительно насыщался марганцем при 430° . Появление сфалерита в этих опытах не зафиксировано. Анализ данных табл. 15 показывает, что поле устойчивости вюртцита расширяется с понижением давления за счет сужения двухфазного поля вюртцит + алабандин. В отличие от этого влияния давления на положение поля сфалерит + вюртцит несущественно и находится в пределах экспериментальной ошибки. Полученные результаты позволяют оценить величину снижения температуры трехфазного равновесия при уменьшении давления от 1000 до 500 атм. Эта величина составляет ~ 10 — 15° . Экстраполяционная оценка положения эвтектоидной точки при 1 атм дает температуру $\sim 320^\circ$ и 27 мол. % MnS в вюртците.

Результаты опытов по изучению влияния давления на положение полей устойчивости фаз в системе ZnS — MnS (2 и 1 м растворы NH₄Cl)

№ опыта	Давление, атм	MnS в шихте ZnS+MnS, мол. %	Продолжительность, сут	Полученные фазы	MnS, мол. %	
					в сфалерите	в вюрцит-те
500°C						
4—50	500	70	10	wz, al	—	37,4
4—51	500	85	10	wz, al	—	37,8
4—52	1500	80	15	wz, al	—	31,5
4—53	1500	90	15	wz, al	—	32,5
400°C						
4—54	500	44	15	sp, wz, (0,17)	18,6	19,5
4—55	500	48	15	sp, wz (0,58)	19,1	25,2
4—56	500	50	15	sp, wz (0,49)	18,4	24,1
4—57*	500	85	15	wz, al	—	32,8
350°C						
4—58	500	50	20	sp, wz (0,22), $\overline{\text{al}}$	23	28,0
4—59	500	75	20	sp, wz (0,32), $\overline{\text{al}}$	24	28,5
4—60*	500	75	32	wz, al	—	29,8
4—61	500	85	20	sp, wz (0,60), al	25	28,5
4—62*	500	100	32	wz, al	—	28,5

Примечание. В опыте 4—62 исходный раствор содержал 0,1 м ZnCl₂. Звездочкой отмечены опыты с 1 м раствором NH₄Cl.

Недостижение равновесия в опытах при 350 и 300° связано, вероятно, с сильным падением растворимости ZnS в растворе NH₄Cl при понижении температуры от 500 до 350 и 300°. Сравнение состава растворов при 500°, реконструированного с учетом количества закалочного гексагонального MnS и количества захваченного им цинка, с составом растворов после опытов при 350° показало, что значительно уменьшается концентрация ZnS (на 4 порядка) при относительно небольшом (0,5 порядка) понижении концентрации MnS (табл. 16). По-видимому, при увеличении исходного содержания MnS в системе повышается концентрация S²⁻, что приводит к уменьшению концентрации Zn²⁺ и понижению скорости обмена веществом между шихтой ZnS и гидротермальным раствором. В случае введения Zn в раствор происходит обмен сульфидной серой] между шихтой MnS и ZnCl₂, приводящий к образованию низкомарганцовистого сфалерита. Ионное произведение для ZnS в этих условиях будет превосходить произведение растворимости до тех пор, пока избыточный цинк не перейдет в твердую фазу в виде ZnS (с захватом небольшого количества MnS), после чего установится концентрация Zn²⁺, отвечающая ПП_{ZnS} и задаваемой сульфидом марганца концентрации S²⁻.

Концентрации ZnS и MnS в растворах по данным изотермических опытов (1000 атм, 2*m* NH₄Cl)

№ опыта	T, °C	MnS в исходной шихте ZnS+MnS, мол. %	Состав раствора, вес. %	
			ZnS	MnS
4—1	500	40	1,32	3,27
4—9	500	85	0,25	5,03
4—32	350	40	0,00012	0,48
4—36	350	75	0,00003	1,09

Низкомарганцовистый сфалерит не отвечает равновесию в системе ZnS—MnS и сохраняется, скорее всего, по той же причине, что и исходный ZnS, введенный в шихту. Поэтому вопросы, связанные с кристаллизацией низкомарганцовистого сфалерита, подробно не рассматривались и его составы в табл. 13—15 не указаны.

На основании тщательного изучения продуктов нескольких опытов, проведенных при 500°, были сделаны оценки валовых коэффициентов распределения MnS и ZnS между смешанными кристаллами и растворами. Коэффициенты распределения рассчитывались как

$$K_{\text{MnS}}^{\text{ТВ/Р}} = \frac{N_{\text{MnS}}^{\text{ТВ}}}{N_{\text{MnS}}^{\text{Р}}} \quad \text{и} \quad K_{\text{ZnS}}^{\text{ТВ/Р}} = \frac{N_{\text{ZnS}}^{\text{ТВ}}}{N_{\text{ZnS}}^{\text{Р}}},$$

где $N^{\text{ТВ}}$ — мольная доля компонента в твердой фазе, $N^{\text{Р}}$ — мольная доля компонента в растворе. Последний рассматривался при данном расчете в качестве раствора четырех составляющих (компонентов): ZnS, MnS, NH₄Cl и H₂O. При проведении этой работы мы столкнулись с большими трудностями, которые так и не удалось до конца преодолеть. Необходимо было учесть те количества MnS и ZnS, которые находились в растворе во время опыта и были переведены в твердую фазу в виде γ -MnS : Zn при закалке. Эта задача решалась с помощью метода количественного рентгенофазового анализа (см. гл. II). Результаты представлены в табл. 17.

Анализ баланса масс показал, что абсолютная ошибка определения K может достигать 50—70%. Тем не менее даже такая приблизительная оценка дает возможность установить различие в распределении компонентов: ZnS значительно лучше переходит в твердую фазу, чем сульфид марганца (см. табл. 17).

Следствием такого различия является сильное фракционирование MnS между исходной шихтой и смешанными кристаллами при 500° (рис. 24). Обращает на себя внимание резкое изменение в характере распределения, приходящееся на область

Валовые коэффициенты распределения MnS и ZnS между твердыми фазами и растворами, полученные путем реконструкции состава высоко-температурных растворов (500°C)

№ опыта	$K_{MnS}^{ТВ/Р} \times 10^{-3}$	$K_{ZnS}^{ТВ/Р} \times 10^{-3}$	$\frac{K_{ZnS}^{ТВ/Р}}{K_{MnS}^{ТВ/Р}}$	№ опыта	$K_{MnS}^{ТВ/Р} \times 10^{-3}$	$K_{ZnS}^{ТВ/Р} \times 10^{-3}$	$\frac{K_{ZnS}^{ТВ/Р}}{K_{MnS}^{ТВ/Р}}$
4-9	0,034	1,39	41	4-11	0,034	1,36	40
4-51	0,030	0,73	24	4-13	0,025	0,47	19
4-59	0,036	1,08	30	4-1	0,006	0,39	65

сфалерит-вюрцитового перехода и связанное, вероятно, со структурной чувствительностью коэффициентов распределения [Урусов, Кравчук, 1976]. При 400°C кривая распределения заметно выравнивается и можно было бы предположить, что имеет место некоторое сближение величин растворимостей MnS и ZnS при данной температуре. Однако (см. табл. 16 и рис. 21) причина наблюдаемого явления иная. Значительное падение растворимости ZnS с понижением температуры (см. табл. 16) при сохранении у него ярко выраженной (по сравнению с MnS) тенденции распределения в твердую фазу (см. табл. 17) должно привести к высоким отношениям Mn/Zn в растворе, так что понижение температуры будет давать тот же эффект, что и увеличение отношения MnS/ZnS в исходной шихте. При 300°C отношение Mn/Zn в растворе, очевидно, настолько велико, что относительно небольшие изменения концентрации Mn практически уже не влияют на состав твердого раствора, поэтому кристаллизуется сфалерит предельного состава, отвечающего двухфазному полю сфалерит + алабандин (см. рис. 21, табл. 13). Сам же алабандин при этом не появляется, по-видимому, вследствие того, что его растворимость велика и образование зародышей кристаллизации при отсутствии значительных флуктуаций состава раствора затруднено. Алабандин образуется лишь при больших добавках MnS в исходную шихту.

СИСТЕМА ZnS—CdS

Литературные сведения

Данной системе в литературе уделено большое внимание, потому что люминофоры на основе (Zn, Cd)S давно и успешно применяются в технике [Москвин, 1949]. Замещение части цинка в ZnS на кадмий плавко смещает полосу активированного ZnS в сторону длинных волн, что позволяет получать люминофоры с разнообразным цветом свечения — от границ види-

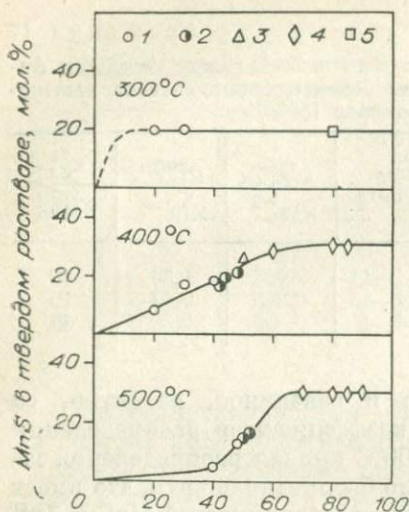


Рис. 21. Зависимость содержания MnS в смешанных кристаллах (Zn, Mn)S от его содержания в исходной шихте ZnS + MnS, изотермические опыты, 1000 атм, $2m\text{NH}_4\text{Cl}$.

1 — сфалерит; 2 — сфалерит + вюрцит; 3 — вюрцит; 4 — вюрцит + алабандин; 5 — сфалерит + алабандин + (метастабильный) вюрцит. По оси абсцисс — мол. % MnS.

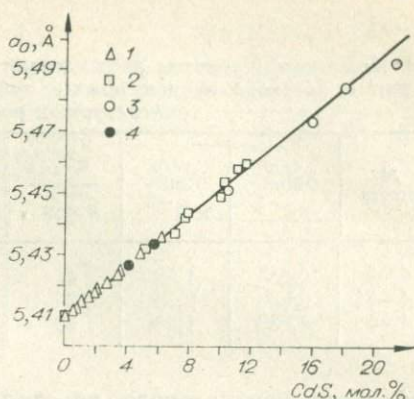


Рис. 22. Зависимость параметра элементарной ячейки твердых растворов (Zn, Cd)S сфалеритовой структуры от содержания CdS.

1 — данные Б. Склинера [B. Skinner, 1961]; 2 — данные К. Морель [Mauret, 1978]; 3, 4 — наши данные (3 — гидротермальные и 4 — сухие опыты).

меняется ширина запрещенной зоны в ряду твердых растворов от ZnS ($E_g = 3,7$ эВ) к CdS ($E_g = 2,4$ эВ) [Lukaszewicz, Kalicinska - Karut, 1974]. На основе твердых растворов системы ZnS—CdS готовят низковольтные катодолюминофоры в индикаторных приборах. Тонкие пленки ZnS—CdS считаются перспективными для использования в качестве базового материала гетерофотопреобразователей — солнечных элементов, детекторов УФ — радиации [Буденная и др., 1979]. Примеры практического использования материалов (Zn, Cd)S можно увеличить, однако и без того ясно, какой большой технический интерес представляют физико-химические исследования этой системы.

В геохимическом плане важно выяснить влияние, оказываемое кадмием на кристаллическую структуру ZnS. Несколько полиморфных форм было установлено в смешанных кристаллах, выращенных по методу Бриджмена, причем тип полиморфа зависел от концентрации CdS в твердом растворе [Kozieski, 1975]. Влияние кадмия на полиморфию кристаллов ZnS кристаллохимически обосновано тем, что CdS (как и ZnS) обладает тенденцией к полиморфии, хотя и в значительно меньшей, чем ZnS, степени (см. гл. I).

Работы предыдущих исследователей касались преимущественно высокотемпературной области системы (выше 600°C) и, как правило, не были специально посвящены выявлению фазовых отношений.

Ф. А. Крөггер [Kröger, 1940b] исследовал систему $\text{ZnS}—\text{CdS}—\text{MnS}$ методом спекания компонентов в присутствии KCl и установил полную смесимость между ZnS и CdS на основе вюрцитовой структуры при 900°C .

Г. Куллеруд [Kullerud, 1953] показал, что смешанные кристаллы $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ характеризуются более низкой температурой сфалерит-вюрцитового превращения, чем чистый ZnS .

Д. В. Баллентин и Б. Рэй [Ballentyne, Ray, 1961] обнаружили отрицательные отклонения от правила Вегарда при рентгеновском исследовании смешанных кристаллов вюрцитовой структуры, полученных спеканием ZnS и CdS при 1100°C . Подобные результаты были получены В. М. Кейном и др. [Kane e. a., 1966] при исследовании тонких пленок системы $\text{ZnS}—\text{CdS}$, напыленных в вакууме. Неравновесные условия кристаллизации в тонких пленках (см. гл. I) особенно сильно сказываются на пленках $\text{ZnS}—\text{CdS}$, обнаруживающих значительные отклонения от правила Вегарда, причем параметры решетки, измеренные при комнатной температуре, зависят уже не только от состава, но и от температуры подложки [Vankar e. a., 1978]. Эти особенности объясняются нестехиометричностью пленок, именно дефицитом серы [Буденная и др., 1979] в пленках как CdS (но не ZnS), так и твердых растворов с высокими содержаниями кадмия, напыленных при низкой температуре ($<300^{\circ}\text{C}$). Возможно, здесь мы имеем дело с неравновесными точечными дефектами, способными оказывать определенное влияние на структуру пленок. В тех случаях, когда измерения проводятся на кристаллах, полученных в термодинамически более равновесных условиях, на «массивных» образцах, обнаруживается выполнение правила Вегарда и стехиометричность состава твердых растворов, т. е. атомное отношение $(\text{Zn}+\text{Cd})/\text{S}$ строго фиксируется как единица [Maurel, 1978].

Б. Дж. Скиннер и П. М. Бетке [Skinner, Bethke, 1961] установили линейные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов вюрцит-гринокитового ряда от содержания CdS на образцах, приготовленных методом пиросинтеза при температурах $858—1145^{\circ}\text{C}$.

Б. Дж. Скиннер [Skinner, 1961] исследовал зависимость параметр — состав для смешанных кристаллов сфалеритовой структуры в интервале $0—6$ мол. % CdS и нашел, что она линейна.

В. Г. Хакл и др. [Huckle e. a., 1966] исследовали пигменты $\text{ZnS}—\text{CdS}$, осажденные из растворов нитратов цинка и кадмия сернистым барием и затем прокаленные при температурах выше 400°C (по данным этих авторов 400° — минимальная температу-

ра, обеспечивающая превращение кубического CdS в гексагональный). Были получены изоморфные смеси гексагональной структуры с содержанием ZnS от 0 до 27,7 мол. %, их параметры a_0 и c_0 элементарной ячейки подчинялись правилу Вегарда.

П. К. Кастиглионе и Г. Ваглиасинди [Castiglione, Vagliasindi, 1967] получили твердые растворы (Zn, Cd)S из чистых компонентов при 450°C в присутствии избытка серы. Содержания ZnS составляли от 20 до 75 мол. %, смешанные кристаллы имели гексагональную структуру, изменение параметров элементарной ячейки в зависимости от состава находилось в согласии с правилом Вегарда.

П. Черин и др. [Chérin e. a., 1970] подтвердили подчинение вюртцитовых смешанных кристаллов правилу Вегарда. Они получили широкий ряд твердых растворов вюртцита (5—100 мол. % CdS) при 825—875°C, используя метод газотранспортного синтеза в парах иода.

П. М. Бетке и П. Б. Бартон [Bethke, Barton, 1971b] изучили составы твердых растворов в системе ZnS—CdS—PbS в интервале 890—600°C и установили значительное расширение поля устойчивости твердых растворов сфалеритовой структуры при понижении температуры. Ввиду очень небольшой растворимости PbS в смешанных кристаллах (Zn, Cd)S эти данные могут быть применены к бинарному разрезу ZnS—CdS.

М. Шарбонье и М. Мюрат [Charbonnier, Murat, 1974] приготовили вюртцитовые твердые растворы (Zn, Cd)S из элементов при 800°C. При содержаниях CdS в кристаллах менее 10 мол. % наряду с гексагональной появляется кубическая фаза, доля которой растет с увеличением концентрации CdS, но вюртцитовый твердый раствор остается в виде следов даже при концентрации CdS в твердом растворе 1 мол. %. Гексагональные твердые растворы в области 10—100 мол. % CdS следуют правилу Вегарда.

А. О. Дмитриенко и др. (1977) при исследовании механизма спекания ZnS с CdS пришли к выводу о том, что область кубических твердых растворов очень узка (0—5 мол. % CdS), а твердые растворы гексагональной структуры образуются в широкой области составов.

В целом результаты рассмотренных работ (см. рис. 24) показывают наличие широкой области смесимости компонентов на основе структуры вюртцита при температурах от точки инверсии в чистом ZnS до 450°C. Обнаруживается существенное понижение температуры сфалерит-вюртцитового превращения при замещении цинка кадмием в ZnS, но количественные данные в этом отношении до последнего времени были ограничены лишь работой П. М. Бетке и П. Б. Бартона [Bethke, Barton, 1971b], в которой определены составы равновесных фаз при 740°C. На основании рассмотренных работ можно сделать вывод о том, что фазовая диаграмма системы ZnS—CdS относится

к типу диаграмм с распадом твердых растворов вследствие полиморфного превращения в ZnS .

К совершенно иному типу диаграммы приводят результаты Н. Ф. Челищева (1970, 1973), который изучал ионный обмен между природным сфалеритом и растворами нитратов цинка и кадмия при $500^{\circ}C$ и 1000 атм, используя в качестве контейнеров (и одновременно буфера летучести серы) никелевые ампулы. В соответствии с этими данными сфалерит насыщается CdS до 21,5 мол. %, а при дальнейшем увеличении содержания кадмия в системе происходит реакционное замещение сфалерита кубическим CdS — хоулитом. Между тем экспериментально установлено [Дронов, Ганеев, 1968; Самойлович, Бабанский, 1976], что при кристаллизации в гидротермальных условиях в различных растворах при температурах $200-500^{\circ}C$ и давлениях 50—1500 атм устойчивой является гексагональная модификация сульфида кадмия. Кроме того, в рассмотренной выше работе П. К. Кастиглиони и Г. Ваглиасинди показано, что при $450^{\circ}C$ устойчив гексагональный CdS и твердые растворы на его основе (по крайней мере, до 75 мол. % ZnS в $(Zn, Cd)S$), т. е. характер фазовых отношений, установленный многими исследователями для более высоких температур (см. выше), сохраняется и при 450° .

Таким образом, в гидротермальной области термодинамических параметров система $ZnS-CdS$ мало исследована, а принципиальный вид этой части диаграммы в связи с данными Н. Ф. Челищева (1970, 1973) не ясен. Отсутствуют надежные сведения о полиморфизме смешанных кристаллов, образованных при относительно низких температурах, имеются расхождения в вопросе о подчинении изоморфных смесей $(Zn, Cd)S$ правилу Вегарда. В связи с этим нами было предпринято исследование фазовых отношений и структурных особенностей кристаллов в системе $ZnS-CdS$ в гидротермальных условиях при температурах $600-250^{\circ}C$ и давлении 1000 атм [Гаусон, Чернышев, 1977]. Уже после выхода в свет нашей работы появилась статья К. Морель [Maurel, 1978], посвященная определению области устойчивости структуры сфалерита в системе $Zn-Cd-S$ при температурах 650, 730 и $800^{\circ}C$ в равновесии с жидкой серой. Результаты, полученные К. Морель, представлены на сводной диаграмме $ZnS-CdS$ (см. рис. 24). Они вполне согласуются с предыдущими работами, включая и нашу.

Особенности методики и результаты гидротермальных опытов

Эксперименты проводили методом безградиентного гидротермального синтеза в заваренных золотых пробирках объемом по ~ 2 см³, используя систему внешней поддержки давления при 600, 500 и 400° и автоклавы при 350 и 250° . В нескольких

Результаты опытов в системе ZnS — CdS при $P=1000$ атм

№ опыта	CdS в шихте CdS+ZnS, мол. %	Продолжительность, сут	Полученные фазы	Содержание CdS в твердом растворе, по рентгеновским данным, мол. %	
				структура сфалерита	структура вюрцита
1	2	3	4	5	6
600°C, 2m NH ₄ Cl					
5-1	10,6	10	sp	9,8	—
5-2	14,4	10	sp, wz (0,15)	13,4	15,5
5-3	22,4	10	wz	—	23,0
5-4	31,0	10	wz	—	32,7
5-5	40,3	10	wz	—	41,8
5-6	50,3	10	wz	—	54,3
5-7	61,2	10	wz	—	68,0
5-8	73,0	10	wz	—	80,4
5-9	85,9	10	wz	—	93,2
5-10	100	10	wz	—	100,0
500 °C, 2m NH ₄ Cl					
5-11	14	15	sp, wz (0,12)	16,9	20,3
5-12	16	15	sp, wz (0,54)	17,1	20,9
5-13	18	15	wz	—	23,9
5-14	20	15	wz	—	25,9
5-15	30	15	wz	—	34,9
5-16	40	15	wz	—	49,1
5-17	50	15	wz	—	58,1
5-18	60	15	wz	—	73,5
5-19	70	15	wz	—	83,2
5-20	80	15	wz	—	91,2
1,3 m NaOH					
5-21	16	15	sp, CdSO ₄	3,3	—
5-22	18	15	sp, CdSO ₄	5,0	—
400°C, 2m NH ₄ Cl					
5-23	9,8	40	sp	9,9	—
5-24	15	40	sp	15,3	—
5-25	17	40	sp	17,8	—
5-26	19	40	sp	19,8	—
5-27	21	40	sp, wz (0,14)	20,5	29,6
5-28	23,0	40	sp<<wz	23	23,6
5-29	32,7	40	wz	—	33
5-30	45	40	wz	—	47
5-31	55	40	wz	—	57,3
5-32	80	40	wz	—	82,5
5-33	90	40	wz	—	91,8
1,3 m NaOH					
5-34	30	40	sp<<wz	He опр.	28,0
5-35	55	40	wz	—	56,4
5-36	90	40	wz	—	89,0

1	2	3	4	5	6
350°C, 2m NH ₄ Cl					
5-37	20	40	sp	24,1	—
5-38	23	40	sp>>wz	25,0	He опр.
5-39	26	40	sp>wz	25	»
5-40	30	40	sp, wz	27	49
5-41	35	40	sp<wz	(29)*	46
5-42	40	40	wz	—	53
5-43	50	40	wz	—	59
5-44	70	40	wz	—	77,6
5-45	90	40	wz	—	94,8
2m NaOH					
5-46	18	40	sp>>wz	8,2	He опр.
5-47	23	40	sp>wz	17,3	36
5-48	26	40	sp>wz	19	40
5-49	30	40	sp, wz	21	41
5-50	35	40	sp<wz	23	46
5-51	45	40	wz	—	52
5-52	60	40	wz	—	65
2m H ₃ PO ₄					
5-53	0	40	sp	0	—
5-54	10	40	sp	10,1	—
5-55	15	40	sp>>wz	13,2	He опр.
5-56	25	40	sp<<wz	20	28
5-57	30	40	wz	—	32
5-58	35	40	wz	—	38
5-59	45	40	wz	—	51
250°C, 2m NH ₄ Cl					
5-60	18	50	sp	14,5; 20,8**	—
5-61	23	50	sp	21	—
5-62	30	30	sp	20,5	—
5-63	30	50	sp	21,3	—
5-64	34,9	50	wz	—	36
5-65	40	50	sp, wz	21	75
5-66	47	50	sp, wz	22	73
5-67	55	50	sp<wz	22	74
5-68	65	40	wz	—	77
5-69	75	30	wz	—	78
5-70	75	50	wz	—	78
5-71	90	50	wz	—	90,
1,3 m NaOH					
5-72	30	50	sp, wz	1-10***	74
2m NH ₄ Cl+0,2 m HCl					
5-73	35	50	sp>>wz	21	He опр.
5-74	50	50	sp, wz	23	69

Примечания: 1. sp — твердый раствор со структурой сфалерита, wz — твердый раствор со структурой вюрцита. В скобках — доля wz в смеси sp + wz. 2. В качестве пихты в опытах 5-23, 5-28, 5-29, 5-64 применяли твердые растворы, полученные соответственно в опытах 5-1, 5-4, 5-3, 5-15. 3. Одной звездочкой отмечена концентрация CdS в сфалерите, вероятно, завышенная из-за плохого разрешения линий sp и wz на рентгенограмме; двумя — результат анализа двух фракций, отличающихся интенсивностью окраски; тремя — сильная неоднородность состава кристаллов.

опытах (табл. 18, 5—62, 5—68, 5—69) применяли «плавающие» титановые вкладыши. Исходными материалами для приготовления шихты служили химически чистые ZnS и CdS. Растворы готовили из NH_4Cl , NaOH , H_3PO_4 и HCl . Исходные сульфиды брали в количестве 100 или 200 мг. Соотношение масс раствора и твердой фазы при заполнении ампул было обычно ~ 5 или ~ 10 за исключением опытов при 600° , где оно составляло $\sim 2,5$. Опыты длились 10 и 15 сут при 600 и 500° , 40 сут при 400 и 350° и 30—50 сут при 250° .

Фазовый состав продуктов определялся рентгенографически на порошковых образцах с помощью дифрактометра и на монокристаллах методами колебания, вращения и фотографирования обратной решетки. Содержания CdS определяли полярографическим и атомно-абсорбционным методами, но в основном по параметру a_0 элементарной ячейки сфалерита и вюрцитита с использованием уравнений регрессии из работ Б. Дж. Скенера [Skinner, 1961; Skinner, Bethke, 1961]. Твердые растворы, полученные при 350 и 250° , часто давали диффузные и асимметричные отражения, что затрудняло и делало ненадежным определение их состава. В табл. 18 содержания CdS приводятся с первым знаком после запятой, когда они установлены с точностью $\pm 0,3$ — $0,6$ мол. %. В остальных случаях ошибка составляет ± 1 — 3 мол. %.

В экспериментах, проведенных при 600, 500 и 400°C , наблюдалась полная перекристаллизация шихты с образованием кристалликов $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ размером от $\sim 0,01$ до 0,5 мм. Их цвет изменялся от светло-желтого до розовато-коричневого, иногда красноватого. Наиболее кадмистые твердые растворы имели оранжевый оттенок, усиливающийся по мере повышения содержания CdS. Кристаллы более крупной фракции ($\sim 0,1$ — $0,5$ мм) получены во многих опытах наряду с мелкими (до 0,1 мм) и в большинстве случаев были продуктами перекристаллизации материала шихты на месте. Рентгеновские исследования показали, что эти относительно крупные кристаллы почти не отличаются по составу от мелкой фракции. Из твердых растворов, полученных при 600 — 400° , наиболее неоднородными оказались твердые растворы средних составов (вблизи 50 мол. % CdS),

Таблица 19

Результаты рентгеновского изучения неоднородности продуктов некоторых опытов в системе ZnS — CdS

№ опыта	$T, ^\circ\text{C}$	Продолжительность, сут	$S_p \pm 0,1$, мол. %
5—6	600	10	1,0
5—16	500	15	3,7
5—30	400	40	5,0

причем их параметр неоднородности (полуширина функции распределения кристаллитов по составу, S_p) заметно увеличивался с понижением температуры от 600 до 400° (табл. 19).

Результаты определения параметров элементарных ячеек и состава смешанных кристаллов, полу-

Параметры элементарных ячеек и состав изоморфных смесей
в системе ZnS — CdS ($T=600-400^{\circ}\text{C}$; $P=1000$ атм; $2m \text{ NH}_4\text{Cl}$)

№ опыта	$a_0^{\text{SP}} \pm 0,001 \text{ \AA}$	$a_0^{\text{WZ}} \pm 0,001 \text{ \AA}$	$c_0^{\text{WZ}} \pm 0,001 \text{ \AA}$	CdS, мол. %
5—1	5,451	—	—	10,5
5—24	5,474	—	—	15,9
5—25	5,485	—	—	18,0
5—26	5,493	—	—	21,2
5—13	—	3,898	Не опр.	22,8
5—3	—	3,895	6,366	23,5
5—14	—	3,904	6,381	25,7
5—4	—	3,925	6,410	33,5
5—5	—	3,953	6,461	44,1
5—6	—	3,993	6,514	56,3
5—17	—	4,004	6,524	58,2
5—18	—	4,053	6,595	69,6
5—8	—	4,074	6,635	81,1
5—9	—	4,114	6,688	93,0
5—10	—	4,134	6,715	100,0

ченных при $600-400^{\circ}\text{C}$, приведены в табл. 20 и на рис. 22, 23. Здесь показаны также результаты описываемых в следующем разделе сухих опытов (см. табл. 22) и рассмотренных выше работ [Skinner, 1961; Skinner, Bethke, 1961; Cherin e. a., 1970; Huckle e. a., 1966; Castiglione, Vagliasindi, 1967; Maurel, 1978]. Все эти данные очень хорошо согласуются с нашими определениями. С учетом результатов [Ulrich, Zachariasen, 1925; Goldschmidt, 1927] в отношении параметра элементарной ячейки кубического CdS (хоулиита) факт подчинения гидротермальных твердых растворов (Zn, Cd)S правилу Вегарда не вызывает сомнений.

Условия проведения опытов и их результаты даны в табл. 18. В большинстве опытов при 350 и 250° наблюдалась лишь незначительная раскристаллизация шихты и высокая неоднородность продуктов. Эта неоднородность легко устанавливалась визуально, а также по форме и ширине пиков на дифрактограммах и по результатам анализа участков пробы разных цветовых оттенков (опыт 5—60). Исключение составляли твердые растворы, содержавшие $80-100$ мол. % CdS, которые давали острые пики на дифрактограммах и были значительно однороднее.

На рис. 24 приведена фазовая диаграмма ZnS—CdS, построенная по литературным и нашим экспериментальным данным. Результаты наших опытов показывают, что характер фазовых отношений в системе, установленный другими авторами для высоких температур, сохраняется вплоть до 350° : на стороне ZnS стабильна сфалеритовая структура, на стороне CdS — вюрцитовая и между ними имеется разрыв смесимости, связанный

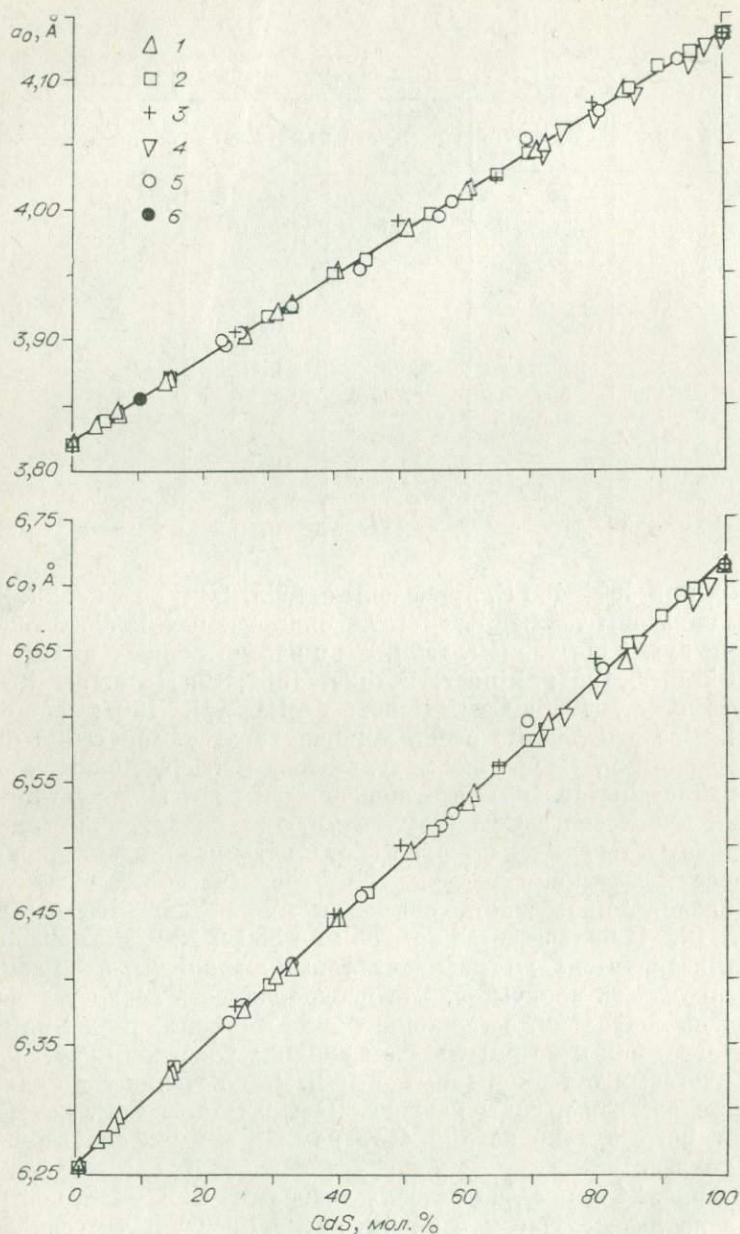


Рис. 23. Параметры элементарной ячейки смешанных кристаллов (Zn, Cd)S со структурой вюрцита.

1 — по Б. Скиннеру и П. Бетке [Skinner, Bethke, 1961]; 2 — по П. Черину и др. [Cherin e. a., 1970]; 3 — по П. Кастиглионе и Г. Ваглиасинди [Castiglione, Vagliasindi, 1967]; 4 — по В. Хаклу и др. [Huckle e. a., 1966]; 5, 6 — наши данные (5 — гидротермальные, 6 — сухие опыты).

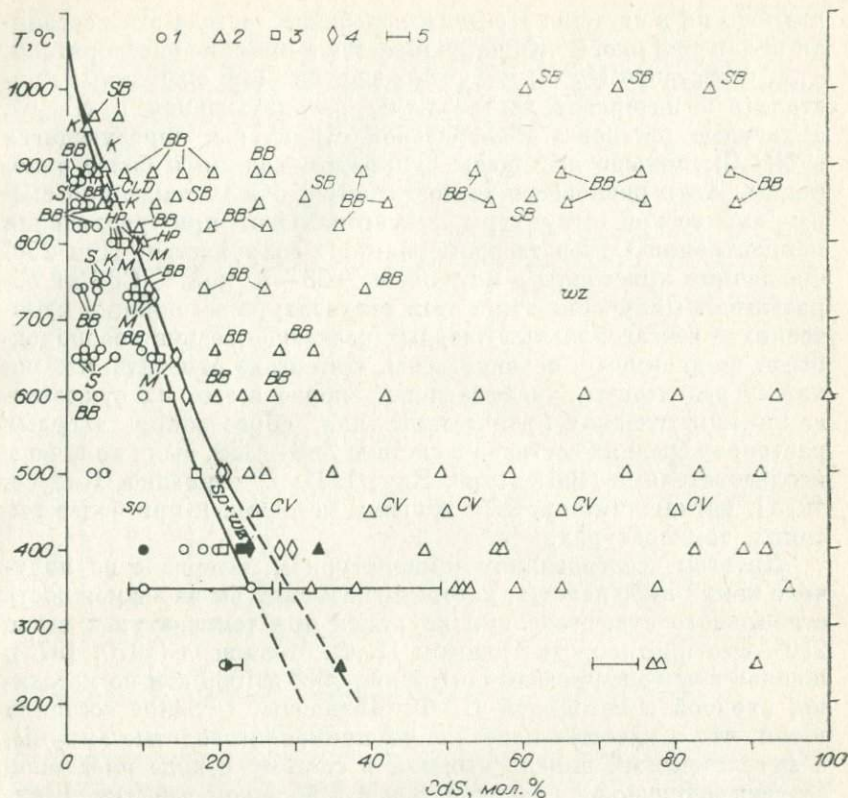


Рис. 24. Участок диаграммы состояния системы ZnS—CdS при 1000 атм. 1 — твердый раствор со структурой сфалерита (sp); 2 — твердый раствор со структурой вюртцита (wz); 3 — состав sp, равновесного с wz; 4 — состав wz, равновесного с sp; 5 — пределы колебаний состава фаз в неравновесных ассоциациях sp + wz. Залитые фигуры отвечают тем же фазам, что и открытые, но из опытов, в которых исходной шихтой был твердый раствор (Zn, Cd)S.

CLD — P. Cherin e. a., 1970; M — C. Maurel, 1978; CV — P. Gastiglione, G. Vaghi-asindi, 1967; HP — настоящая работа (сухие опыты). Данные наших гидротермальных опытов приведены без индексов.

Ост. усл. обозн. см. на рис. 20.

со структурным переходом. Количественно этот разрыв прослежен нами при 600 и 500° в опытах, в которых получены сосуществующие твердые растворы сфалеритовой и вюртцитовой структур (см. табл. 18, опыты 5—2, 5—11, 5—12). Графически они хорошо увязываются с более высокотемпературными данными П. М. Бетке и П. Б. Бартона [Bethke, Barton, 1971b] и К. Морель [Maurel, 1978]. При 400° результаты несколько менее определены (см. табл. 18, опыты 5—27, 5—28), хотя они и согласуются с более высокотемпературными данными. При 350° содержания CdS в ассоциирующих сфалеритовых и вюртцитовых твердых растворах сильно зависят от состава исходной шихты (см. табл. 18), что прямо указывает на отсутствие

равновесия в системе. Пределы колебаний состава этих ассоциаций даны на рис. 24. Обнаруживается и влияние растворителя. Так, в растворе H_3PO_4 получены вюртцитовые смешанные кристаллы в интервале составов, не реализующемся в NH_4Cl , а твердые растворы сфалеритовой структуры, образующиеся в NH_4Cl , больше насыщены сульфидом кадмия и более однородны. Хотя равновесие не достигается, общая тенденция смены кубической структуры гексагональной при увеличении концентрации CdS в твердом растворе сохраняется. При 250° смешанные кристаллы в интервале $\sim 23-70$ мол. % CdS не образуются. Полученные при этой температуре ассоциации кубических и гексагональных твердых растворов весьма неоднородны и, по-видимому, неравновесны. Интересно отметить, что похожие результаты, указывающие, скорее всего, на существование кинетических препятствий для образования твердых растворов средних составов в системе $ZnS-CdS$, были получены исследователями (Ballentyne, Ray, 1961; Дмитриенко, Князев, 1975), изучавшими систему другими методами и при более высоких температурах.

На всем исследованном температурном интервале не получено каких-либо данных, которые указывали бы на возможность стабильного существования хоулиита при температурах выше 250° . Это противоречит данным Н. Ф. Челищева (1970, 1973), в связи с чем мы провели опыты при 500° и 1000 атм по методике, сходной с методикой Н. Ф. Челищева. Отличие состояло в том, что в качестве контейнеров применяли золотые ампулы, а металлический никель вводили в систему в виде пластинок со свежеочищенной поверхностью и в большом избытке. Шихтой служил сульфид цинка марки «для люминофоров», а раствор концентрации $1 M$ готовили из $Cd(NO_3)_2$ «ч. д. а.». Навеска шихты составляла $0,1$ г, объем раствора при заполнении ампулы — $0,7$ см³. Опыт продолжался 8 сут. Он соответствовал «предельному» случаю экспериментов Н. Ф. Челищева (1973), когда отношение Cd/Zn в исходном растворе бесконечно и, следовательно, должен формироваться в основном хоулиит. Исследование продуктов опыта показало, что они состоят из двух четко различающихся фракций — желтой (до $0,03$ мм) и грязно-зеленой. Последняя рыхлой коркой покрывала почти всю поверхность никелевой пластинки. Анализ продуктов выполнялся на дифрактометре, в $FeK_{\alpha+\beta}$ -излучении. Дифрактограммы записывались при сканировании со скоростью 1 град/мин, затем производилась съемка наиболее сильных линий образца со стандартами и по полученным данным рассчитывалась вся дифракционная картина. Зеленую фракцию не удалось однозначно диагностировать. Судя по сложной дифракционной картине, она неоднородная, наиболее сильные линии хорошо совпадали с рефлексами NiO . На дифрактограмме желтой фракции были проиндицированы все отражения в

Результаты рентгенофазового анализа желтой фракции из опыта в системе $ZnS - Ni - Cd(NO_3)_2 - H_2O$ при $500^\circ C$ и 1000 атм

№ линии	I/I ₀	d _n , Å	Твердый раствор (Cd, Zn)S вюртцитовой структуры (a ₀ =4,111 Å; c ₀ =6,680 Å)		ZnO	
			I/I ₀	d _n , Å	I/I ₀	d _n , Å
1	6	3,56	8	3,56		
2	4	3,34	6	3,34		
3	8	3,15	10	3,14		
4	6	2,813			7	2,816
5	5	2,603			6	2,603
6	10	2,475			10	2,476
7	1	2,439	3	2,445		
8	3	2,058	6	2,055		
9	2	1,907			3	1 911
10	1	1,890	4	1,889		
11	1ш	1,763	4	1,750		
12	2	1,623			4	1,626
13	1	1,479			4	1,477
14	1ш	1,436	2	1,391		
15	1	1,380				1,379

Примечание. Данные для ZnO и относительные интенсивности для гринокита взяты по PDF (1960), β-линии не указаны; ш — широкая линия.

предположении о присутствии в пробе цинкита (ZnO) и твердого раствора (Cd, Zn)S вюртцитовой структуры с содержанием CdS ~ 92 мол. % (на основании данных по параметрам ячейки, измеренным по линиям 100 и 002). Относительные интенсивности и величины межплоскостных расстояний приведены в табл. 21. Интересно отметить, что Н. Ф. Челищев не упоминает об образовании ZnO, хотя суммарная концентрация нитратов у него была той же, что и концентрация Cd(NO₃)₂ в наших опытах.

Таким образом, в противоположность данным Н. Ф. Челищева (1970, 1973) можно заключить, что в изученных условиях формируется твердый раствор вюртцитовой структуры, приближающийся по составу к гринокиту, а хоулит не образуется. Этот результат не противоречит установленному типу диаграммы ZnS—CdS (см. рис. 24).

Монокристалльное изучение твердых растворов (Zn, Cd)S, полученных при 600 и 500°C, показало, что они представлены только двумя структурными формами — 3С и 2Н. Кристаллы из двухфазной области давали характерные рентгенограммы с симметричными относительно нулевой слоевой линии тройками рефлексов в рядах $h - k = 3N \pm 1$ обратной решетки (рис. 25, а, ряд 10. l). Эта картина обязана своим происхожде-

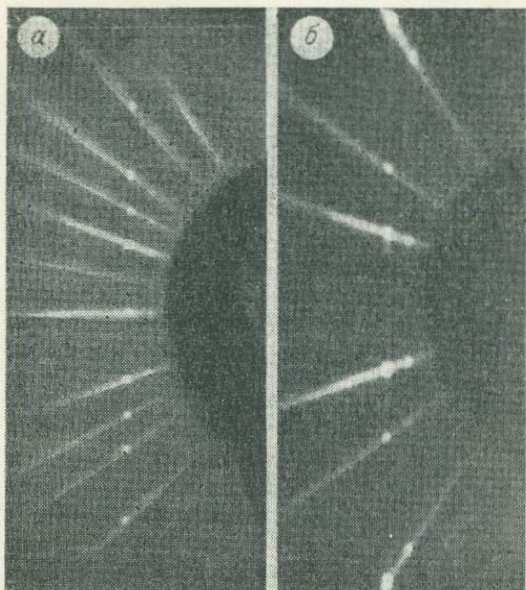


Рис. 25. Ряды 10. *l* рефлексов на рентгенограммах колебания (увел. 4). а — кристалл из опыта 5—2 (600°); б — природный кристалл (Zn, Mn, Cd)S. $MoK_{\alpha, \beta}$ -излучение.

несколько такие картины были получены от нескольких кристаллов, можно говорить о широком распространении в двухфазной области диаграммы ориентированных сростков полисинтетически сдвойникового сфалерита с вюрцитом.

На рис. 25, б приведено изображение ряда 10. *l* рефлексов, зарегистрированных на рентгенограмме качания одного из природных кристаллов (Zn, Mn, Cd)S*. Содержания CdS и MnS в кристаллах были определены полярографическим и атомно-абсорбционным методами и составили 2,5 и 11,2 мол. % соответственно. Природные кристаллы тоже характеризуются двойниковой структурой 3С/3С' и присутствием в синтаксиче-

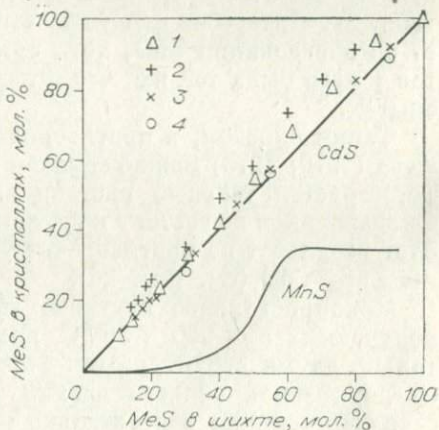


Рис. 26. Распределение сульфидов кадмия и марганца в системах CdS—ZnS и MnS—ZnS между исходной шихтой и смешанными кристаллами.

CdS: 1 — 600°, 2 — 500°, 3 — 400°, 2 м NH₄Cl; 4 — 400°, 1,3 м NaOH. MnS см. рис. 21, 500°C.

* Кристаллы любезно предоставлены А. Б. Мачеевым.

ском срастании 2H-формы, правда, в очень небольшом количестве. Однако обнаруживается существенное различие: рефлексы на рентгенограмме синтетического кристалла (см. рис. 25, а) совершенно четкие, тогда как у природного они размыты и удлинены в направлении c^* (см. рис. 25, б).

На рис. 26 показана зависимость содержания CdS в смешанных кристаллах от его содержания в шихте. Кривые распределения CdS между шихтой и твердым раствором близки к прямой линии, соединяющей чистые компоненты. Это указывает на весьма незначительное фракционирование вещества между шихтой и твердым раствором, которое почти отсутствует при 400°C и, вероятно, слабо зависит при этой температуре от химической природы применяемого растворителя.

«Сухие» опыты и их результаты

Ниже приводятся результаты опытов, в которых определялось влияние летучести серы на сфалерит-вюртцитовый переход в системе ZnS—CdS.

К. Морель [Maugel, 1978] установила область устойчивости сфалеритовой структуры в системе Zn—Cd—S при f_{S_2} , отвечающих равновесию жидкой серы с серой газообразной при 800, 730 и 650°C. Как видно из рис. 24, результаты К. Морель хорошо согласуются с нашими данными, хотя последние отвечают заведомо более низким f_{S_2} . Таким образом, результаты К. Морель подтверждают установленный нами тип фазовой диаграммы ZnS—CdS и не дают оснований предполагать наличие зависимости сфалерит-вюртцитового равновесия в этой системе от f_{S_2} . С целью количественного обоснования последнего вывода мы провели серию опытов, в которых активность серы в паровой фазе либо задавалась буфером (Pb—PbS), либо устанавливалась после опыта путем анализа введенного в систему индикатора (пирротина).

Опыты выполнены при 800°C в течение различного времени — от 10 до 25 сут — с закалкой ампул в холодной воде. В качестве исходных материалов применяли сульфид кадмия полупроводниковой чистоты и сульфид цинка различного фазового состава и с разной крупностью частиц (spA и spB, см. гл. III). Исходные вещества тщательно смешивали в агатовой ступке, в этаноле. При подготовке опытов в кварцевую пробирку помещали смесь ZnS + CdS, пробирку закрывали кварцевой ватой и ставили в другую, более широкую, куда предварительно клали металлический свинец либо синтетический пирротин. Полученную двойную ампулу не вакуумировали, но удаляли из нее кислород. Для этого разделяли ампулу перетяжкой на два отсека: в одном (запаянном с одного конца) находились исходные вещества, а в другой (открытый) поме-

щали магниевую стружку. Ампулу слегка прогревали пламенем кислородной горелки, после чего запаивали открытый конец. Затем участок с магниевой стружкой нагревали в пламени горелки и отсек с магнием отплавляли по перетяжке. Контрольные опыты с чистым ZnS показали, что при такой методике концентрация ZnO в ZnS после прогрева при 800° не превышает 0,3 мол. %.

Полученные в опытах твердые растворы (Zn, Cd)S представляли собой слегка желтоватые поликристаллы с размерами отдельных зерен от нескольких сотых долей миллиметра до ~0,1 мм. Составы флалеритового и вюртцитового твердых растворов определяли по величине параметра a_0 элементарной ячейки с использованием соответствующих уравнений регрессии [Skinner, 1964; Skinner, Bethke, 1961]. Применимость уравнения Б. Дж. Скиннера в случае кубических твердых растворов, полученных при высоких f_{S_2} , показана в работе К. Морель [Maurel, 1978]. Наши контрольные анализы (см. табл. 22, рис. 22, 23) подтверждают справедливость этого уравнения (а также уравнения Б. Дж. Скиннера и П. М. Бетке, описывающего изменение a_0 вюртцита с составом) и для твердых растворов, полученных при низкой f_{S_2} .

Составы смешанных кристаллов несколько отличались от составов исходных смесей ZnS + CdS в сторону меньших концентраций сульфида кадмия. Известно, что давление пара при диссоциации больше у CdS, чем у ZnS [Däweritz, 1974]. Поскольку в условиях наших опытов сульфиды кадмия и цинка в газовой фазе в значительной степени диссоциированы и давление пара серы (p_{S_2}) постоянно, то $p_{Cd} > p_{Zn}$ и кадмий в большем количестве, чем цинк, переходит из материала сульфидной шихты в расплав свинца, что и фиксируется при анализе этого расплава (см. ниже).

Летучесть серы над расплавом свинца легко рассчитывается по $\Delta G_{обр. PbS}^T$, вычисленным по справочным термодинамическим данным для PbS, Pb и S [Mills, 1974; Карпов и др., 1971]. Надо иметь в виду, что активность жидкого свинца равна единице в стандартном состоянии, т. е. для чистого расплава Pb при общем давлении 1 атм. При вхождении в расплав металлических компонентов системы ZnS—CdS активность Pb (a_{Pb}) будет отличаться от единицы тем больше, чем выше их содержания в расплаве. Анализы свинцовых слитков после опытов показали, что содержания Cd и Zn находятся на уровне 0,1 и 0,01% соответственно. Столь небольшие количества примесей, очевидно, не могут существенно повлиять на a_{Pb} в расплаве, хотя и вносят некоторую погрешность в рассчитываемую f_{S_2} . Еще один возможный источник погрешности определения f_{S_2} — это образование твердого раствора за счет переноса Cd через газовую фазу из (Zn, Cd)S и его растворения в PbS. Судя

по данным П. М. Бетке и П. Б. Бартона [Bethke, Barton, 1971b], в условиях наших опытов PbS может содержать не более ~2 мол. % CdS. Установить концентрацию CdS аналитически нам не удалось, так как PbS не образовывался в количествах, достаточных для анализа. Для того чтобы оценить погрешность определения f_{S_2} , вызванную влиянием Cd на буфер Pb—PbS, мы провели два опыта. В первом опыте в кварцевую пробирку помещали свинец и маленькую пробирку с пирротинном, во втором — свинец и две маленькие пробирки (одну с пирротинном, другую со смесью 91 мол. % ZnS + 9 мол. % CdS). Внутренние пробирки были закрыты кварцевой ватой, внешние запаивали по ранее описанной методике. Опыты проводили при 800°C в течение 19 сут. Последующий рентгеновский анализ пирротина и расчет f_{S_2} по формуле П. Тулмина и П. Б. Бартона (1968) привел к одинаковому результату для обоих опытов: $\lg f_{S_2} = -8,0$ атм. Следовательно, присутствие небольших количеств Cd и Zn в буферной ассоциации Pb—PbS не влияет на f_{S_2} в пределах точности определения этой величины по составу пирротина ($\pm 0,4$ логарифмической единицы).

Однако летучесть серы, определенная по составу пирротина, оказалась несколько ниже рассчитанной по $\Delta G_{\text{обр. PbS}}^{800^\circ\text{C}}$ ($\lg f_{S_2} = -6,9$ атм), что может быть связано как с загрязнением свинцового расплава железом, так и с погрешностями исходных термодинамических данных для расчета $\Delta G_{\text{обр. PbS}}$. Учитывая все это, погрешность, с которой задается летучесть серы в опытах с металлическим свинцом, может быть приблизительно оценена в одну логарифмическую единицу. Такой же величиной мы оцениваем и погрешность f_{S_2} при ее индикации в опытах с пирротинном.

Следует учитывать и возможность загрязнения кристаллов (Zn, Cd)S материалом буфера или индикатора, которое может в какой-то степени повлиять на результаты опытов. Свинец не входит в (Zn, Cd)S в заметных количествах [Bethke, Barton, 1971b], а железо из пирротинового индикатора было установлено в кристаллах в количествах менее 0,2% и не могло заметно повлиять на сфалерит-вюртцитовое равновесие в системе ZnS—CdS.

Результаты опытов представлены в табл. 22. При использовании в качестве исходного материала ZnS гидротермального сфалерита (spA) термодинамическое равновесие между сфалеритовым и вюртцитовым твердыми растворами, вероятно, достигается, о чем свидетельствует независимость результатов от времени опыта и состава исходной шихты и то, что вюртцитовые смешанные кристаллы не образуются до насыщения кадмием сфалерита, а появляющийся при более высоких добавках CdS гексагональный твердый раствор со временем не переходит в кубический, т. е. является стабильным.

Результаты опытов 6—2, 6—3, 6—4, 6—5, 6—6 (см. табл. 22) показывают, что увеличение f_{S_2} от 10^{-7} до 10^{-4} атм заметно не отражается на составах равновесных друг с другом твердых растворов (Zn, Cd)S сфалеритовой и вюртцитовой структур.

При использовании в исходной шихте spB , содержащего вюртцит, гексагональный твердый раствор формируется в поле устойчивости кубического, состав гексагонального твердого раствора получается примерно таким же, как у кубического, и остается неизменным во времени, и только постепенное, но очень медленное падение содержания гексагональной фазы со временем (см. табл. 22) свидетельствует об ее неустойчивости. Интересно, что через 10 сут опыта со spB содержание гексагональной фазы стало выше, чем в исходном материале. Следовательно, некоторая часть вюртцитового твердого раствора (не менее 20%) образуется метастабильно из исходной сфалеритовой составляющей материала шихты. Поскольку в опытах с гидротермально полученным сфалеритом, характеризующимся большими размерами кристаллитов, метастабильного образования гексагонального твердого раствора не происходит, логично предположить, что в образовании вюртцитового твердого раствора участвуют либо самая мелкодисперсная составляющая исходного spB , либо его аморфная составляющая (если она имеется). Возможность достижения термодинамического равновесия между сфалеритовым и вюртцитовым твердыми растворами при использовании в качестве исходного материала spB проблематична. Однако результаты, полученные в опытах со spB , интересны с другой точки зрения: они свидетельствуют о том, что изоморфный кадмий существенно затормаживает вюртцит-сфалеритовый ($2H \rightarrow 3C$) переход даже при такой довольно высокой температуре, как 800° . Наши результаты помогают понять причину появления следов вюртцита в твердом растворе, приготовленном М. Шарбонье и М. Мюротом [Charbonnier, Murat, 1974] при $800^\circ C$ и содержащем всего только 1 мол. % CdS. Эти авторы использовали в качестве исходных материалов элементарные Zn, Cd и S. По-видимому, метастабильно образующийся вюртцитовый твердый раствор не успевал полностью перейти в сфалеритовый за время опыта (8 сут).

Усредненные результаты наших опытов по системе ZnS—CdS, проведенных с исходным материалом spA при 800° , представлены в табл. 23 вместе с данными К. Морель [Maurel, 1978], относящимися к этой же температуре и $f_{S_2} \sim 22$ атм. Равновесные друг с другом твердые растворы содержат у нас несколько меньше CdS, чем у К. Морель, но это различие не выходит за пределы суммарной погрешности определения составов, составляющей $\pm 0,8$ мол. %. В целом же данные табл. 23 убедительно говорят о том, что сфалерит-вюртцитовое равновесие в системе

Результаты сухих опытов в системе ZnS — CdS при 800°C

№ опыта	Содержание CdS в исходной пилоте ZnS+CdS, мол. %	Продолжительность, сут	$-\lg, f_{S_2}$, атм	Фазовый состав полученных кристаллов, % wz	Параметр элементарной ячейки, $a_0 \pm \Delta \cdot 10^3 \text{ \AA}$		Содержание CdS по рентгеновским данным, мол. %		Содержание CdS по данным химического анализа, мол. %
					sp	wz	sp	wz	
Исходный ZnS—sp A									
6—1	7,0	15	7	sp (0)	5,433±1	—	5,7	—	5,7
6—2	8,0	15	7	sp, wz (<5)	5,440±1	Не опр.	7,3	Не опр.	Не опр.
6—3	8,0	25	7	sp, wz (5)	5,440±1	3,850±2	7,3	8,6	»
6—4	8,0	25	4	sp, wz (17)	5,442±2	3,850±2	7,8	8,6	»
6—5	9,0	19	4	sp, wz (82)	5,438±4	3,850±1	6,8	8,6	»
6—6	9,0	25	7	sp, wz (25)	5,440±2	3,851±1	7,3	9,0	»
Исходный ZnS—sp B									
6—7	5,0	15	7	sp, wz (5)	5,426±1	3,836±2	4,0	4,2	4,1
6—8	8,0	10	7	sp, wz (38)	5,437±1	3,845±1	6,6	7,0	Не опр.
6—9	8,0	15	7	sp, wz (17)	5,440±2	3,845±2	7,3	7,0	»
6—10	8,0	25	7	sp, wz (12)	5,438±2	3,845±2	6,8	7,0	»
6—11	12,0	19	7	wz (100)	—	3,854±1	—	9,9	10,2

Таблица 23

Составы равновесных друг с другом сфалеритового и вюрцитового твердых растворов в системе ZnS — CdS при 800°C и различной летучести серы

lg f_{S_2} , атм	Среднее содержание CdS, мол. %		Источник
	sp	wz	
-7	7,3	8,8	Наши данные, табл. 22
-4	7,3	8,6	То же
+1,35	7,6	9,2	C. Maurel, 1978

Таблица 24

Усредненные граничные составы фаз в системе ZnS — CdS

T, °C	Содержание CdS, мол. %		Источник
	sp	wz	
800	7,6	9,2	C. Maurel, 1978
800	7,3	8,7	Наши данные
740	8,94	10,69	P. Bethke, P. Barton, 1971 b
730	10,3	11,5	C. Maurel, 1978
650	12,2	14,3	Там же
600	13,4	15,5	Наши данные
500	17,0	20,6	То же
400	21,8	27	»

ZnS—CdS практически не зависит от летучести серы в газовой фазе в исследованном довольно широком интервале f_{S_2} .

В табл. 24 мы объединили имеющиеся данные о граничных составах фаз системы ZnS—CdS. Влияние общего давления на эти составы очень мало, поэтому поправки на давление не вводились. Воспроизводимость составов не оценивалась из-за недостатка экспериментальных данных. Для большинства температур она, вероятно, не превышает $\pm 0,5$ мол. %.

СИСТЕМА ZnS—HgS

Литературные сведения

Условия образования ртутных месторождений, к которым и приурочены находки минералов системы ZnS—HgS, оцениваются достаточно определенно: это в основном эпитеральные условия [Сауков, 1966], отвечающие температурам порядка 100—250°C и давлениям в несколько десятков или сотен атмосфер [Dickson, 1964; Dreuer, 1940; Церцвадзе, 1972; Манучарянц и др., 1970]. В связи с этим геохимически наиболее

перспективно исследование фазовых отношений в системе $ZnS-HgS$ при температурах ниже $300^{\circ}C$ и при повышенном давлении. Отметим также, что смешанные кристаллы рассматриваемой системы обладают полупроводниковыми и люминесцентными свойствами, сильно зависящими от их состава [Kremheller e. a., 1960; Wachtel, 1960], в связи с чем интерес вызывает определение условий их синтеза.

Известно, что сульфид ртути образует три кристаллические модификации. Красная киноварь ($\alpha-HgS$) — гексагональная форма, структура которой состоит из бесконечных спиралевидных цепей ($-S-Hg-$), тянущихся вдоль оси c подобно цепям в структуре селена [Кребс, 1971], переходит при $345^{\circ}C$ в черный метациннабарит ($\beta-HgS$), имеющий структуру сфалерита [Dickson, Tunell, 1959; Kullerud, 1965]. Метациннабарит в чистой системе не закаливается, и предполагают, что его превращение в киноварь носит топотаксический характер [Terree, Monier, 1964]. До последнего времени сульфид ртути считался соединением с очень узкой областью гомогенности [Kullerud, 1965; Mills, 1974], но Р. В. Поттер и Х. Л. Барнс [Potter, Barnes, 1978] пришли недавно к выводу о существовании довольно широкой области гомогенности, простирающейся от 50 (в равновесии с жидкой ртутью) до $\sim 46,5$ (в равновесии с жидкой серой) ат. % ртути в HgS . Соответственно этому температура превращения киноварь — метациннабарит понижается от 345 до $315^{\circ}C$. Т. Омийя [Ohmiya, 1974] обнаружил сильное влияние чистоты исходного материала, в зависимости от которой температура перехода менялась от 362 (чистота 99,999%) до $300^{\circ}C$ (99,98%) при нагревании. При охлаждении превращение происходило при гораздо более низких температурах (295 и $200^{\circ}C$ соответственно указанной чистоте), т. е. обнаруживался температурный гистерезис. Несмотря на некоторую несогласованность результатов рассмотренных выше работ, ясно, что метациннабарит является более высокотемпературной модификацией по сравнению с киноварью и что при низких температурах, близких к комнатной, он может образоваться либо метастабильно, либо под действием стабилизирующих примесей. Метастабильная кристаллизация $\beta-HgS$ хорошо известна и неоднократно изучалась [Пиотровский, 1958]. Что касается влияния примесей, то оно почти не изучено. Третья модификация сульфида ртути — $\gamma-HgS$ — была впервые получена в тонких пленках [Миколайчук, Дутчак, 1965]. О синтезе кристаллов этой модификации в $12 M HCl$ при $400^{\circ}C$ упоминали Х. Рау и А. Рабенау [Rau, Rabenau, 1967], а о существовании ее в природе сообщали З. М. Протоद्याконова и др. (1971). Недавно модификация $\gamma-HgS$ была синтезирована и исследована Р. В. Поттером и Х. Л. Барнсом [Potter, Barnes, 1978], которые назвали ее гиперциннабаритом и обнаружили в природе в виде твердого раствора $Hg_{0,91}Fe_{0,07}S$. $\gamma-HgS$ образует

черные с пурпурным отливом [Potter, Barnes, 1978] или малиновые [Протодряконова и др., 1971] призматические кристаллы гексагональной сингонии, данные о типе структуры в литературе отсутствуют. Согласно Р. В. Поттеру и Х. Л. Барнсу, метациннабарит переходит в гиперциннабарит при 481°C в равновесии с жидкой ртутью и при 470°C в равновесии с жидкой серой.

В отличие от ZnS сульфид ртути не проявляет полиптипии и одномерной структурной неупорядоченности [Rai, Srivastava, 1972]. Влияние Hg на полиптипию ZnS с теоретических позиций ожидается незначительным, возможно, что Hg стабилизирует структуру сфалерита (см. главу I).

Взаимную растворимость сульфидов ртути и цинка при комнатной температуре изучали Р. Мольтзау и И. М. Колтофф [Moltzau, Kolthoff, 1936]. Они установили, что осажденные сероводородом сульфиды ртути и цинка при старении в сернокислом маточном растворе обнаруживают смесимость со стороны $\beta\text{-HgS}$: в него входит около 12 мол. % ZnS .

А. Кремхеллер и др. [Kremheller e. a., 1960], применив изотермический гидротермальный метод ($T = 350^{\circ}\text{C}$, растворитель — вода, продолжительность опытов 50 ч), получили твердые растворы $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{S}$ сфалеритовой структуры с содержаниями HgS 13, 30 и 56 мол. %. Они установили, что правило Вегарда для данной системы выполняется и что ширина запрещенной зоны смешанных кристаллов закономерно уменьшается от 3,5 эВ у ZnS до 1,5 эВ у $\text{Zn}_{0,44}\text{Hg}_{0,56}\text{S}$.

А. Вахтел [Wachtel, 1960] методом пиросинтеза при 750°C получил кубические фосфоры $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{S} : \text{Cu}, \text{NaCl}$, содержащие от 0 до 80 мол. % HgS , и установил линейную зависимость параметра элементарной ячейки смешанных кристаллов от начальной мольной концентрации HgS в смеси сульфидов.

М. Шарбонье и М. Мюрат [Charbonnier, Murat, 1974] получили почти полный ряд твердых растворов $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{S}$ кубической структуры методом сухого спекания компонентов при 800°C . Было показано, что смешанные кристаллы подчиняются правилу Вегарда. При высоких содержаниях ртути (свыше 95 мол. % HgS) появлялась гексагональная фаза и только она была установлена в опытах без добавки ZnS .

Влияние цинка на температуру киноварь-метациннабаритового превращения изучали Ф. В. Диксон и Г. Танелл [Dickson, Tunell, 1959] путем нагревания киновари с аморфным ZnS в течение одной недели. Они установили, что ZnS понижает температуру перехода до 240°C . К сожалению, эти авторы не представили данных о составах полученных в этих опытах фаз.

Таким образом, литературные источники указывают на существование в системе $\text{ZnS} - \text{HgS}$ при $750-800$, а также при 350°C очень широкой области смесимости на основе сфа-

леритовой структуры. Вместе с тем теория предсказывает разрыв смесимости вследствие распада кубических твердых растворов при температурах ниже 390°C [Урусов, 1978]. Вопрос о пределах смесимости представляет первостепенный интерес в связи с образованием в природе цинк-ртуть-сульфидных минералов переменного состава. Поскольку количественные экспериментальные данные такого рода для относительно низких температур отсутствуют, мы предприняли исследование фазовых отношений в системе ZnS—HgS в гидротермальных условиях при температурах 200—280°C и давлении 1000 атм.

Особенности экспериментальной методики

Опыты проводили методом температурного перепада при температурах в зоне роста 200, 250 и 280°C и давлении около 1000 атм. Градиент температуры на внешней стенке автоклава составлял 1 град/см, продолжительность опытов была 12 сут.

Исходными материалами для синтеза служили ZnS и HgS. Навески указанных сульфидов (обычно 4 г смеси ZnS + HgS) после тщательного перемешивания помещали на дно вкладыша, в который затем добавляли рассчитанные количества $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl и дистиллированной воды, либо заливали требуемые объемы 10%-ного раствора CaCl_2 или 20%-ного NH_4Cl (в опытах без добавок Na_2S). В опытах с добавками Na_2S полное растворение $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl в воде происходило уже после герметизации вкладыша. Исходные концентрации Na_2S в получаемых растворах составляли от 0,48 до 9,60 вес. %, концентрация NH_4Cl во всех случаях была 20 вес. %.

Фазовый и химический составы продуктов определяли в основном рентгеновскими методами. Химический анализ (см. гл. II) применялся ограниченно, главным образом для калибровки зависимости параметра элементарной ячейки от состава. Результаты представлены в табл. 25, а также на рис. 27. Статистическая обработка данных табл. 25 (с включением десятикратно повторенного параметра чистого сфалерита 5,409 Å

Таблица 25

Данные химических анализов о содержании HgS в смешанных кристаллах (Zn, Hg)S и параметр элементарной ячейки этих кристаллов

№ опыта	HgS, мол. %	a_0 , Å	№ опыта	HgS, мол. %	a_0 , Å
7—3	6,8	5,431	7—19	82,8	5,779
7—23	16,9	5,492	7—17	86,0	5,771
7—7	22,2	5 512	7—21	86,8	5,800
7—18	82,3	5,776			

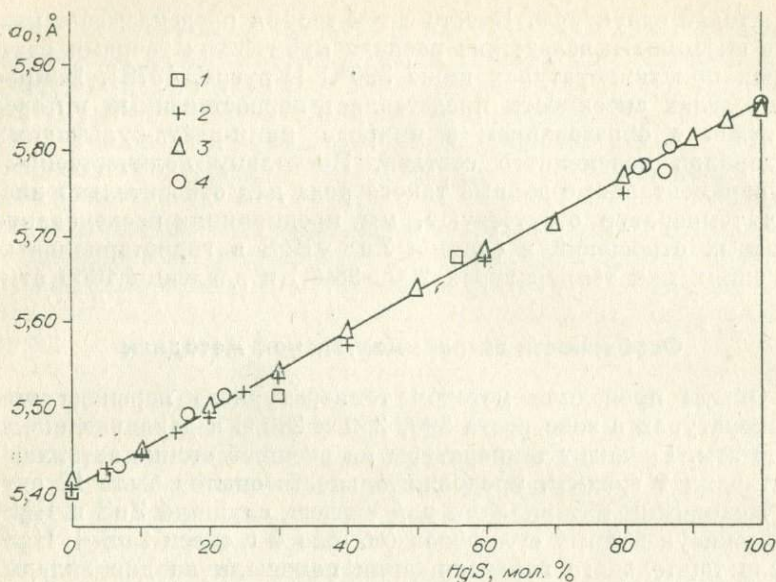


Рис. 27. Зависимость параметра элементарной ячейки смешанных кристаллов (Zn, Hg)S от содержания HgS.

1 — А. Kremheller е. а., 1960; 2 — А. Wachtel, 1960; 3 — М. Charbonnier, М. Murat, 1974; 4 — наши данные.

и параметра чистого метациннабарита 5,852 Å) привела к уравнению

$$a_0 = 5,409 + 0,00442 \cdot \text{мол. \% HgS}, \quad (28)$$

практически совпадающему с выражением для правила Вегарда в этой системе. Наши данные (см. рис. 27) довольно хорошо согласуются с результатами предыдущих работ [Kremheller е. а., 1960; Wachtel, 1960; Charbonnier, Murat, 1974], что подтверждает возможность определения состава смешанных кристаллов по величине параметра элементарной ячейки.

Результаты эксперимента

Результаты опытов по исследованию системы ZnS—HgS представлены в табл. 26—28 и на рис. 28. Состав кристаллизующихся твердых растворов (Zn, Hg)S мало зависит от соотношения компонентов в исходной шихте (см. табл. 26, оп. 7—3, 4, 17, 18, 19): он определяется главным образом величиной добавки Na₂S. Роль этой добавки хорошо видна из данных о массовом соотношении компонентов (см. табл. 28). На основании сведений [Dickson, 1964] о высокой растворимости HgS в растворах

Результаты опытов в системе ZnS — HgS при P~1000 атм

№ опыта	HgS в шихте HgS+ZnS, мол. %	Исходное содер- жание Na ₂ S в растворе Na ₂ S+ +NH ₄ Cl, вес. %	Полученные фа- зы	Параметры элементарных ячеек, $\pm \Delta \cdot 10^3 \text{ \AA}$			Содержание HgS по рент- геновским данным, мол. %	
				sp	mc	cn	sp	mc
200°C, Na ₂ S+20% NH ₄ Cl								
7-1	93	9,60	mc<cn	—	5,793±1	4,148±1; 9,501±1	—	86,9
250°C, Na ₂ S+20% NH ₄ Cl								
7-2	30	0,00	sp	5,419±2	—	—	2,3	—
7-3	30	0,00	sp	5,431±2	—	—	5,0	—
7-4	50	0,00	sp	5,464±4	—	—	12,4	—
7-5	10	0,48	sp	5,472±2	—	—	14,3	—
7-6	25	0,48	sp	5,475±2	—	—	14,9	—
7-7	37	0,67	sp	5,512±2	—	—	23,3	—
7-8	50	0,77	sp	5,517±3	—	—	24,4	—
7-9	50	0,86	sp	5,520±3	—	—	25,1	—
7-10	50	0,96	sp, mc	5,546±4	5,753±4	—	31,0	77,8
7-11	50	0,99	sp, mc	5,534±8	5,736±4	—	28,3	74,0
7-12	50	1,20	sp<<mc	He опр.	5,757±2	—	He	78,7
7-13	50	1,44	sp<<mc	5,523±8	5,755±2	—	25,8	78,3
7-14	50	1,68	sp<<mc	5,536±8	5,755±2	—	28,7	78,3
7-15	50	1,92	sp<<mc	He опр.	5,751±2	—	He	77,4
7-16	50	2,88	mc	—	5,770±2	—	опр.	81,7
7-17	20	9,60	mc	—	5,771±1	—	—	81,9
7-18	40	9,60	mc	—	5,776±1	—	—	83,0
7-19	80	9,60	mc	—	5,779±1	—	—	83,7
7-20	90	9,60	mc, cn	—	5,803±5	4,149±1; 9,501±1	—	89,1
7-21	95	9,60	mc<cn	—	5,800±1	4,149±1; 9,501±1	—	88,5
7-22	100	9,60	cn	—	—	4,150±1; 9,501±1	—	—
250°C, 10% CaCl ₂								
7-23	40	—	sp	5,492±2	—	—	18,8	—
7-24	85	—	cn<<mc, Hg°	—	5,798±1	He опр.	—	88,0
280°C, Na ₂ S+20% NH ₄ Cl								
7-25	50	0,58	sp, mc	5,489±2	5,734±2	—	18,1	73,5
7-26	50	0,78	sp, mc	5,506±8	5,731±4	—	21,9	72,9
7-27	50	0,86	sp, mc	5,512±4	5,738±4	—	23,3	74,4
7-28	50	0,98	sp<mc	5,530±4	5,736±2	—	27,4	74,0
7-29	50	1,10	sp<mc	5,528±4	5,738±2	—	26,9	74,4
7-30	90	9,60	cn<<mc	—	5,813±1	He опр.	—	91,4

Примечание. В опыте 7-2 часть цинка (20 ат. %) вводилась в шихту в виде металлического цинка; в 7-7 в качестве исходной шихты применялся твердый раствор (Zn, Hg) S, предварительно полученный пирсинтезом при 750°C; в 7-20 в шихту была добавлена элементарная сера (2 г). Монокристаллы (Zn, Hg) S, полученные в этом опыте, отличались друг от друга по среднему содержанию HgS на 1-2 мол. %. sp — ртутьсодержащий сфалерит, mc — цинксодержащий метациннабарит (обе фазы со структурой сфалерита); cn — киноварь.

Граничные составы фаз в системе ZnS — HgS
при $P \sim 1000$ атм, мол. %

T, °C	sp—mc		mc—cn	
	HgS в sp	HgS в mc	HgS в mc	HgS в cn
200	Нет данных		86,9	Не опр.
250	(28,4±5,0)	77,4±2,4	88,5±1,9	≤0,2
280	(23,5±5,7)	73,8±1,4	91,4	Не опр.

Na_2S (с образованием комплекса HgS_2^{2-}) можно было бы ожидать увеличения растворимости и, следовательно, массопереноса HgS при повышении концентрации S^{2-} в растворах в данном

Таблица 28

Данные о массопереносе, размерах и цвете смешанных кристаллов в системе ZnS — HgS при $P \sim 1000$ атм, концентрации NH_4Cl 20 вес. % и различных концентрациях Na_2S и pH конечных растворов

№ серии	Количество опытов	Исходная концентрация Na_2S , вес. %	pH растворов после опыта	Среднее количество перенесенного компонента, мг·моль		Максимальный размер кристаллов, мм	Цвет кристаллов
				ZnS	HgS		
250°C							
1	3	0,00	<6	2,6	0,2	0,2	Розовато-коричневый
2	3	0,48—0,67	7,5—7,8	0,4	0,1	0,1	»
3	4	0,77—0,99	7,8—8,0	0,2	0,1	0,02	От розовато-коричневого до неоднородного серого с коричневым оттенком
4	5	1,20—2,88	8,1—8,5	0,1	0,3	0,4	От неоднородного серого до черного
5	3	9,10	9,2	0,5	2,5	2,0	Черный
280 °C							
6	3	0,58—0,86	7,9—8,1	6,5	3,0	0,05 (sp), 0,3(тс)	Неоднородный: розовато-коричневый и серый с коричневым оттенком, до черного
7	2	0,98—1,10	8,1—8,2	0,8	1,2	0,1	Неоднородный: серый с примесью коричневого, до черного
8	1	9,60	9,2	0,2	2,1	4,0	Черный

Примечание. Для двухфазных образцов (два твердых раствора сфалеритовой структуры) грубо оценивали массы компонентов в обеих фазах. Учтены только те опыты, где не было киновари.

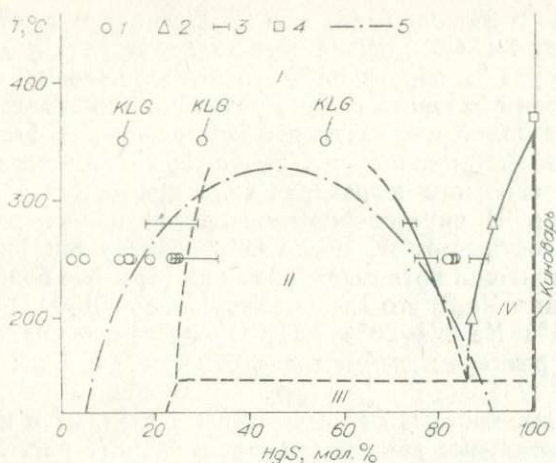


Рис. 28. Участок диаграммы состояния системы ZnS—HgS при $P \sim 1000$ атм.

1 — гомогенный твердый раствор со структурой сфалерита (KLG — А. Kremheller e. a., 1960); 2 — цинксодержащий метацинабарит, равновесный с киноварью; 3 — граничные составы фаз (по табл. 27); 4 — точка α - β -превращения в HgS (расчет для 1000 атм по уравнению Клапейрона — Клаузиуса, $T_{1\text{атм}}^{\alpha-\beta} = 345^\circ\text{C}$); 5 — кривая распада, построенная в соответствии с теорией В. С. Урусова (1977) по полуэмпирическим данным о координатах критической точки (330°C , 46 мол. % HgS). I — твердый раствор со структурой сфалерита, II — два твердых раствора сфалеритовой структуры, III — твердый раствор со структурой сфалерита + киноварь, IV — твердый раствор сфалеритовой структуры + киноварь.

температурном интервале. В действительности существенное увеличение переноса HgS имеет место лишь при самых больших добавках серы в раствор (9,6 % Na_2S) и $\text{pH} \sim 9,2$ (см. табл. 28). При 250°C количество перенесенного HgS приблизительно постоянно в интервале концентраций Na_2S от 0 до 2,88 вес. %, а при 280°C оно, вероятно, характеризуется минимумом вблизи 1 вес. % Na_2S , оставаясь при этом более высоким, чем при 250° . Полученные данные качественно согласуются с расчетами И. Л. Ходаковского и др. (1975), показавшими низкую активность HgS_2^{2-} -иона при невысоких концентрациях сульфидной серы и $\text{pH} \sim 7-8$. Из наших результатов следует, что небольшие добавки Na_2S не увеличивают перенос HgS, а вызывают падение транспорта ZnS (см. табл. 28). Подобное влияние концентрации S^{2-} отмечалось нами выше для системы ZnS—MnS— NH_4Cl — H_2O . Регулирование массопереноса ZnS добавками Na_2S позволяет получать смешанные кристаллы с различным соотношением компонентов (см. табл. 26). Этого, вероятно, трудно достигнуть, варьируя только состав шихты.

Из табл. 26 и 28 видно, что при увеличении от опыта к опыту концентрации Na_2S сначала кристаллизуется Hg — содержащий сфалерит *, образующий розово-коричневые кристаллы обычного для сфалерита облика размером от нескольких сотых до десятых долей мм, затем появляется вторая фаза — Zn — содержащий метациннабарит, темно-серый или черный, образующий в основном тетраэдрические кристаллы размером до 0,1—0,4 мм. В определенном интервале концентраций Na_2S обе фазы сосуществуют, после чего образуется уже только Zn — содержащий метациннабарит или (при еще более высокой концентрации Na_2S) его ассоциация с кинovarью. В этих растворах (9,6% Na_2S + 20% NH_4Cl) синтезированы кристаллы (Zn, Hg)S размером до 4 мм и киновари до 7 мм (по длинной оси).

Граничные составы фаз приведены в табл. 27 и на рис. 28. Экспериментальные данные (см. табл. 26, 27, рис. 28) указывают на существование в системе ZnS—HgS в изученном температурном интервале двух областей несмесимости: первая из них связана с распадом твердых растворов кубической структуры, вторая — с превращением метациннабарит — кинovarь. Обращает на себя внимание хорошая воспроизводимость результатов, относящихся к метациннабаритовой ветви кривой распада, и плохая — для сфалеритовой ветви. Причина этого отчасти может быть объяснена высокой степенью неоднородности смешанных кристаллов, содержащих 25—28 мол. % HgS, и относительно малой неоднородностью метациннабаритовых твердых растворов с содержанием HgS 73 мол. % и выше (табл. 29). По-видимому, крупный атом Hg в ZnS имеет более высокую энергию активации диффузии, чем меньший по размерам атом Zn в решетке HgS, поэтому при кристаллизации ртутьсодержащего сфалерита при относительно низких температурах не успевает происходить выравнивание состава. Когда кристаллизуется цинксодержащий метациннабарит, его состав успевает выравниваться несмотря на низкую температуру и поэтому образуются менее неоднородные твердые растворы. Подобная ситуация, видимо, имеет место и в системе ZnS—CdS. Здесь твердые растворы со стороны CdS получаются более однородными, чем со стороны ZnS. При образовании эквимольного твердого раствора в сухих условиях гомогенизация лимитируется односторонней диффузией атомов цинка в подрешетку кадмия [Дмитриенко и др., 1979]. Все это подтверждает сделанное выше предположение о причине более высокой однород-

* Здесь и далее для упрощения обозначений мы называем фазу, богатую ZnS, ртутьсодержащим сфалеритом (sp), а фазу, богатую HgS, — цинксодержащим метациннабаритом (mc) (обе фазы имеют одинаковую структуру, типа сфалерита, но отличаются соотношением компонентов).

Результаты рентгеновского анализа неоднородности состав смешанных кристаллов $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{S}$, полученных в системе $\text{ZnS} - \text{HgS}$ в растворах $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}$ и CaCl_2 при 250 и 280°C и $P \sim 1000$ атм

№ опыта	Средний состав \bar{P} смешанных кристаллов в пробе, HgS , мол. %		Среднеквадратичное отклонение (σ_p) от \bar{P} смешанных кристаллов в пробе, HgS , мол. %	
	сп	мс	сп	мс
7-3	5,0	—	1,4	—
7-4	12,4	—	2,7	—
7-23	18,8	—	3,2	—
7-9	25,1	—	12,6	—
7-25	18,1	73,5	Не опр.	4,4
7-26	21,9	72,9	»	3,6
7-11	28,3	74,0	15,0	Не опр.
7-12	Не опр.	78,7	Не опр.	0,6
7-17	—	81,9	—	0,4
7-19	—	83,7	—	0,2
7-21	—	88,5	—	0,0
7-30	—	91,2	—	0,0

Примечание. Доверительный интервал величины σ_p при надежности 0,95 составляет 0,1 мол. %.

ности твердых растворов со стороны HgS , чем со стороны ZnS .

В связи с неоднородностью смешанных кристаллов со стороны ZnS и плохой воспроизводимостью граничных составов ртутьсодержащего сфалерита (см. табл. 27, 29) сфалеритовая ветвь кривой распада может быть установлена лишь приблизительно. На рис. 28 она проведена пунктиром и с учетом того, что составы ртутьсодержащего сфалерита при 250°C, вероятно, в большей степени отвечают равновесию, чем при 280°C, так как при 250°C скорость кристаллизации значительно ниже (см. табл. 28), а состав ртутьсодержащего сфалерита в двухфазной ассоциации в меньшей степени зависит от концентрации Na_2S , чем при 280° (см. табл. 26).

При 200°C транспорт отсутствовал в большинстве случаев и лишь в одном опыте было получено небольшое количество кристаллов метациннабарита и киновари (см. табл. 26, опыт 7-1).

Содержание цинка в киновари, равновесной с метациннабаритом при 250°C, по данным химического анализа составляет $\sim 0,05$ вес. % ($\sim 0,2$ мол. % ZnS), но приведенная цифра, вероятно, даже завышена из-за возможного загрязнения анализируемых кристаллов киновари микровключениями цинксодержащего метациннабарита.

**СФАЛЕРИТ-ВЮРТЦИТОВЫЙ ПЕРЕХОД
В ИЗОМОРФНЫХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ZnS
СИСТЕМЫ ZnS—MnS—CdS—FeS—HgS**

Литературные сведения

Из бинарных систем, представляющих интерес в связи со сфалерит-вюрцитовым переходом, нам остается рассмотреть систему ZnS—FeS. Она неоднократно исследовалась как потенциальный геотермометр и геобарометр.

Установлено, что примесь железа опускает нижний предел устойчивости вюрцита до температуры, отвечающей условно инвариантной точке в системе ZnS—FeS, т. е. до 894°C или несколько ниже [Kullerud, 1953; Barton, Toulmin, 1966]. П. Б. Бартон и П. Тулмин не исключают возможности стабильного образования других политипов (Zn, Fe)S при температурах 850—875°C, но ниже 850°C в изоморфных смесях устойчива только сфалеритовая структура [Barton, Toulmin, 1966], что подтверждают также гидротермальные эксперименты [Чернышев и др., 1968, 1969; Scott, Barnes, 1974; Птицын, 1972; Сорокин, Безмен, 1973; Сорокин, Чичагов, 1974].

Литературные данные по трехкомпонентным системам с ZnS весьма ограничены.

Ф. А. Крeгер [Kröger, 1940 в], исследуя систему ZnS—CdS—MnS методом спекания компонентов в присутствии флюса при 900°C, установил на тройной фазовой диаграмме только линию равновесия вюрцитовых твердых растворов с алабандином.

Г. Куллеруд [Kullerud, 1953] показал, что небольшие количества MnS и CdS (соответственно 2,3 и 0,5 мол. %) в кубических смешанных кристаллах (Zn, Fe, Mn, Cd)S не влияют на растворимость в этих кристаллах FeS при 800°C, а их переход к структурному типу вюрцита при указанной температуре не происходит, несмотря на высокое содержание FeS (~31 вес. %).

Б. Дж. Скиннер [Skinner, 1959] изучил изотермические сечения 700 и 800°C диаграммы ZnS—MnS—FeS. Содержания MnS в сфалерите, равновесном с вюрцитом, пирротинном и паром, были определены в 4,2 мол. % при 800° и 5,2 мол. % при 700°, соответствующие содержания FeS составили 25,6 и 18,7 мол. %.

А. Вахтел [Wachtel, 1960] получил некоторые данные по системе ZnS—CdS—HgS при изготовлении электролюминофоров на основе твердых растворов этой системы. При добавлении к фосфору ZnS: Cu сульфида кадмия при 900°C появление гексагонального твердого раствора отмечается начиная с 4—8 мол. % добавки CdS, тогда как в присутствии 15 мол. % HgS гексагональный твердый раствор начинает появляться

только при содержании $\text{CdS} \sim 17$ мол. %. Хотя эти данные подтверждают сделанное выше предположение о том, что примесь Hg увеличивает устойчивость структуры сфалерита, необходимо иметь в виду малую продолжительность опытов А. Вахтеля, в связи с чем равновесие между сфалеритовым и вюртцитовым твердыми растворами могло быть не достигнуто.

Для геохимической интерпретации приведенных и рассмотренных в настоящей главе результатов исследования бинарных систем важно оценить совместное влияние основных примесей в природном сульфиде цинка (Mn , Cd , Fe) на переход $3\text{C}-2\text{H}$. Как видно, литературные источники мало что дают в связи с этой задачей. Поэтому мы выполнили серию гидротермальных экспериментов при температуре 500°C и давлении 1000 атм, в которой изучались фазовые отношения в системе $\text{ZnS}-\text{MnS}-\text{CdS}$, а также составы твердых растворов из области сфалерит + вюртцит в маложелезистых частях систем $\text{ZnS}-\text{MnS}-\text{FeS}$ и $\text{ZnS}-\text{CdS}-\text{FeS}$ [Таусон, Чернышев, 1978].

Кроме того, с целью выяснить особенности сфалерит-вюртцитового перехода в твердых растворах мы провели эксперименты по высокотемпературному отжигу гидротермально синтезированных кристаллов (ZnS и смешанных кристаллов системы $\text{ZnS}-\text{MnS}-\text{CdS}-\text{FeS}$).

Особенности методики гидротермальных опытов

Опыты в системе $\text{ZnS}-\text{MnS}-\text{CdS}$ выполняли методами изотермического и градиентного гидротермального синтеза. В случае железосодержащих систем применяли только градиентный метод.

Изотермические опыты проводили в заваренных золотых пробирках объемом по ~ 2 см³ на установке с внешней поддержкой давления. Суммарная навеска исходных сульфидов составляла 100 мг, соотношение масс раствора ($2m \text{NH}_4\text{Cl}$) и твердой фазы было около 8. Опыты продолжались 8 сут.

Градиентный синтез проводили в плавающих титановых вкладышах с пожевым уплотнением. В автоклав помещали два вкладыша объемом по ~ 35 см³. Исходные сульфиды брали в количестве 2 г, что обеспечивало приблизительно десятикратный по массе избыток раствора по отношению к твердой фазе. В качестве минерализатора применяли $2m \text{NH}_4\text{Cl}$. Железо вводили в раствор в форме FeCl_2 , добавляя $\sim 0,02\%$ аскорбиновой кислоты для предотвращения окисления Fe^{2+} . В течение 3 сут. после постановки опыта на автоклавах поддерживали обратный температурный перепад, т. е. температура верхней части сосуда была выше, чем нижней. Затем устанавливали прямой градиент в 0,2 град/см, в таком режиме опыт продолжали 7 сут, после чего производили закалку в холодной воде.

Полученные фазы

В изотермических опытах образовывались небольшие (0,01—0,05 мм) розовато-коричневые и розовые кристаллики (Zn, Mn, Cd)S и темно-зеленые кристаллики алабандина (~0,02 мм). В небольших количествах отмечался закалочный гексагональный MnS.

Продуктами градиентных экспериментов в системе ZnS—MnS—CdS были довольно крупные (до 3 мм) розовато-коричневые и коричнево-розовые (иногда с оранжевым оттенком) кристаллы сфалерита и вюрцита. Анализы отдельных участков кристаллов с помощью атомно-абсорбционного метода показали, что их неоднородность в среднем не выходит за пределы погрешности определения элементов (табл. 30).

В системах, содержащих железо, наблюдались кристаллы размером до 3 мм, почти черные при самых больших содержаниях FeS (11—15 мол. %), темно-красные при 4—8 мол. % FeS, коричневато-розовые (Zn, Cd, Fe)S и ярко-красные (Zn, Mn, Fe)S при низких (2—3 мол. %) содержаниях FeS и высоких — CdS или MnS. В опытах, где в шихте присутствовал MnS, а в растворе — FeCl₂, дополнительно к твердым растворам сфалерита и вюрцита кристаллизовался пирит. Его появление связано, очевидно, с высокой активностью серы в системе, задаваемой сульфидом марганца, хорошо растворимым в данных условиях.

В системе ZnS—MnS—CdS были определены составы сосуществующих твердых растворов в смеси, для чего была разработана специальная методика расчета данных химического и рентгеновского анализов (см. гл. II). В системах, содержащих железо, определены только валовые содержания компонентов в смесях фаз.

Таблица 30

Результаты изучения однородности смешанных кристаллов ZnS—MnS—CdS с помощью атомно-абсорбционного метода анализа, вес. %

№ опыта (по табл. 31)	Cd	Mn	№ опыта (по табл. 31)	Cd	Mn
8—4(0)	7,60	1,86	8—5(0)	12,70	1,44
8—4(1)	7,04	1,76	8—5(1)	12,43	1,43
8—4(2)	7,98	1,98	8—5(2)	12,37	1,53
8—4(3)	7,24	1,82	8—5(3)	13,03	1,47

Примечание. (0) отвечает среднему содержанию элемента в пробе, (1) относится к поверхностным слоям, (2) и (3) — к внутренним. Погрешность определения Cd — 5, Mn — не более 2 отн. %.

Результаты гидротермальных опытов

Результаты опытов по исследованию системы $ZnS-MnS-CdS$ представлены в табл. 31 и на рис. 29. Краевыми однокомпонентными фазами данной тройной системы при $500^{\circ}C$ и 1000 атм являются сфалерит ZnS , гринокит CdS , алабандин MnS . Из них только алабандин характеризуется отсутствием заметной смеси на его основе, что ранее нами было показано для системы $ZnS-MnS$. Сульфид кадмия в этих условиях, по-видимому, тоже лишь незначительно растворим в структуре $\alpha-MnS$, что подтверждается параметром ячейки алабандина (опыт 8—15, $a_0 = 5,222 \pm 0,001 \text{ \AA}$), почти не отличающимся от справочных данных [PDF, 1960, № 6—0518] $a_0 = 5,224 \pm \pm 0,001 \text{ \AA}$ для чистой фазы $\alpha-MnS$. Если бы CdS сколько-нибудь существенно смешивался с MnS на основе алабандиновой модификации, то постоянная решетки a_0 такого твердого рас-

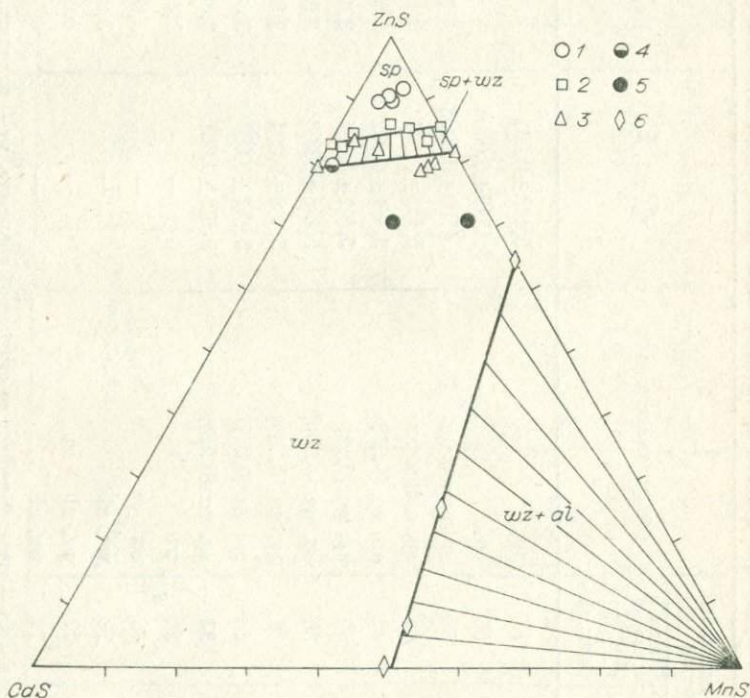


Рис. 29. Фазовая диаграмма системы $ZnS-MnS-CdS$ при $500^{\circ}C$ и 1000 атм.

1 — твердые растворы со структурой сфалерита; 2, 3 — составы равновесных друг с другом твердых растворов соответственно сфалерита и вюрцитита; 4 — валовой состав смешанных кристаллов из области сфалерит + вюрцитит; 5 — твердые растворы вюрцитита; 6 — составы вюрцитита, равновесного с алабандином.

Результаты опытов в системе ZnS—MnS—CdS при 500°C и 1000 атм в 2*m* NH₄Cl

№ опыта	Состав исходной шихты		Образовавшиеся фазы	$a_0^{sp} \pm \Delta, \text{Å}$	$a_0^{wz} \pm \Delta, \text{Å}$	Содержания CdS в твердых растворах, мол. %		Содержания MnS в твердых растворах, мол. %	
	CdS в смеси ZnS+CdS, мол. %	MnS в смеси MnS+ZnS+CdS, вес. %				сфалерит	вюртцит	сфалерит	вюртцит
8—1	5	27	sp	5,438±0,001	—	4,9	—	4,3	—
8—2*	4	50	sp	5,4345±0,0008	—	4,8	—	4,9	—
8—3*	2	54	sp, следы wz	5,4290±0,0008	Не опр.	2,5	Не опр.	5,6	Не опр.
8—4*	5	45	sp, следы wz	5,445±0,001	»	6,8	»	3,4	»
8—5*	10	40	sp, wz (0,075)	5,461±0,002	3,868±0,001	12,6	10,6	2,3	7,2
8—6	5	45	sp, wz (0,12)	5,447±0,001	3,864±0,001	3,1	5,1	13,3	15,3
8—7	5	36	sp, wz (0,22)	5,446±0,003	3,862±0,001	4,6	3,9	9,4	16,4
8—8*	12	36	sp, wz (0,225)	5,469±0,001	3,872±0,001	15,3	13,3	1,7	3,1
8—9	7	40	sp, wz (0,24)	5,452±0,003	3,867±0,001	7,1	6,4	7,0	14,7
8—10*	14	32	sp, wz (0,245)	5,478±0,001	3,881±0,001	18,1		1,8	
8—11	5	54	wz	—	3,875±0,001	—	3,5	—	25,3
8—12	10	45	wz	—	3,890±0,001	—	14,1	—	15,0
8—13	50	72	wz, al	—	3,989±0,001	—	29,7	—	44,9
8—14	80	72	wz, al	—	4,041±0,001	—	44,0	—	49,4
8—15	100	72	wz, al	—	4,070±0,001	—	50,5	—	49,6

Примечание. sp — твердый раствор со структурой сфалерита, wz — вюртцита, al — алабандина. В скобках — доля wz в смеси sp+wz. Для опыта 8—10 приводятся валовые концентрации компонентов в смеси sp+wz. Звездочкой отмечены градиентные опыты.

Составы твердых растворов в системах ZnS—MnS—FeS и ZnS—CdS—FeS при 500°C и 1000 атм (2m NH₄Cl)

№ опыта	Состав исходной шихты		FeCl ₂ в растворе, <i>m</i>	Образовавшиеся фазы	$a_0^{sp} \pm \Delta, \text{Å}$	$a_0^{wz} \pm \Delta, \text{Å}$	Баловые содержания компонентов в твердых растворах, мол. %		
	CdS в смеси ZnS+CdS, мол. %	MnS в смеси ZnS+MnS, вес. %					CdS	MnS	FeS
9—1	7	—	0,5	sp	5,447±0,001	—	8,3	—	11,6
9—2	10	—	0,4	sp	5,459±0,001	—	11,9	—	8,1
9—3	12	—	0,3	sp	5,477±0,001	—	15,9	—	7,5
9—4	—	45	0,5	sp<py	5,4162±0,0008	—	—	0,4	14,9
9—5	—	51	0,4	sp, py	5,4132±0,0008	—	—	1,0	4,3
9—6	—	56	0,3	sp, wz (0,37), py	5,4355±0,0008	3,847±0,001	—	14,0	2,7
9—7	15	—	0,2	sp, wz (0,49)	5,489±0,001	3,888±0,001	19,9	—	5,1
9—8	18	—	0,1	sp, wz (0,58)	5,485±0,004	3,908±0,001	23,3	—	2,7
9—9	—	61	0,1	sp, wz (0,7), py	Не опр.	Не опр.	—	17,5	2,2

Примечание. py — пирит; ост. обозн. см. в табл. 31.

вора, вероятно, увеличилась бы по сравнению с чистым α -MnS, потому что a_0 CdS со структурой каменной соли составляет 5,441 Å [Miller e. a., 1966].

Данные, полученные по краевой бинарной системе CdS—MnS, хорошо согласуются с экстраполяцией к температуре 500° диаграммы В. Р. Кука [Cook, 1968], приведенной к давлению 1000 атм по уравнению (26). Фазовые отношения на сторонах ZnS—MnS и ZnS—CdS приведены по данным табл. 14, 24. Из рис. 29 видно, что границы фазовых полей в тройной системе, в пределах погрешности экспериментальных данных, могут быть проведены как прямые линии, соединяющие соответствующие граничные точки бинарных систем. Иными словами, можно говорить об аддитивном влиянии компонентов на фазовые границы в рассматриваемой тройной системе.

Результаты градиентных экспериментов в системе ZnS—MnS—CdS в целом согласуются с данными изотермических опытов. Правда, в кристаллах из опытов 8—3 и 8—4 (см. табл. 31) градиентной серии, отвечающих области устойчивости сфалеритовой структуры (см. рис. 29), были установлены следы вюртцитовой формы, очень неравномерно распределенной в пробах и неоднородной по составу, о чем можно было судить по диффузным и асимметричным профилям ее отражений на дифрактограммах. Скорее всего, появление вюртцитовой составляющей в этих опытах было связано с метастабильной кристаллизацией.

Результаты изучения фаз, образовавшихся в системах с FeS, представлены в табл. 32. Валовые содержания MnS и CdS в твердых растворах с FeS укладываются (в пределах экспериментальной погрешности) в интервалы двухфазных полей соответствующих бинарных (без железа) систем (см. табл. 14, 24).

Судя по рентгеновским дифракционным картинам, твердые растворы всех составов в изученных системах не проявляют сложной политипии.

Структурные превращения в смешанных кристаллах системы ZnS—MnS—CdS—FeS при высокотемпературном отжиге

Основная цель этих опытов состояла в том, чтобы установить, как влияют изоморфные примеси на структурные превращения в ZnS при высокой температуре. Отжиг кристаллов ZnS, (Zn, Mn)S, (Zn, Cd)S, (Zn, Fe, Mn)S, (Zn, Fe, Cd)S сфалеритовой структуры проводили в течение 5,5 ч при 1080°C в атмосфере гелия (см. гл. II). Исходные кристаллы получены нами методом градиентного гидротермального синтеза в опытах, описанных в предыдущих разделах, за исключением кристал-

Результаты рентгеновского изучения продуктов отжига синтетических кристаллов сфалерита при 1080°C в течение 5,5 ч

№ опыта	Состав исходных кристаллов 3С, мол. %			Фазовый состав продуктов	Состав полученных кристаллов 2Н, мол. %			Н			
	MnS	CdS	FeS		MnS	CdS	FeS	Фракция ~0,3—0,5, мм	Фракция ~1 мм		
									в целом	в поверх- ностных слоях (толщина <0,1 мм)	α' , %
10—1	—	—	—	3С, 2Н>6Н	—	—	—	0,17	—	—	(21)
10—2	0,6	—	—	3С, 2Н	Не опр.	—	—	0,31	0,11	0,18	11
10—3	1,7	—	—	3С, 2Н>>6Н	3,7	—	—	0,47	0,18	0,28	(23)
10—4	6,4	—	—	2Н>>3С	9,2	—	—	0,98	0,94	0,99	(14)
10—5	—	2,0	—	2Н, 3С	—	1,0	—	0,56	—	—	Не опр.
10—6	—	4,0	—	2Н, 3С	—	2,6	—	0,74	—	—	»
10—7	0,4	—	14,9	2Н, 3С, ро	Не опр.	—	Не опр.	0,60	0,30	0,44	»
10—8	1,0	—	4,7	3С, 2Н, ро	»	—	»	0,50	0,25	0,32	»
10—9	—	8,3	11,6	2Н>>3С, ро	»	Не опр.	»	0,97	0,90	Не опр.	»

Примечание. Состав кристаллов 2Н определяли по величине параметра a_0 элементарной ячейки. ро — пирротин, образовывался на поверхности железосодержащих кристаллов. Значения α' в опытах 10—1, 10—3 и 10—4 получены на кристаллах, содержащих 2 или 3 политапа.

лов (Zn, Cd)S, которые синтезировал этим же методом В. Ф. Гелетий в растворах NH_4Cl при 500°C .

Кристаллы отбирали с таким расчетом, чтобы по возможности обеспечить присутствие в опытах по отжигу двух фракций—более мелкой ($\sim 0,3-0,5$ мм) и относительно более крупной (~ 1 мм). После опытов эти фракции анализировались отдельно и, кроме того, специально исследовались участки, сколотые с поверхности кристаллов фракции 1 мм.

В процессе отжига происходила рекристаллизация материала, особенно мелкой фракции, а состав кристаллов заметно менялся. Анализ закаленных продуктов отжига привел к следующим результатам (табл. 33). Во всех опытах произошло частичное превращение 3С в 2Н, а в двух опытах наряду с 2Н образовался политип 6Н. Доля 2Н-фазы оказалась заметно больше для фракции $\sim 0,3-0,5$ мм, чем для фракции ~ 1 мм. Степень превращения в 2Н поверхностных слоев крупных кристаллов систематически превышала таковую для крупных кристаллов в целом. По всей видимости, переход 3С \rightarrow 2Н происходит в большей степени на поверхности, чем в объеме кристалла. Превращение 3С \rightarrow 2Н сопровождается разупорядочением структуры кристалла и появлением политипа 6Н (см. табл. 33). На монокристалльных и порошковых дифрактограммах рефлексы 6Н надежно фиксируются у чистого ZnS, тогда как у кристаллов с примесями они либо отсутствуют, либо проявляются очень нечетко (опыт 10—3). Наконец, сопоставление данных табл. 33 определенно указывает на то, что примеси Mn, Cd и Fe являются катализаторами превращения 3С \rightarrow 2Н в области термодинамической стабильности вюртцита.

Глава V

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

СУЛЬФИД ЦИНКА. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Проведенные нами эксперименты (см. гл. III, IV) не подтвердили вывода С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса [Scott, Barnes, 1972] о решающем влиянии f_{S_2} на сфалерит-вюртцитовое превращение и о наличии полей термодинамической устойчивости обеих модификаций при любой температуре, но разных летучестях серы (см. рис. 6). Вместе с тем наши данные указывают на легкость метастабильного фазообразования в изученных системах. Подтверждение этим заключениям, высказанным нами по предварительным результатам в более ранней

работе [Таусон, Чернышев, 1975], нашли В. И. Сорокин и Е. Г. Осадчий (1976) при исследовании взаимоотношений сфалерита и вюртцита в системе $Zn - Sn - S - HCl - H_2O$ при температуре $300^\circ C$. Они пишут: «...нами не подтверждается та зависимость превращения вюртцит — сфалерит от летучести серы в системе, которая приводится в [Scott, Barnes, 1972]. Более того, наблюдается обратное явление — уменьшение степеней гексагональности сульфида цинка в системе и полное исчезновение вюртцитовой составляющей при понижении активности серы». Авторы заключают, что эти противоречия, в совокупности с результатами нашей работы, «свидетельствуют о том, что низкотемпературное образование вюртцита является, по-видимому, метастабильным процессом. Во всяком случае, метастабильное его образование при $300^\circ C$ в ассоциации с SnS и SnS_2 и неустойчивость не вызывают сомнений» [Сорокин, Осадчий, 1976].

Все эти данные, вместе со сделанным в главе III критическим разбором диаграммы С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса, убеждают в справедливости традиционного взгляда на вюртцит как на высокотемпературную модификацию, термодинамически неустойчивую при температурах ниже $\sim 1000^\circ C$. Влиянием летучести серы, связанным с нестехиометрией ZnS , может быть объяснено лишь существование сравнительно узкой зоны неопределенности экспериментальных данных разных авторов о температуре перехода сфалерит — вюртцит ($1020 \pm 50^\circ$), как это сделано нами в главе III (см. рис. 6, линия $T_1 T_2$).

Рассмотрим теперь вопрос о природе возможной нестехиометрии в сульфиде цинка. Напомним, что в работах С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса [Scott, Barnes, 1972; Scott, 1968, 1974] была высказана гипотеза о том, что сфалерит и вюртцит имеют нестехиометрические дефекты (вакансии) в разных подрешетках (сфалерит — вакансии цинка, вюртцит — серы). Следовательно, $3S$ и $2H$ либо являются нестехиометрическими соединениями, т. е. соединениями, характеризующимися [Ормонт, 1969] нецелочисленными стехиометрическими индексами и отсутствием области гомогенности при данных P и T , либо относятся к «разносторонним» неопределенным фазам переменного состава*. С. Д. Скотт и Х. Л. Барнс не конкретизируют своих взглядов на физико-химическую суть нестехиометрии ZnS , но в любом из двух рассмотренных выше вариантов предложенная ими структурная модель нестехиометрии допускала бы (если бы

* Используется терминология Б. Ф. Ормонта (1973). Понятие «разносторонние» фазы применяется в связи с тем, что хотя каждая из фаз в отдельности является односторонней, т. е. ее состав может отклоняться от стехиометрического только в одну сторону, но в отношении друг к другу эти фазы разносторонние, потому что их составы отклоняются от стехиометрии в разные стороны, при этом сам стехиометрический состав не может быть достигнут (неопределенность).

она была верна) возможность простого и эффективного решения важных в практическом отношении вопросов, связанных с изменением типа проводимости ZnS и получением p - n -переходов. Действительно, если $3C$ и $2H$ являются «разносторонними» фазами, то для получения ZnS с дырочным типом проводимости (p -тип) достаточно вырастить кристаллы сфалерита, чистые в отношении несобственных доноров. Однако, по данным А. Н. Георгобiani и В. И. Стеблина (1970), «в научной литературе нет сведений о получении ZnS p -типа».

Уже один этот факт говорит о том, что вопрос не решается так просто и что в ZnS существует особый механизм зарядовой компенсации, заключающийся в том, что дефекты, создающие акцепторные уровни, требуют присутствия дефектов, являющихся донорами [Георгобiani, Стеблин, 1970].

Можно полагать, что в кристаллах сульфида цинка концентрация серных вакансий (или междоузельных атомов цинка Zn_i) при обычных условиях синтеза и термообработки всегда выше концентрации цинковых вакансий, т. е. $[V'_S] > [V'_{Zn}]$. В. Н. Михайленко и др. (1978) расчетным путем оценили условия, необходимые для создания такого соотношения собственных дефектов, при котором начинается дырочная проводимость. Оказалось, что это возможно лишь при температурах ниже $\sim 200^\circ C$ (см. также работу А. Н. Георгобiani и М. Б. Котляревского, 1979). При более высоких температурах переход к дырочной проводимости ($[p] > [V'_S]$) возможен только при парциальном давлении серы, превышающем ее давление над жидкой серой. В связи с этим для получения дырочной проводимости был использован неравновесный метод введения в ZnS избыточной серы — метод ионного внедрения [Георгобiani и др., 1977; Бочков и др., 1976; Михайленко и др., 1978]. Кристаллы легировали ионами серы с энергией 150 кэВ дозой $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$, после легирования проводимость оставалась электронной. Только при последующем отжиге в насыщенном паре серы при $400 - 500^\circ C$ удавалось получить кристаллы с дырочной проводимостью, но с высоким сопротивлением, свидетельствующим о низкой концентрации некомпенсированных акцепторов (V'_{Zn} или S'_i). При температурах отжига выше $500^\circ C$ дырочная проводимость вообще не возникала [Михайленко и др., 1978].

Рассмотренные данные убеждают в том, что сульфид цинка является при температурах выше $\sim 200^\circ C$ односторонней фазой переменного состава, т. е. может обладать избытком лишь одного из компонентов (Zn).

В. Альберс (1970) считает, что в халькогенидах возможно образование ассоциатов из нейтральных вакансий, которые могут быть стабилизированы благодаря ковалентным связям между соседними атомами неметалла. Однако в литературе отсутствуют какие-либо сведения об образовании подобных

дефектов в ZnS и других соединениях $A^{IV}B^{VI}$ [Баранский и др., 1975]. Вместе с тем отмечается, что в особо чистом ZnS основным комплексующим дефектом является $V_{Zn}D$, где D — мелкий донор. Донорные уровни в чистом ZnS , вероятно, связаны с междоузельным цинком. Наличие парамагнитного центра Zn_i установлено методом ЭПР [Воронов, 1973], а также измерениями магнитного кругового дихроизма [Laiho, Ots, 1975]. Изучая природу спектров поглощения поликристаллических пленок ZnS , термообработанных в парах цинка и серы, К. В. Шалимова и Н. К. Морозова [1964б, в; Морозова, Шалимова, 1966], исходя из гипотезы об интерстициальном цинке и принимая за основу энергетическую схему атома цинка, успешно объяснили наблюдавшиеся ими особенности спектров. Впоследствии К. В. Шалимова и др. (1969), изучая коротковолновый спектр свечения ZnS , обработанного в парах цинка, показали наличие двух полос излучения. Первая полоса, которая начинает существенно увеличиваться по интенсивности уже при $800-900^\circ C$, приписана центрам, включающим междоузельный цинк. Вторая полоса, возникающая только при прокаливании выше $1100^\circ C$, вероятно, связана с вакансиями серы. Авторы считают, что энергия образования междоузельного цинка много меньше, чем вакансий серы.

Таким образом, нестехиометрические дефекты в ZnS — это доноры: междоузельные атомы цинка и (возможно, в меньшей концентрации) серные вакансии. Акцепторные нестехиометрические дефекты могут быть созданы в кристаллах лишь при температурах ниже $\sim 200^\circ C$, а при более высоких температурах состав сульфида цинка отклоняется от стехиометрического только в сторону обогащения его цинком.

На предлагаемой нами схематической диаграмме системы $Zn - S$ (рис. 30) этот вывод выражен смещением вправо поля гомогенности сульфида цинка относительно вертикали 50 ат.%. Температура 200° отвечает изменению типа проводимости, связанному с изменением преобладающего типа дефектов в сульфиде цинка. Ширина полей гомогенности сфалерита (3С) и вюртцита (2Н) дана в соответствии с соображениями, высказанными в главе III. Высота поля $2Н+3С$ ограничена температурами T_1 и T_2 , обоснованными там же при построении рис. 6.

Предложенная диаграмма (см. рис. 30) допускает в принципе равновесие сфалерита с жидким цинком и вюртцита с жидкой серой вследствие одинакового типа нестехиометрических дефектов в обеих модификациях. На ее основе могут быть согласованы результаты синтеза кристаллов ZnS в различных условиях.

При знакомстве с литературой по выращиванию кристаллов сфалерита и вюртцита прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что при температурах роста выше области температур сфалерит-вюртцитового превращения далеко не всегда

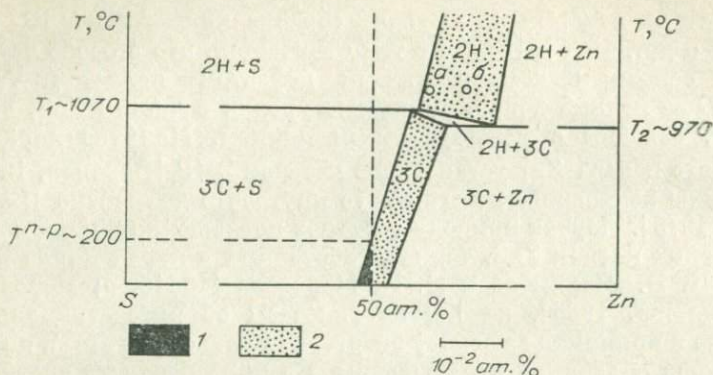


Рис. 30. Возможная диаграмма конденсированных фаз системы Zn-S (схема).

1, 2 — области, различающиеся по типу проводимости и распределению дефектов: 1 — p-тип проводимости, $[Zn_i] + [V_S] < [V_{Zn}] + [S_i]$; 2 — n-тип проводимости, $[Zn_i] + [V_S] > [V_{Zn}] + [S_i]$.

получается структурно чистая 2H-форма. Чаще всего формируется смешанная структура 3C+2H, иногда с примесью сложных политипов, либо структура 3C с дефектами упаковки. Последнее обычно наблюдается при выращивании чистых кристаллов ZnS из расплава [Рыскин, 1970; Абдикамалов и др., 1975; Ebina, Takahashi, 1967; Куколь и др., 1975a] в условиях, очевидно близких к стехиометрическим, о чем свидетельствует высокое электросопротивление получающихся таким способом кристаллов. Смешанная структура наблюдается в различных условиях газовой фазы роста, но обычно в тех, где присутствует избыточная сера (например, в среде сероводорода). Выше уже упоминались данные Е. Александера и др. [Alexander e. a., 1970] о том, что при кристаллизации ZnS из газовой фазы в среде H₂S при температурах устойчивости вюртцита образуется сначала структура 2H, которая при охлаждении переходит в 3C и другие политипы путем р. с. р. Возможность частичного 2H → 3C-перехода при охлаждении кристаллов, полученных при избытке серы, подтверждают и наблюдения заметных количеств сфалеритовой фазы в продуктах газотранспортного роста ZnS в H₂S и отжига ZnS в парах серы при столь высоких температурах, как 1100–1240°C [Samelson, Brophy, 1961; Hartmann, 1962; Морозова и др., 1969].

В тех случаях, когда при росте кристаллов создается дефицит серы, оказывается возможным получение (точнее говоря, сохранение) совершенной структуры 2H (см. гл. III и работу В. В. Пайпера и В. Л. Рота [Piper, Roth, 1953]). На основе диаграммы рис. 30 можно дать следующее объяснение тому факту, что кристаллизация в избытке серы приводит к смеси сфалерита с вюртцитом даже при $T > 1100^\circ\text{C}$, а в избытке а

цинка удается получить структурно совершенный вюрцит. Согласно рис. 30, переход $2H \rightarrow 3C$ при охлаждении должен происходить как бинарный. После охлаждения вюрцита до температуры T_1 самодиффузия должна будет обеспечить расслоение кристалла на две фазы ($2H$ и $3C$), отличающиеся по концентрации собственных дефектов. Этот медленный процесс, связанный с перемещением атомов на многие межатомные расстояния, трудно согласовать с быстрым мартенситным или р. с. р.-превращением в кристаллах $2H$ (см. гл. I). Можно поэтому предполагать, что быстрые бездиффузионные превращения не происходят при охлаждении кристаллов, полученных в условиях недостатка серы (см. рис. 30, точка *б*) и имеющих относительно большой избыток Zn_i (V_s) по сравнению с $3C$, в который они должны переходить по диффузионному механизму. Этим и объясняется возможность получения кристаллов с совершенной структурой $2H$ при дефиците S (избытке Zn). Что же касается кристаллов, полученных при избытке серы, то они, согласно рис. 30, должны иметь состав ближе к стехиометрическому (точка *а*). Возможно, что для превращения $2H$ в $3C$ (или в $4H$, а затем в $3C$ [Куколь и др., 1975б]) из-за очень небольшого разрыва в составах фаз для перехода потребуется атомное разупорядочение, связанное лишь с незначительными перемещениями атомов: произойдет туннелирование сквозь двухфазную область и по существу бинарный фазовый переход пройдет как квазиунарный. Такая ситуация рассмотрена в статье В. Альберса (1970).

Мы приходим к выводу, что в условиях термодинамического равновесия температура — главный фактор, влияющий на политипные превращения в ZnS , а нестехиометрические дефекты — второстепенный, хотя, возможно, и важный для узкого температурного интервала, отвечающего условиям равновесного перехода $3C \rightleftharpoons 2H$, и для кристаллов с высокими концентрациями точечных дефектов.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМАХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В ZnS

Остановимся на результатах отжига мелкодисперсного сфалерита, spC (см. рис. 8). Рассматривая как вероятное метастабильное образование некоторого количества $2H$ -фазы из аморфной составляющей этого материала в соответствии с правилом ступеней Оствальда [Таусон, Чернышев, 1975], мы тем не менее считаем, что довольно большой средний размер блоков исключает возможность образования всего или даже большей части вюрцита из аморфной составляющей ZnS . Гораздо лучше согласуется как с рентгеновскими измерениями, так

и с экспериментальными данными предположение о том, что образование вюртцита — следствие фазового размерного эффекта. Так, spA , характеризующийся большими $D_{\text{ср}}$, не трансформируется в вюртцит ниже температуры равновесного превращения $3\text{C} \rightarrow 2\text{H}$ в ZnS (T^{tr})*, тогда как spC с $D_{\text{ср}} \sim 760\text{Å}$ превращается в вюртцит на $\sim 50\%$ при 900° за 10 ч (см. табл. 7, рис. 8), а исходный реактив марки «для люминофоров» с $D_{\text{ср}} \sim 550\text{Å}$ за то же время на $\sim 15\%$ переходит в вюртцит при 800° (см. гл. II).

Кристаллиты еще меньших размеров ($D_{\text{ср}} = 420\text{Å}$) начинают превращаться в вюртцит при $400\text{—}500^\circ\text{C}$ [Кронгауз и др., 1977]. При $D_{\text{ср}} = 87\text{Å}$ температура начала превращения несколько возрастает предположительно за счет взаимного закрепления дислокаций, но все же является очень низкой ($\sim 500\text{—}600^\circ$) в сравнении с T^{tr} для массивных кристаллов. Как видно из рис. 8 и табл. 7, при 900° процесс образования вюртцита и его исчезновения вследствие укрупнения блоков до размеров, при которых устойчивым становится сфалерит, продолжается немногим более суток.

Таким образом, в ZnS имеет место фазовый размерный эффект (ФРЭ), заключающийся в том, что температура структурного превращения зависит от D , что в свою очередь является следствием зависимости полных свободных энергий фаз (т. е. включающих поверхностную и дефектную, в частности, дислокационную составляющую) от размеров блоков, а не только от температуры. Такая зависимость отнюдь не привилегия ZnS . Например, чистое серебро испытывает переход из кубической в гексагональную форму при комнатной температуре в диапазоне среднекубических радиусов частиц $150\text{—}300\text{Å}$ [Бакланов и др., 1978]. Переход между тетрагональной и моноклинной модификациями двуокиси циркония тоже зависит от размера кристаллитов [Чухланцев, 1978]. Существование ФРЭ в сульфиде цинка подтверждают и данные С. Леграна и И. Теки (1966) о переходе измельченного в вибромельнице сфалерита в вюртцит при 600°C .

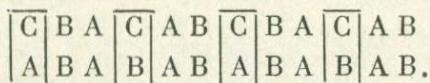
Используя экспериментально установленный факт ФРЭ в ZnS , можно объяснить форму кинетических кривых на рис. 7 и 8. Процесс перехода $2\text{H} \rightarrow 3\text{C}$ по экспериментальным данным (см. рис. 7 и работу Н. Н. Сироты и В. П. Сапелкиной [Sirota, Sapelkina, 1971]) и теоретическим моделям (Fleet, 1977a) является двухстадийным: на первой стадии происходит относительно быстрый твердофазный переход $2\text{H} \rightarrow 3\text{C}/3\text{C}'$, продукт которого — гибридная (синтаксическая) структура $3\text{C}/3\text{C}' + 2\text{H}$, на второй (диффузионной) гибридная структура расслаивается

* T^{tr} принята равной $1020 \pm 50^\circ\text{C}$ (см. гл. I, III).

ваются и кубические области срачиваются, поглощая дефекты упаковки (ДУ) и гексагональные ламели и блоки. Превращение на первой стадии скорее всего связано с зарождением и распространением ДУ по механизму р. с. р. (см. гл. I). Однако из-за накопления ДУ в трансформирующихся кристаллах и, что монокристалльные методы показали совершенно определенно, из-за неоднородности их структуры твердофазное превращение со временем становится все более медленным, так как граничные районы, содержащие дислокации и ДУ, являются препятствиями для распространения ДУ из соседних районов. При введении избыточного цинка вероятны и значительные скопления точечных дефектов (Zn_i) вблизи дислокаций и особенно на границах районов с однородной структурой. Скорость твердофазного перехода падает, и определяющим становится диффузионный механизм. Если в системе отсутствует избыточный цинк, то срачивание кубических областей путем диффузии компонентов матрицы ZnS происходит быстрее, чем процесс обратного перехода сфалеритовых блоков в вюртцитовые за счет ФРЭ. Если, например, устраняется один «неправильный» слой (ДУ), разделяющий 40\AA -сфалеритовые блоки ($\alpha' = 0,08$), то размер блоков сразу увеличивается вдвое, т. е. до 80\AA и т. д. При наличии в системе избыточного цинка его атомы диффундируют в кристаллы ZnS и насыщение цинком приводит к ограничению в перемещениях атомов матрицы [Bansagi e. a., 1968], а скопления Zn_i вблизи дислокаций и границ блоков — к ограничению подвижности дислокаций. Поэтому скорость срачивания кубических областей падает и становится ниже скорости трансформации сфалеритовых блоков в вюртцитовые (ФРЭ), что и фиксируется на кинетических кривых (см. рис. 7, 8) как повышение доли гексагональной фазы. Если бы вюртцитовые блоки могли укрупняться дальше, они бы снова трансформировались в сфалерит. Возможно, именно этот процесс и отражает пологие максимумы на кинетических кривых, но отражен он слабо. Это и понятно, так как вюртцитовые блоки не могут эффективно расти при той низкой концентрации серы в газовой фазе, которую задает расплав цинка. В результате устанавливается динамическое метастабильное равновесие, определяемое двумя очень медленными процессами: 1) срачиванием кубических блоков и переходом их в 2Н и 2) укрупнением блоков 2Н и переходом их в 3С. Соотношение скоростей этих двух процессов, зависящее от температуры, концентрации (активности) серы, а также от состояния структуры и стехиометрии исходных кристаллов, и определяет все возможные варианты «конечных» структурных состояний (см. табл. 7).

После отжига в избытке цинка исходного вюртцита (wzA) при 1120°C , т. е. в области его устойчивости, обнаруживается сфалеритовая структура (см. табл. 7, опыт 1—54), так как на-

грев до 1120° осуществляется хотя и быстро, но все же не мгновенно и кристаллы успевают частично трансформироваться, проходя область температур быстрого (мартенситного?) перехода $2Н \rightarrow 3С$, расположенную выше 900° . В процессе выдержки при 1120° $3С$ вновь превращается в $2Н$, причем в избытке цинка за 65 ч образуется 82% гексагональной формы (см. табл. 7, опыт 1—60). Но в дальнейшем переход затормаживается. Результирующими, как и при температурах ниже T^{tr} , являются неупорядоченные структуры: полисинтетическая $3С/3С'$ и синтаксическая $2Н+3С/3С'$ со значительным преобладанием $2Н$. Превращение $3С \rightarrow 2Н$ осуществляется скорее всего путем рекристаллизации, а твердофазный переход, если он происходит, заключается лишь в некотором упорядочении двойниковых ДУ с образованием в целом плохо упорядоченной синтаксической структуры $3С/3С'+2Н$. По нашим данным (см. табл. 33), этот процесс может происходить в две стадии: на первой двойниковые ДУ начинают упорядочиваться с образованием сверхструктуры $6Н$, на второй — $6Н$ переходит в $2Н$ путем перемещения каждого третьего плотноупакованного слоя:



Если вюртцит формируется в некотором интервале небольших размеров блоков ниже T^{tr} , то логично предположить, что и сфалерит при небольшом размере блоков может образовываться благодаря ФРЭ выше T^{tr} . Структура $3С/3С'$, составленная из очень мелких блоков, не трансформируется эффективно в вюртцит, если сращивание кубических областей происходит медленно. При 1120° с перемещению атомов матрицы могут препятствовать, по-видимому, не только междоузельные атомы цинка, но и междоузельные атомы серы.

Предложенная выше трактовка фазовых переходов в кристаллах ZnS наилучшим образом объясняет данные наших опытов по структурным преобразованиям этих кристаллов. Она может быть полезна и при обсуждении результатов других авторов. Нетрудно объяснить, например, результаты газовой фазы (в смесях H_2+H_2S) опытов С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса [Scott, Barnes, 1972], согласно которым сфалерит превращается в вюртцит при $700, 800$ и $900^\circ C$ в токе чистого водорода, причем вюртцит образуется не только при газовом транспорте материала, но и «на месте». В этих опытах в качестве исходного вещества использовалась тонкодисперсный сфалерит, размер блоков авторы не сообщают. Если он был достаточно мал, то вюртцит образовывался благодаря ФРЭ и не переходил в сфалерит как в токе чистого водорода, так и при высоких отношениях H_2/H_2S , потому что в этих условиях матрица насыщалась цинком и диф-

фузионная подвижность элементов матрицы была ограниченной. При увеличении доли H_2S в смеси газов Zn_i выводился на поверхность зерен, где связывался с серой, и регулируемый ФРЭ переход $2H \rightarrow 3C$ происходил путем укрупнения блоков $2H$ и одновременной трансформации их в $3C$. Подобным образом можно объяснить и образование вюртцита в опытах С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса при росте из газовой фазы. В процессе роста кристаллы проходили размерный интервал устойчивости вюртцита (ФРЭ), дальнейшая их история зависела от среды: при высоких отношениях H_2/H_2S (и, следовательно, высоких $[Zn_i]$) рост сопровождался лишь частичной перестройкой структуры, при низких — происходил полный переход $2H \rightarrow 3C$. В промежуточном интервале H_2/H_2S образовывались кристаллы $3C+2H$ с зависящим от времени и температуры содержанием $2H$ -формы и «полные реакции не наблюдались» [Scott, Barnes, 1972].

Таким образом, появление вюртцитовой фазы в экспериментах при температурах ниже T^{tr} может быть отражением действия ФРЭ и кинетических особенностей фазовых превращений в различных условиях стехиометрии системы $Zn-S$.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ИССЛЕДОВАННЫХ СИСТЕМАХ

На рис. 31 изображены участки фазовых диаграмм изученных нами систем, причем приводятся только линии фазовых равновесий, а экспериментальные точки опущены (они были даны на рисунках и в таблицах гл. IV).

Диаграмма состояния системы $ZnS-MnS$ (см. рис. 31, а) строится по эвтектоидной схеме: смесимость на основе сфалерита увеличивается с понижением температуры, а на основе вюртцита — уменьшается. Точка трехфазного равновесия сфалерит — вюртцит — алабандин при 1000 атм приходится на $\sim 350^\circ C$ и ~ 26 мол. % MnS в вюртците, но она может опуститься до $\sim 320^\circ$ с уменьшением давления до 1 атм. Система характеризуется значительной асимметрией смесимости: существованием широких полей устойчивости твердых растворов на основе ZnS и крайне малой смесимостью на основе $\alpha-MnS$.

Совокупность данных по системе $ZnS-CdS$ показывает, что фазовая диаграмма $ZnS-CdS$ (см. рис. 31, б) в интервале температур $\sim 1050-350^\circ C$ относится к типу диаграмм с распадом твердых растворов вследствие полиморфного превращения в одном из компонентов [Аносов и др., 1976]. Низкотемпературная экстраполяция кривых сфалерит-вюртцитового равновесия затруднена тем, что в опытах при 350 и 250° это равновесие не было достигнуто, а также отсутствием надежных дан-

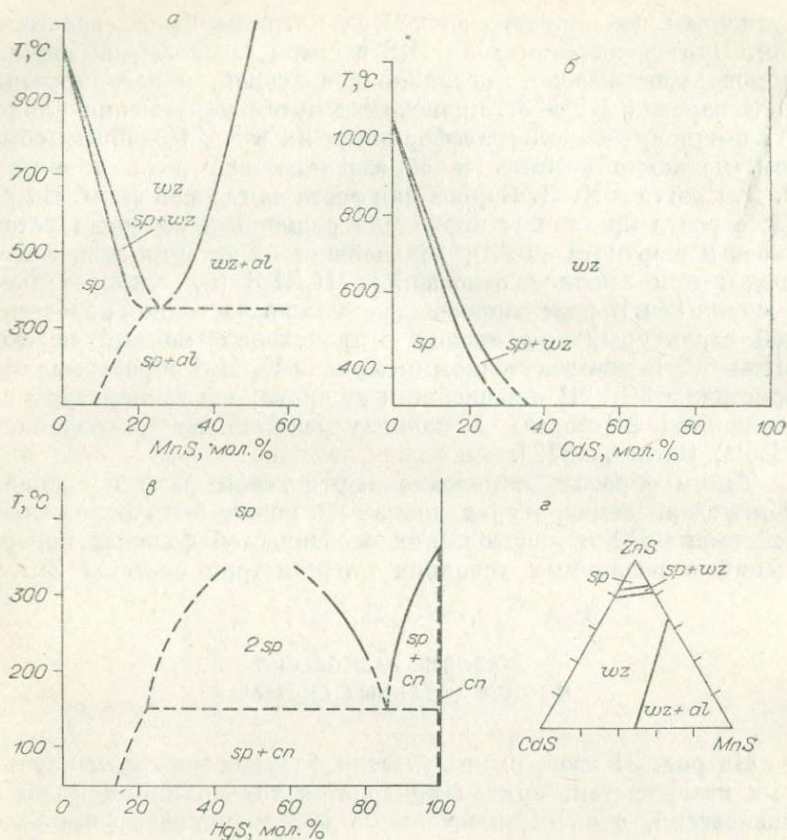


Рис. 31. Участки фазовых диаграмм изученных систем при 1000 атм. а — ZnS—MnS; б — ZnS—CdS; в — ZnS—HgS; г — ZnS—CdS—MnS; sp — твердые растворы на основе структуры сфалерита, wz — вюрцита, al — алабандина, cn — киновари.

ных о характере и температуре полиморфного превращения в CdS.

Х. Олбург и Р. Кайнес [Ahlburg, Caines, 1962], основываясь на литературных и собственных экспериментальных данных, заключили, что если хоулит и является стабильной модификацией CdS, то это может быть только при низких температурах, возможно, близких к комнатной. Этот вывод в какой-то мере подтверждают результаты других авторов [Кулаков, 1976; Шека и др., 1975; Zielinski, 1953; Short, Steward, 1957].

А. Кларк и Р. Силлитое [Clark, Sillitoe, 1971] предположили, что гринокит и хоулит являются «квазиполиморфами», причем хоулит характеризуется дефицитом серы, а гринокит — кадмия. Основанием для такого предположения авторам по-

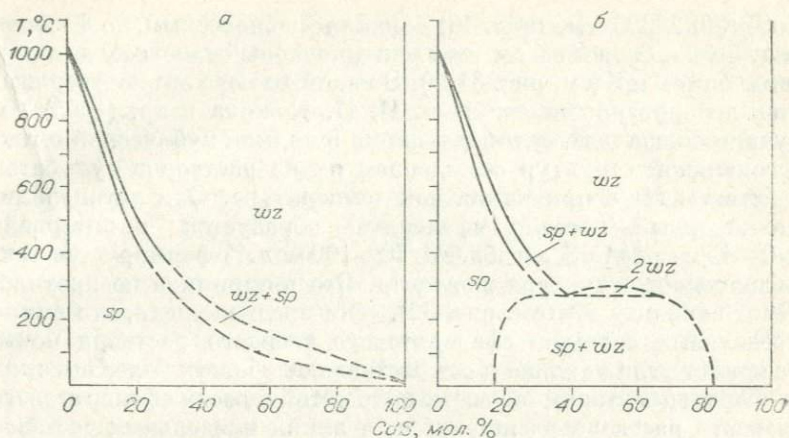


Рис. 32. Возможные варианты (а, б) диаграммы состояния системы ZnS—CdS.

служил установленный ими факт: хоулит (природный образец), будучи отожженным в вакууме, не испытывает превращения в гринокит даже при 700°C , тогда как при добавлении в систему избыточной серы гринокит начинает появляться уже при 600° . Однако эти результаты скорее указывают на разные кинетические характеристики процесса превращения в вакууме и в парах серы, как это известно, например, для ZnS [Bansagi e. a., 1968]. Данные К. В. Шалимовой и др. (1964), Х. Хартмана [Hartmann, 1966] и Х. Олбурга и Р. Кайнеса [Ahlbürg, Caines, 1962] принципиально не согласуются с результатами Кларка и Силлитто и указывают на протекание превращения кубического CdS в гексагональный при отжиге в вакууме (а также в атмосфере N_2 , H_2S , HCl) [Hartmann, 1966] даже при столь низкой температуре, как 300°C , причем скорость превращения возрастает с температурой.

В случае стабильности хоулита при комнатной или близкой к ней температуре фазовая диаграмма ZnS—CdS будет относиться к типу диаграмм с распадом твердых растворов вследствие полиморфного превращения у обоих компонентов (рис. 32, а). Возможен и более сложный вариант диаграммы — с распадом твердых растворов гексагональной серии (рис. 32, б). В. С. Урусов (1979) считает, что такой распад может быть при температурах ниже $\sim 280^\circ\text{C}$. Мы наблюдали отсутствие твердых растворов в интервале составов ~ 23 — 70 мол. % CdS при 250°C (на что ссылается В. С. Урусов), но объясняем этот факт кинетическими причинами и считаем полученные ассоциации кубических и гексагональных твердых растворов неравновесными (см. гл. IV). Если в действительности граничные составы сфалерита (~ 22 мол. % CdS) и вюртцита (~ 73 мол. %

CdS) при 250°C (см. табл. 18) близки к равновесным, то фазовая диаграмма, скорее всего, имеет вид, подобный таковому для системы ZnS—HgS (см. рис. 31, *e*). В какой-то мере это подтверждается литературными данными. И. И. Кожина и др. (1965) получили смешанные сульфиды цинка и кадмия кубической и гексагональной структур осаждением их из растворов сульфатов действием Na_2S при комнатной температуре. Они установили, что твердый раствор сфалерита образуется в интервале ~ 0 —45 мол. % CdS, а в области 70—100 мол. % формируется гексагональная структура вюртцита. Это в принципе не противоречит варианту «б» (см. рис. 32), если предположить, что линия предельных составов сфалеритового твердого раствора почти не меняет угла наклона к оси составов от области более высоких температур и, таким образом, поле устойчивости сфалеритового твердого раствора расширяется, а линия предельных составов вюртцита идет почти вертикально от 250° до комнатной температуры. Окончательно вопрос о виде фазовой диаграммы ZnS—CdS можно будет решить после исследования фазовых соотношений в интервале температур вблизи предполагаемой критической точки распада ($\sim 280^{\circ}$). В варианте «б» (см. рис. 32) должно обнаружиться поле двух твердых растворов вюртцита, а в «а» — поле гомогенного вюртцитового твердого раствора. Заметим, что вариант «б», по-видимому, исключает возможность термодинамической стабильности хоулитита даже при низких температурах.

Легучесть серы, как показали наши опыты, не влияет на составы равновесных друг с другом твердых растворов (Zn,Cd)S сфалеритовой и вюртцитовой структуры в широком интервале f_{S_2} .

Эксперименты по кристаллизации фаз в системе ZnS—HgS подтвердили существование теоретически предсказанной В. С. Урусовым (1978) области распада кубических твердых растворов (см. рис. 31, *e*), причем в отношении метациннабаритовой ветви кривой распада можно говорить даже о количественном согласии с теорией. Наиболее надежные экспериментальные данные (о составах цинксодержащего метациннабарита в ассоциации с ртутьсодержащим сфалеритом) были использованы нами для полуэмпирической оценки параметров критической точки в соответствии с теорией Урусова (1977). Такая оценка дает для критической точки температуру $\sim 330^{\circ}\text{C}$ и 46 мол. % HgS в твердом растворе.

Построенная по этим данным кривая распада показана штрихпунктирной линией на рис. 28, на котором приведены также результаты А. Кремхеллера и др. [Kremheller *et al.*, 1960], подтверждающие положение критической точки ниже $\sim 360^{\circ}\text{C}$.

Линия составов цинксодержащего метациннабарита, равновесного с киноварью, в интервале 200 — 250° мало зависит от температуры, но зависимость становится, по-видимому, более

сильной выше 250°C. Вполне вероятно, что ниже 200°C эта кривая пересечется с метациннабаритовой ветвью кривой распада кубических твердых растворов. Ниже точки пересечения в равновесии с киноварью будет находиться сфалерит с содержанием HgS не более ~25 мол.%, а возможно, и значительно меньшим (см. рис. 31, *е*).

Температура трехфазного равновесия (два твердых раствора сфалеритовой структуры + киноварь) может быть приблизительно оценена как 150°C при 1000 атм. Понижение общего давления отразится главным образом на метациннабарит-киноварном сольвусе, который будет смещаться в сторону HgS*. Величина этого смещения рассчитана нами по методу П. Б. Бартона и П. Тулмина [Barton, Toulmin, 1966] с учетом термического расширения α - и β -HgS [Ohmiya, 1974]: в интервале 200—280°C она составляет 3,5 мол.% HgS при уменьшении давления от 1000 до 1 атм. Можно, таким образом, ожидать, что тройная точка несколько опустится по температуре при уменьшении давления и при 1 атм ей будет соответствовать температура ~120—100°C.

Из данных Р. В. Поттера и Х. Л. Барнса по системе Hg—S [Potter, Barnes, 1978] вытекает возможность влияния на фазовые равновесия летучести серы. Судя по составам киновари (99,0—99,5 ± 1,0 мол.% HgS), определенным по ее параметрам элементарной ячейки [Potter, Barnes, 1978], приведенным в табл. 26, в наших опытах даже при самых высоких добавках в растворы сульфидной серы кристаллизовались фазы с небольшими отклонениями от стехиометрии. Поэтому диаграмму на рис. 28 и 31, *е* можно с некоторым приближением рассматривать как фазовую диаграмму системы ZnS — стехиометрический HgS. Влияние летучести серы на метациннабарит-киноварное равновесие может быть оценено сопоставлением опытов 7—21 и 7—24 (см. табл. 26). В опыте 7—21 $\lg f_{S_2} = -11,4$ атм (рассчитано по уравнениям Р. В. Поттера и Х. Л. Барнса), а в опыте 7—24, поскольку в равновесии с сульфидами находилась металлическая ртуть, $\lg f_{S_2} = -13,0$ атм. Таким образом, увеличение f_{S_2} на полтора порядка приводит к незначительному, находящемуся в пределах суммарной погрешности анализа, смещению равновесия в сторону сульфида ртути — на ~0,5 мол.% HgS (см. табл. 26). Направление смещения согласуется с данными Р. В. Поттера и Х. Л. Барнса

* Влияние давления на граничные составы равновесных друг с другом кубических твердых растворов предполагается незначительным из-за нулевого объемного эффекта реакции их образования из чистых компонентов ZnS и HgS (следствие выполнения правила Вегарда). Данные о подчинении системы правилу Вегарда относятся к нормальным условиям, поэтому возможность влияния давления на кривую распада полностью исключить нельзя.

о понижении температуры α — β -равновесия в HgS по мере увеличения f_{S_2} .

Основываясь на приведенных в табл. 27 данных, можно рассчитать коэффициенты активности HgS в цинксодержащем метациннабарите и ртутьсодержащем сфалерите при 250°C и 1000 атм. Условием термодинамического равновесия является равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Запишем это равенство для HgS в цинксодержащем метациннабарите и киновари

$$(\mu^0)_{\text{HgS}}^{\text{mc}} + RT \ln a_{\text{HgS}}^{\text{mc}} = (\mu^0)_{\text{HgS}}^{\text{cn}} + RT \ln a_{\text{HgS}}^{\text{cn}}. \quad (29)$$

При соответствующем выборе стандартного состояния ($a_{\text{HgS}}^{\text{cn}} = 1$ для чистой стехиометрической киновари)

$$\ln \gamma_{\text{HgS}}^{\text{mc}} = \frac{\Delta G_T^{\beta-\alpha}}{RT} - \ln N_{\text{HgS}}^{\text{mc}}, \quad (30)$$

где γ — коэффициент активности, N — мольная доля, а $\Delta G_T^{\beta-\alpha}$ представляет собой мольное изменение свободной энергии β — α -перехода в HgS, которое легко вычислить по справочным данным К. Миллса [Mills, 1974], с учетом влияния общего давления (коэффициенты термического расширения фаз по Т. Омийя [Ohmiya, 1974]).

Вычисленный по (30) $\gamma_{\text{HgS}}^{\text{mc}}$ составил 0,9. Коэффициент активности HgS в ртутьсодержащем сфалерите можно представить как

$$\gamma_{\text{HgS}}^{\text{sp}} = \gamma_{\text{HgS}}^{\text{mc}} \cdot N_{\text{HgS}}^{\text{mc}} / N_{\text{HgS}}^{\text{sp}}, \quad (31)$$

поскольку на кривой распада $a_{\text{HgS}}^{\text{sp}} = a_{\text{HgS}}^{\text{mc}}$ при постоянной температуре. Если $\gamma_{\text{HgS}}^{\text{mc}}$ сохраняет постоянство в интервале ~ 88—78 мол. % HgS, что весьма вероятно по причине узости этого интервала, то $\gamma_{\text{HgS}}^{\text{sp}} = 2,5$.

В системе ZnS—MnS—CdS (см. рис. 31, з), на основании установленной (см. гл. IV) аддитивности влияния MnS и CdS на линии фазового равновесия сфалерит—вюртцит, нетрудно определить условия устойчивости структурных типов 3С и 2Н в твердых растворах при 500° и 1000 атм.

$$N_{\text{ZnS}} - 1,214N_{\text{MnS}} - 0,824N_{\text{CdS}} \geq 0,69 \text{ (устойчив сфалерит)}, \quad (32)$$

$$N_{\text{ZnS}} - 1,144N_{\text{MnS}} - 0,874N_{\text{CdS}} \leq 0,61 \text{ (устойчив вюртцит)}, \quad (32')$$

где N — мольные доли компонентов.

Сопоставление результатов изучения равновесия 3С—2Н в системах ZnS — MnS — FeS и ZnS — CdS — FeS (см. табл. 32) с данными об этом равновесии в бинарных системах без FeS

(см. табл. 14, 24) показывает, что, по крайней мере, в интервале концентраций 0—10 мол. % присутствие FeS не оказывает заметного влияния на положение двухфазного поля сфалерит + вюртцит и, следовательно, не влияет на сфалерит-вюртцитовое равновесие.

Данные Б. Дж. Скиннера [Skinner, 1959] и Л. В. Чернышева и Т. М. Пастушковой (1977) дают основание полагать, что и при более высоких концентрациях FeS в твердых растворах его влияние на сфалерит-вюртцитовое, а возможно, и на вюртцит-алабандиновое равновесие остается незначительным.

Влияние общего давления на равновесие сфалерит — вюртцит в исследованных нами системах, по-видимому, очень невелико. В системе ZnS — MnS из-за малости эффекта не удалось обнаружить сколько-нибудь заметного смещения поля сфалерит + вюртцит в интервале 500—1000 атм (см. табл. 13, 15). На равновесие вюртцит — алабандин давление влияет гораздо сильнее (см. табл. 13, 15): уменьшение давления от 1500 до 500 атм сдвигает вюртцит-алабандиновый сольвус в сторону MnS на ~5,5 мол. % при 500°, расширяя, таким образом, поле устойчивости вюртцита. Причиной этого является заметная разница между молекулярными объемами γ -MnS и α -MnS.

Влияние давления на сфалерит-вюртцитовое равновесие в системе ZnS — CdS нами экспериментально не исследовалось, но некоторые соображения на этот счет можно высказать.

Для того чтобы оценить влияние давления на сфалерит-вюртцитовый переход в системе ZnS — CdS, воспользуемся уравнением Клапейрона — Клаузиуса в форме

$$d \ln T = \frac{\bar{N}_{\text{Cds}} \Delta V^{\text{hw-gr}} + (1 - \bar{N}_{\text{Cds}}) \Delta V^{\text{sp-wz}}}{\lambda} dp. \quad (33)$$

Здесь $\Delta V^{\text{hw-gr}}$ — объемный эффект превращения хоулит — гринокит, \bar{N}_{Cds} — средняя мольная доля CdS в твердых растворах в поле сфалерит + вюртцит при данной температуре

$$\bar{N}_{\text{Cds}} \approx (N_{\text{Cds}}^{\text{sp}} + N_{\text{Cds}}^{\text{wz}})/2,$$

λ — теплота превращения, которую считаем равной теплоте сфалерит-вюртцитового превращения в ZnS при данной температуре (см. табл. 34). Найдем, например, как изменится «изокомпозиционное» равновесие 3С—2Н при 500°C (773 К) и 1000 атм ($\bar{N}_{\text{Cds}} = 0,188$, см. рис. 24) при увеличении давления до 2000 атм. Для вычисления $\Delta V^{\text{sp-wz}}$ при 500°C воспользуемся данными работы Б. Дж. Скиннера [Skinner, 1962]. Подставив в формулу (35) соответствующие этой температуре параметры элементарных ячеек, мы нашли, что $\Delta V^{\text{sp-wz}} = 0,07 \text{ см}^3/\text{моль}$. Величину $\Delta V^{\text{hw-gr}}$ можно оценить лишь приблизительно, так как отсутствуют экспериментальные данные о температурной зависимости параметра ячейки хоулита.

Поскольку кривые $a - T$ чистого и кадмистого сфалеритов параллельны друг другу [Skinner, 1962], есть основание полагать, что $\Delta(\Delta V^{\text{hw-gr}})$, т. е. разница в объемных эффектах превращения хоулиит-гринокит при 500 и 25° будет отличаться от $\Delta(\Delta V^{\text{sp-wz}})$ не более чем на величину $(\Delta V^{\text{hw-gr}} - \Delta V^{\text{sp-wz}})^{25^\circ}$. Эту разность можно вычислить по данным работ Б. Скиннера [Skinner, 1961; Skinner, Bethke, 1961], положив $a_0^{\text{hw}} = 5,833\text{Å}$, и применив выражение (35): $(\Delta V^{\text{hw-gr}} - \Delta V^{\text{sp-wz}})^{25^\circ} = 0,047 - 0,015 \approx 0,03 \text{ см}^3/\text{моль}$. Таким образом, объемный эффект превращения хоулиит-гринокит при 500°C должен быть $0,07 + 0,03 = 0,10 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Теперь вычислим температуру равновесия 3С—2Н при 2000 атм.

$$\ln T \left| \begin{array}{l} T_x \\ 773 \end{array} \right. = 0,0241 \cdot \frac{0,0188 + 0,0568}{530} P \left| \begin{array}{l} 2000 \\ 1000 \end{array} \right.$$

$$T_x = 776\text{К} = 503^\circ\text{C}.$$

Следовательно, при увеличении давления на 1000 атм температура равновесия повысится всего лишь на 3°C *. В изотермических условиях равновесие 3С—2Н сместится в сторону более высоких содержаний CdS в твердых растворах. Величину этого смещения легко определить на том основании, что наклон «средней прямой» равновесия при данной температуре составляет приблизительно 100°C на 4,5 мол. % CdS (см. рис. 24, 31, б). Поэтому рассчитанное выше увеличение температуры превращения на 3° эквивалентно ничтожному повышению содержания CdS в твердом растворе: на ~0,14 мол. %.

Близкий результат получается при расчетах по тому же принципу для системы ZnS—MnS. Несмотря на оценочный характер сделанных расчетов, они тем не менее свидетельствуют об очень небольшой величине эффекта влияния давления на переход 3С—2Н в изученных системах, что согласуется с экспериментальными данными (см. гл. IV).

В главе I рассматривался вопрос о возможной термодинамической устойчивости сложных политипов в области перехода 3С—2Н, т. е. в условиях, когда свободные энергии гексагональной и кубической упаковок наиболее близки. Наши данные показывают, что во всех исследованных системах сложные политипы не обладают собственными полями устойчивости, в том числе и в области сфалерит-вюрцитового превращения.

* Коэффициент 0,0241 введен в (33) из соображений размерности: $\text{атм} \cdot \text{см}^3 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 0,101 \text{ Н} \cdot \text{м} = 0,101 \text{ Дж} = 0,0241 \text{ кал}$. Это обстоятельство не было учтено Г. Куллерудом [Kullerud, 1953], что привело его к ошибке при подобном расчете.

Косвенно это свидетельствует о том, что они не могут быть термодинамически стабильными фазами и в чистом ZnS. Полученные данные, таким образом, не подтверждают мнения о термодинамической стабильности сложных политипных структур в сульфиде цинка и изоморфных смесях на его основе.

Свободная энергия сфалерит-вюрцитового превращения в ZnS

Трудность оценки свободной энергии превращения (ΔG^{tr}) по известным термодинамическим данным для сфалерита и вюрцита состоит в том, что ΔG^{tr} выступает здесь как разность близких величин, сопоставимая по величине с погрешностями их определения. Согласно сводке К. Миллса [Mills, 1974], для стандартной энтальпии образования сфалерита разными авторами получены значения от $-47,6$ до $-49,3$, а для стандартной энтальпии вюрцита — от $-45,0$ до $-48,0$ ккал/моль. Даже положив в основу расчета наиболее точные данные, рекомендованные в справочных изданиях [Карпов и др., 1971; Robie, Waldbaum, 1968; Mills, 1974; Robie e. a., 1978; и др.], мы рискуем допустить серьезную ошибку из-за недостаточно хорошей согласованности исходных термодинамических данных.

Более надежная оценка может быть сделана на основе прямых экспериментальных данных о сфалерит-вюрцитовом переходе с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса

$$\Delta H_{1293}^{\text{tr}} = \Delta V_{1293}^{\text{tr}} \frac{dp}{d \ln T}, \quad (34)$$

в котором $\Delta H_{1293}^{\text{tr}}$ и $\Delta V_{1293}^{\text{tr}}$ — тепловой и объемный эффекты превращения при T^{tr} , составляющей в стандартных условиях ($p = 1$ атм) 1293 К (общепринятое значение). Имеется прямое экспериментальное определение зависимости температуры перехода от давления [Neuhaus, Steffen, 1970]: $\Delta T/\Delta p = 7$ град/кбар. Изменение молекулярного объема при переходе вычисляем по формуле

$$\Delta V_{1293}^{\text{tr}} = \frac{(a^{\text{wz}})^2 \cdot c^{\text{wz}} \cdot \sqrt{3} \cdot N}{4 \cdot 10^{24}} - \frac{(a^{\text{sp}})^3 \cdot N}{4 \cdot 10^{24}}, \quad (35)$$

где a и c — параметры элементарных ячеек (Å) при 1293 К, $N = 6,02 \cdot 10^{23}$. Параметры ячеек сфалерита и вюрцита мы определили путем экстраполяции данных Б. Дж. Скиннера [Skinner, 1962] о термическом расширении 3С и 2Н в интервале 298—1182К: $a_{1293}^{\text{sp}} = 5,456 \text{ Å}$, $a_{1293}^{\text{wz}} = 3,863 \text{ Å}$, $c_{1293}^{\text{wz}} = 6,310 \text{ Å}$. Величина $\Delta V_{1293}^{\text{tr}}$ составляет $0,10 \text{ см}^3/\text{моль}$, что очень хорошо совпадает с оценкой А. Дж. Маджумдара и Р. Роя [Majumdar,

Roу, 1965] 0,11 см³/моль, которую они сделали путем экстраполяции собственных данных о термическом расширении фаз.

Расчет по уравнению (34) дает $\Delta H_{1293}^{tr} = 455$ кал/моль. Используя справочные уравнения теплоемкости [Mills, 1974], получаем

$$\Delta S_{298}^{ctr} = \frac{\Delta H_{1293}^{tr}}{T^{tr}} + \int_{298}^{1293} \frac{\Delta c_p}{T} dT = 0,413 \text{ кал/град} \cdot \text{моль};$$

$$\Delta H_{298}^{otr} = \Delta H_{1293}^{tr} + \int_{298}^{1293} \Delta c_p \cdot dT = 533 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta G_{298}^{otr} = \Delta H_{298}^{otr} - T \Delta S_{298}^{otr} = 410 \text{ кал/моль}.$$

Здесь Δc_p — разность между приращениями теплоемкости сфалерита и вюртцита в интервале 298—1293 К.

Полученные величины значительно меньше рассчитанных по широко известным справочным данным о стандартных термодинамических функциях сфалерита и вюртцита [Карпов и др. 1971; Robie, Waldbaum, 1968; Mills, 1974; и др.]. Так, если воспользоваться данными, рекомендованными К. Миллсом, то получим: $\Delta S_{298}^{otr} = 2,45$ кал/град·моль; $\Delta H_{298}^{otr} = 3150$ кал/моль, $\Delta G_{298}^{otr} = 2420$ кал/моль.

Но необходимо отметить, что рассчитанная нами величина ΔS_{298}^{otr} гораздо ближе к разности стандартных энтропий вюртцита и сфалерита, определенных недавно калориметрически Дж. М. Стюве [Stuve, 1974] и составивших соответственно 14,06 и 14,02 кал/град·моль. Полученная Дж. М. Стюве стандартная энтропия сфалерита хорошо согласуется с более ранними данными К. К. Келли и Е. Дж. Кинга [Kelley, King, 1961] 13,8 кал/град·моль. Стандартная энтропия вюртцита непосредственно определена только Дж. М. Стюве и принята лишь в последних справочных изданиях [Рябин и др., 1977; Robie e. a., 1978]. Ранее для S_{298}^0 вюртцита принималось значение 16,25 кал/град·моль [Mills, 1974], вычисленное по величине энтальпии сфалерит-вюртцитового превращения, равной 3190 кал/моль [Капустинский, Ченцова, 1941]. Наши расчеты показывают, что ΔH^{otr} А. Ф. Капустинского и А. Г. Ченцовой сильно завышена, следовательно, завышена и величина S_{298}^0 вюртцита. Таким образом, результаты проведенных нами расчетов дают основание предпочесть S_{298}^0 вюртцита, определенную Дж. М. Стюве, и усомниться в большой величине ΔH^{otr} , на которую указывают данные имеющихся в настоящее время справочников физико-химических величин.

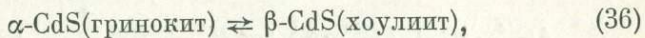
Термодинамические функции сфалерит-вюртцитового превращения по результатам расчета авторов

T, К	ΔH_0^{tr} , кал/моль	ΔS_0^{tr} , кал/град·моль	ΔG_0^{tr} , кал/моль
298	533	0,413	410
400	541	0,437	366
500	543	0,442	322
600	541	0,439	278
700	536	0,430	235
800	528	0,420	192
900	518	0,408	151
1000	505	0,394	111
1100	490	0,380	72
1200	473	0,366	34
1293	455	0,352	0

Полученные выше значения стандартных термодинамических функций сфалерит-вюртцитового превращения можно использовать совместно с уравнениями теплоемкости [Mills, 1974] для расчета термодинамических функций перехода при различных температурах. Результаты такого расчета представлены в табл. 34. Свободная энергия превращения оказывается приблизительно в 6 раз меньше величины, вычисленной по общепринятым для сфалерита и вюртцита данным.

Расчет свободных энергий перехода CdS из α - в β -форму и MnS из γ - в β -форму

Экспериментальные данные о граничных составах фаз в системах ZnS — CdS и ZnS — MnS могут быть использованы для оценок свободных энергий реакций



Такие оценки позволят количественно подойти к вопросу об относительной устойчивости полиморфных модификаций и могут оказаться полезными при вычислении коэффициентов активности и констант распределения компонентов в системах CdS и MnS.

Запишем условие термодинамического равновесия для случая двух фаз: твердого раствора со структурой сфалерита (I) и твердого раствора со структурой вюртцита (II):

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II}, \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II}, \end{aligned} \quad (38)$$

где нижние индексы обозначают компоненты ZnS (1) и CdS либо MnS (2). Умножим первое из равенств (38) на N_1^I , а вто-

рое на N_2^I (N — мольная доля) и сложим полученные уравнения:

$$\sum_{i=1}^2 \mu_i^I N_i^I = \sum_{i=1}^2 \mu_i^{II} N_i^{II} + \Delta N (\mu_1^{II} - \mu_2^{II}), \quad (39)$$

или

$$\Delta G_{0,T}^I = \Delta G_{0,T}^{II} + \Delta N (\mu_1^{II} - \mu_2^{II}). \quad (40)$$

Здесь $\Delta G_{0,T}$ — свободные энергии образования твердых растворов при T из элементов в стандартном состоянии.

$$\Delta N = N_2^{II} - N_2^I = N_1^I - N_1^{II}.$$

Разность химических потенциалов дается выражением

$$\mu_1^{II} - \mu_2^{II} = \Delta G_{0,T}^{1h} - \Delta G_{0,T}^{2h} + RT \ln \frac{N_1^{II} \cdot \gamma_1^{II}}{N_2^{II} \cdot \gamma_2^{II}}, \quad (41)$$

где $\Delta G_{0,T}^{1h}$ и $\Delta G_{0,T}^{2h}$ относятся к чистым гексагональным фазам ZnS и CdS (MnS) соответственно. Нетрудно показать, что

$$RT \ln \frac{N_1^{II} \cdot \gamma_1^{II}}{N_2^{II} \cdot \gamma_2^{II}} = \frac{\Delta G_m^{II} - RT \ln N_2^{II} \cdot \gamma_2^{II}}{N_1^{II}}, \quad (42)$$

где ΔG_m^{II} — свободная энергия смешения.

Рассматривая твердые растворы данных систем как регулярные (в случае ZnS — CdS регулярность подтверждена А. В. Вишняковым и А. А. Бунделем, 1966), уравнение (40) с учетом (41) и (42) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} & \Delta G_{0,T}^{1c} \cdot N_1^I + \Delta G_{0,T}^{2c} \cdot N_2^I + \Delta H_m^I + RT \sum_{i=1}^2 N_i^I \ln N_i^I = \\ & = \Delta G_{0,T}^{1h} \cdot N_1^{II} + \Delta G_{0,T}^{2h} \cdot N_2^{II} + \Delta H_m^{II} + RT \sum_{i=1}^2 N_i^{II} \ln N_i^{II} + \\ & + \Delta N \cdot \Delta G_{0,T}^{1h} - \Delta N \cdot \Delta G_{0,T}^{2h} + \frac{\Delta N}{N_1^{II}} \left[\Delta H_m^{II} + \right. \\ & \left. + RT \left(\sum_{i=1}^2 N_i^{II} \ln N_i^{II} - \ln \gamma_2^{II} \cdot N_2^{II} \right) \right], \quad (43) \end{aligned}$$

где ΔH_m — теплота смешения, $\Delta G_{0,T}^{1c}$ и $\Delta G_{0,T}^{2c}$ относятся к чистым кубическим фазам ZnS и CdS (MnS) соответственно. Преобразование выражения (43) с учетом того, что разность теплот смешения $\Delta H_m^I - \Delta H_m^{II}$ практически может быть принята рав-

ной нулю, приводит к уравнению

$$\Delta G_{0,T}^{2h-2c} \approx \frac{N_1^I}{N_2^I} \cdot \Delta G_{0,T}^{1c-1h} + \frac{\Delta N}{N_2^I \times N_1^{II}} \left[\Delta H_m^{II} + \right. \\ \left. + RT \left(\sum_{i=1}^2 N_i^{II} \ln N_i^{II} - \ln \gamma_2^{II} \cdot N_2^{II} \right) \right] - \\ - \frac{RT}{N_2^I} \left(\sum_{i=1}^2 N_i^I \ln N_i^I - \sum_{i=1}^2 N_i^{II} \ln N_i^{II} \right). \quad (44)$$

Уравнение (44) связывает свободную энергию реакции перехода CdS из α - в β -модификацию (или MnS из γ - в β -модификацию) со свободной энергией сфалерит-вюртцитового превращения в ZnS, вычисленной нами ранее (см. табл. 34). В системе ZnS — CdS $\Delta H_m^{II} = 540 \pm 100$ кал/моль [Урусов, 1977], а γ_2^{II} можно оценить экстраполяцией данных А. В. Вишнякова и А. А. Бунделя (1966). В системе ZnS — MnS $\Delta H_m^{II} \sim 400$ кал/моль (рассчитано теоретически по В. С. Урусову, 1977, при $\Delta \varepsilon \sim 0,05$), а γ_2^{II} может быть приблизительно оценен по составу твердого раствора вюртцита, равновесного с алабандином. Все использованные в расчетах граничные составы сняты с соответствующих линий равновесий на фазовых диаграммах (см. рис. 20 и 24). Результаты расчетов представлены в табл. 35. В скобках приведены значения, рассчитанные по граничным составам, найденным экстраполяцией более высокотемпературных данных. Свободная энергия превращения в MnS оценена только для двух температур. Более полные данные получены для CdS, так как в системе ZnS — CdS граничные составы установлены в довольно широком температурном интервале (см. табл. 24).

Погрешность результатов расчета очень трудно оценить и мы не можем уверенно говорить о каких-либо тенденциях в поведении свободных энергий в зависимости от температуры. Тем не менее представляется почти невероятным, чтобы свободная энергия α — β -превращения в CdS могла дойти до нуля в интервале 500—300 К. По всей видимости, кубический CdS остается неустойчивым по отношению к гринокиту и при температурах ниже комнатной.

Недавно свободные энергии полиморфных превращений в CdS и MnS были вычислены В. С. Урусовым (1979) с использованием

Таблица 35

Свободные энергии перехода CdS из α - в β -форму и MnS из γ - в β -форму, рассчитанные по уравнению (44)

Т, К	Свободная энергия превращения, кал/моль	
	$\alpha \rightarrow \beta$ в CdS	$\gamma \rightarrow \beta$ в MnS
500	(660)	
600	(650)	
700	700	740
800	730	630
900	770	
1000	710	
1100	670	

наших данных о составах равновесных друг с другом твердых растворов сфалеритовой и вюртцитовой структуры в системах $ZnS - CdS$ и $ZnS - MnS$. Хотя схемы нашего расчета и расчета В. С. Урусова различны, полученные им значения свободных энергий рассматриваемых превращений согласуются с нашими по знаку и порядку величины, но меньше их примерно в 1,5—2 раза. Температура $\alpha - \beta$ -превращения в CdS оценена в 210 К. Это подтверждает сделанный выше вывод о неустойчивости хоулиита в очень широкой области температур.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Температура сфалерит-вюртцитового равновесия в Zns понижается на $700^\circ C$ по мере замещения цинка марганцем в его структуре. Эффект влияния Mn на структуру ZnS можно объяснить исходя из тех соображений, которые высказывались в главе I. Ионность связи в сульфидах марганца, по-видимому, несколько выше, чем в сульфидах цинка (см. гл. I, табл. 1), о чем говорит и тот факт, что алабандин, единственная стабильная модификация MnS в широком интервале термодинамических параметров, имеет структуру $NaCl$, реализующуюся обычно при больших ионностях, чем структуры сфалерита и вюртцита [Phillips, 1970; Kowalczyk e. a., 1974]. Поскольку кристаллы со структурой вюртцита обычно характеризуются большей степенью ионности химической связи, чем кристаллы со структурой цинковой обманки, замещение цинка марганцем в ZnS , способствующее появлению более ионных связей, будет стабилизировать структуру вюртцита.

Возможно, по этой же причине вюртцитовая структура оказывается стабильной и в твердых растворах $(Zn, Cd)S$.

Характерная особенность системы $ZnS - MnS$ — асимметрия смесимости, вызванная полярностью кристаллохимической природы атомов Zn и Mn . Изоморфизм Zn и Mn в их сульфидах представляет собой пример полярного изоморфизма, что объясняется значительно более высокой энергией предпочтения цинком тетраэдрической координации, чем марганцем октаэдрической [Урусов, 1972]. В отличие от этого цинк и кадмий чрезвычайно близки в кристаллохимическом отношении (несмотря на значительную разницу величин их атомных и ионных радиусов). При температурах выше $350^\circ C$ сульфиды цинка и кадмия, как показано в настоящей работе, образуют почти полный ряд твердых растворов с довольно узким разрывом смесимости, связанным с полиморфным превращением $3C - 2H$ (см. рис. 31, б).

Из исследованных бинарных систем размерные характеристики чистых компонентов наиболее сильно различаются в

Коэффициенты распределения компонентов между равновесными твердыми растворами сфалеритовой и вюртцитовой структур в системе ZnS—MnS—CdS при 500° и 1000 атм

№ опыта	$D_{\text{MnS-ZnS}}^{\text{sp-wz}}$	$D_{\text{CdS-ZnS}}^{\text{sp-wz}}$
	Бинарные системы	
Табл. 14, 24	0,7	0,8
	Тройная система	
8—5	0,3	1,1
8—6	0,8	0,6
8—7	0,5	1,1
8—8	0,6	1,2
8—9	0,4	1,0
	$0,5 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,3$

системе ZnS — HgS ($\Delta R/R_1 = 8,2\%$)*. Можно полагать, что это различие и приводит к установленному в наших экспериментах разрыву смеси в серии твердых растворов ряда сфалерит — метациннабарит при температурах ниже $\sim 330^\circ\text{C}$ (см. рис. 31, е). Величина $\Delta R/R_1$ в случае системы ZnS — CdS составляет $\sim 7,8\%$, т. е. почти такая же, как и в системе ZnS — HgS. Возможно, это вызывает распад твердых растворов гексагональной серии вюртцит — гринокит ниже $\sim 300^\circ\text{C}$ (см. рис. 32, б) или приводит к расширению области распада твердых растворов вследствие полиморфного превращения в ZnS.

Результаты изучения сфалерит-вюртцитового перехода в тройных системах с FeS, а также литературные данные по системе ZnS — MnS — FeS показывают, что ZnS и FeS взаимозаменяемы и поэтому неразличимы в смысле их влияния на фазовые отношения сфалерита с вюртцитом (и, возможно, вюртцита с алабандином) в некотором довольно широком интервале концентраций FeS, что, очевидно, является следствием идеальности замещения цинка железом в ZnS [Barton, Toulmin, 1966; Анфилогов и др., 1968].

Аддитивность влияния MnS и CdS на фазовые границы в системе ZnS — MnS — CdS (см. рис. 31, з) обусловлена отсутствием (или слабостью) концентрационной зависимости коэффициентов распределения пар компонентов (ZnS — MnS, ZnS — CdS) между твердыми растворами сфалерита и вюртцита.

В табл. 36 сопоставлены коэффициенты распределения ZnS — MnS и ZnS — CdS между сфалеритом и вюртцитом в бинарных и тройной системах, рассчитанные в виде

$$D_{\text{MeS-ZnS}}^{\text{sp-wz}} = \frac{N_{\text{MeS}}^{\text{sp}}}{N_{\text{ZnS}}^{\text{sp}}} \left| \frac{N_{\text{MeS}}^{\text{wz}}}{N_{\text{ZnS}}^{\text{wz}}} \right., \quad (45)$$

* $\Delta R/R_1$ — различие в межатомных расстояниях Me—S, отнесенное к расстоянию Me—S в структуре компонента с меньшими размерами.

где $Me = Cd, Mn$; N — мольные концентрации. Видно, что тройные коэффициенты распределения в среднем действительно мало отличаются от бинарных. Необходимо учесть, что погрешности определения составов сосуществующих твердых растворов сфалерита и вюртцита в тройной системе велики (см. гл. II) и могут вызвать более чем 50%-ную ошибку при расчетах D . Полученный результат тем не менее является прямым экспериментальным доказательством близости функций смешения в системе $ZnS - MnS - CdS$ на основе сфалеритовой и вюртцитовой структур.

Вполне можно ожидать, что аддитивность влияния компонентов на фазовые границы в системе $ZnS - MnS - CdS$ сохранится и при температурах, более низких, чем $500^{\circ}C$.

МЕТАСТАБИЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Склонность к метастабильному фазообразованию наиболее отчетливо проявилась в системе $ZnS - MnS$. Полученные в этом отношении экспериментальные данные едва ли можно назвать неожиданными, поскольку легкость метастабильной кристаллизации характерна как для системы $Mn - S$ (образование красных модификаций MnS в опытах Х. Шнаазе [Schnaase, 1933] и закалочного гексагонального MnS в наших опытах), так и для системы $Zn - S$. Кристаллизация пересыщенных твердых растворов в условиях градиента химических потенциалов компонентов в зоне роста, задаваемого градиентом температуры, подтверждает тенденцию к метастабильному фазообразованию. При $400-300^{\circ}C$ метастабильная смесимость на основе сфалерита прослеживается от ~ 28 до $\sim 44,5$ мол.% MnS , а на основе вюртцита — от ~ 34 до ~ 79 мол.% MnS (см. табл. 10). Не исключено, что дальнейшее понижение температуры кристаллизации, а также увеличение градиента температуры и отношения Mn/Zn в гидротермальной среде, позволит синтезировать полный ряд твердых растворов. Отвлекаясь от конкретного вида фазовой диаграммы $ZnS - MnS$ и рассматривая лишь принципиальную возможность полного смешения в этой системе на основе тетраэдрических фаз в соответствии с представлениями энергетической кристаллохимии [Урусов, 1975, 1977], мы получили дополнительное подтверждение сделанного вывода. Расчеты критических температур распада твердых растворов системы $ZnS - MnS$ по уравнению, выведенному В. С. Урусовым (1975), показали, что при температурах выше $20-70^{\circ}C$ различия в ионностях химической связи и межатомных расстояниях тетраэдрических фаз ZnS и MnS недостаточны для того, чтобы вызвать несмесимость между ними. Это вполне согласуется с наблюдавшимися нами проявлениями широкой метастабильной смесимости в системе $ZnS - MnS$ при $300^{\circ}C$ (см. гл. IV).

В наших гидротермальных опытах, безусловно, не могли быть достигнуты высокие пересыщения среды в зоне роста, например такие, какие могли иметь место в экспериментах по сублимации ZnS . Однако результаты экспериментов дают серьезные основания полагать, что пересыщение как бы усиливает действие других факторов, вызывающих метастабильность. Так, сопоставление данных по системе $ZnS - MnS$, представленных в табл. 10 и 13, показывает, что при $300^\circ C$ в изотермических условиях метастабильный вюртцит появляется в ассоциации с алабандином и сфалеритом лишь в небольших количествах, тогда как при росте в градиенте температуры $\geq 0,7$ град/см доля вюртцита в продуктах опытов гораздо выше и в ряде случаев он является единственной фазой, ассоциирующей с алабандином. В данном примере фактор пересыщения усиливает влияние примеси, например облегчает метастабильную кристаллизацию по механизму предопределения структуры примесью при зародышеобразовании. Совместное влияние элементов-примесей и градиента температуры наблюдалось, по видимому, при кристаллизации небольших количеств вюртцита в условиях стабильного роста $3C$ в системе $ZnS - MnS - CdS$ (см. гл. IV).

Как было показано, примеси Cd , Mn и Fe катализируют превращение $3C - 2H$. Эти данные относятся к высокой температуре ($1080^\circ C$), но не исключено, что примеси повышают скорость образования вюртцитовых зародышей и при других температурах. И особенно важно, что они могут затормаживать превращение $2H \rightarrow 3C$. Экспериментально это показано на примере системы $ZnS - CdS$ в сухих опытах при 800° (см. гл. IV). Результаты данных опытов и очевидный факт существования в ZnS фазового размерного эффекта приводят к следующему объяснению низкотемпературной кристаллизации вюртцита. Образование вюртцита является следствием ФРЭ, а причиной сохранения гексагональной упаковки и укрупнения кристаллов до значительных размеров без полного перехода в стабильную сфалеритовую модификацию служат элементы-примеси.

Основываясь на данных экспериментов, процесс кристаллизации вюртцита в присутствии, например, примеси Cd можно представить следующим образом. При некоторой температуре кристаллизации в системе появляются зародыши, не достигшие определенной для этой температуры величины D_{cp} и поэтому имеющие вюртцитовую структуру (ФРЭ). Они содержат примесь кадмия в количестве, недостаточном для их стабилизации. Этого кадмия, впрочем, хватает, чтобы сильно затормозить превращение в стабильную сфалеритовую форму, и поэтому в дальнейшем одновременно идут два процесса — рост на неравновесных вюртцитовых центрах, приводящий к их укрупнению (при этом они приобретают смешанную структуру, так как достройка идет уже в основном сфалеритовыми слоями), и медлен-

ная трансформация вюртцита в сфалерит. Последний процесс, как показывают эксперименты, происходит очень медленно даже при 800° , а при температурах природного гидротермального или осадочного минералообразования он, возможно, не закончится и за геологическое время, если только концентрация примеси не будет слишком мала.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Отсутствие сложных политипов в бинарных и тройных изоморфных смесях системы $ZnS - MnS - CdS - FeS$ говорит о том, что замещение цинка марганцем, кадмием или железом в ZnS само по себе не вызывает кристаллизации в гидротермальных условиях структурных форм, отличных от 3С и 2Н. Однако это не исключает возможности образования сложных политипов, связанного с неравновесными условиями кристаллизации фаз в изученных системах, что отчасти подтверждается наличием дефектов упаковки в кристаллах вюртцита $(Zn, Mn)S$ из градиентных опытов при $300^{\circ}C$ и единичным наблюдением примеси политипа 9R в этих кристаллах.

При исследовании структуры смешанных кристаллов $(Zn, Cd)S$, полученных при 600 и 500° , мы установили некоторые особенности, отличающие их от твердых растворов $(Zn, Mn)S$. Хотя в марганецсодержащих кристаллах из области сфалерит + вюртцит тоже обнаруживались ориентированные сростки 3С и 2Н ($[111] 3С // [0001] 2Н$, см. рис. 16, а), сростания вюртцита с полисинтетически сдвойникованным сфалеритом не были установлены. Надо, однако, заметить, что изученные нами марганецсодержащие кристаллы были синтезированы в температурном градиенте, тогда как кристаллы $(Zn, Cd)S$ получены при медленной раскристаллизации шихты и, по-видимому, в условиях термодинамического равновесия между 3С и 2Н, когда образование двойниковой структуры сфалерита наиболее вероятно. Сформировавшиеся в таких условиях кристаллы дают четкие отражения на рентгенограммах и этим существенно отличаются от природных сростков того же фазового состава (см. рис. 25). Рентгенограммы последних ближе к картинам, характерным для неравновесных продуктов реакции в твердом состоянии (см. гл. III). Это позволяет предполагать, что природные сростки такого типа могли образоваться метастабильно.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZnS

Люминесцентные материалы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$, и особенно на основе ZnS , находят широкое практическое применение [Гурвич, 1971; Москвин, 1949; Георгобiani, 1974]

и поэтому заслуженно относятся к классу наиболее изученных. Факт, что спектральный состав излучения и его интенсивность в какой-то мере зависят от тонких структурных особенностей материала основы [Rai, Krishna, 1969], зачастую приводит к невоспроизводимым и даже противоречивым результатам. Поэтому данные о структурных превращениях в кристаллах ZnS , полученных в различных условиях, представляют и для этой проблемы значительный интерес.

Х. Хартман (1967) высказывал сомнения по поводу возможности выращивания кристаллов ZnS с однородной структурой. Он считал, что политипия и одномерная неупорядоченность структуры обусловлены главным образом температурой роста. Полученные нами данные говорят о существенной зависимости структурных особенностей кристаллов ZnS не только от температуры, но и от стехиометрии системы (в частности, от того, присутствует ли в системе избыточный цинк, способный интенсивно диффундировать в матрицу ZnS), а также от состояния структуры исходного материала ZnS . Надо думать, что эта зависимость в той или иной степени будет проявляться и при синтезе и ее необходимо учитывать.

Для получения мелких кристалликов $2H$ с совершенной структурой достаточно раскристаллизовать мелкодисперсный ZnS в избытке цинка при температуре выше точки фазового перехода в стехиометрическом ZnS . При получении разупорядоченных структур $2H + 3C/3C'$ появляется возможность изменить структурное состояние путем изменения температуры или степени совершенства исходной структуры $2H$. Достижимые состояния с высокой степенью беспорядка ($\alpha' \sim 0,2$) возможно будут представлять интерес в связи с так называемым аномальным фотовольтагическим эффектом, который, как известно [Kendall, 1964; Георгобиани, 1974], заключается в возникновении аномально высоких фото-эдс (до 300 или 400 В) в кристаллах ZnS благодаря суммированию эдс на большом числе барьеров, связанных с дефектами упаковки.

Еще одно обстоятельство, требующее внимания, — это возможность метастабильной кристаллизации $2H$ из мелкодисперсного ZnS благодаря фазовому размерному эффекту, т. е. зависимость сфалерит-вюртцитового превращения от размеров блоков мозаичности в структуре исходного материала. Поскольку это явление, как показали наши эксперименты, имеет место в том же температурном интервале, в котором обычно готовят люминофоры на основе ZnS , оно, безусловно, должно учитываться. Кристаллизацию вюртцита ниже точки полиморфного превращения $3C-2H$ при прокатке того же реактивного ZnS марки «для люминофоров», который применялся и в наших опытах, наблюдали и раньше [Громов, Осипов, 1966, 1968]. Появление гексагональной модификации связывали с образованием окиси цинка, «которая является как бы подложкой, спо-

собственной кристаллизации ZnS в гексагональной форме [Громов, Осипов, 1966]. По всей видимости, эти авторы в действительности имели дело с зависимостью температуры превращения от размеров блоков исходного материала. Для устранения метастабильного образования вюртцита достаточно было увеличить продолжительность отжига*.

Учитывая экспериментально обоснованный в настоящей работе твердофазный механизм перехода $2H-3C$, сопровождающийся сильным одномерным беспорядком, можно полагать, что метастабильное образование $2H$ является нежелательным процессом, так как последующее разупорядочение сильно увеличит вероятность безызлучательного превращения энергии возбуждения на дефектах упаковки [Громов, Осипов, 1968; Дрозд, Левшин, 1961], что приведет к снижению интенсивности свечения люминофора.

В связи с рассматриваемыми в этом разделе вопросами определенный интерес вызывает возможность получения материалов на основе ZnS с помощью метода гидротермального синтеза. Высокие температуры, необходимые для образования гомогенных твердых растворов $(Zn, Cd)S$ из исходных компонентов в сухих условиях [Дмитриенко и др., 1977], не позволяют (в соответствии с диаграммой состояния, см. рис. 24, 31, б) сколько-нибудь значительно насытить сфалеритовую структуру кадмием. Высокие концентрации изоморфного кадмия необходимы для получения полос излучения электролюминесцирующих фосфоров в относительно длинноволновой области спектра. Однако закономерный переход к гексагональной структуре в системах твердых растворов $(Zn, Cd)S$ и $(Zn, Cd, Hg)S$ приводит к резкому падению квантового выхода предположительно из-за различного состояния активатора в твердых растворах разного структурного типа [Wachtel, 1960]. Наши данные по системам $ZnS - CdS$ и $ZnS - HgS$ позволяют надеяться, что гидротермальный метод может помочь в решении этой проблемы. При 400° кубические смешанные кристаллы могут содержать до ~ 20 мол. % CdS и в них, по-видимому, удастся ввести большие количества сульфида ртути, избежав при этом обычных для традиционных методов трудностей, связанных с высокой летучестью HgS [Wachtel, 1960]. Гидротермальную кристаллизацию твердых растворов $(Zn, Hg)S$ можно проводить в широком интервале составов при температурах выше $\sim 330^\circ C$ (см. рис. 31, в). Синтез твердых растворов $(Zn, Hg)S$ на основе ZnS ниже этой температуры может быть применен лишь на первой стадии приготовления фосфора, поскольку он дает сильно неоднородные продукты. Иное дело твердые растворы на основе метациннабарита. При $250-280^\circ$ в наших экспериментах

* Время отжига в опытах Л. А. Громова и В. А. Осипова (1966) составляло 20 мин.

они образовывали довольно крупные монокристаллы и были весьма однородны по составу. Область гомогенного твердого раствора на основе метациннабарита при этих температурах невелика (от $\sim 9-13$ до $\sim 23-26$ мол. % HgS ; см. рис. 31, *в*, табл. 27), но, возможно, ее удастся расширить путем введения в твердый раствор кадмия. Можно также увеличить температуру кристаллизации, но следует заметить, что при гидротермальном синтезе заманчивыми являются именно низкотемпературные условия приготовления смешанных кристаллов, позволяющие избежать загрязнений, обычных при высоких температурах.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Результаты настоящей работы не подтверждают существования термодинамической зависимости полиморфизма сульфида цинка от летучести серы в системе, но убеждают в том, что причина низкотемпературного образования вюртцита состоит (в самом общем виде) в метастабильной кристаллизации и влиянии элементов-примесей.

В отношении влияния примесей нужно рассмотреть два возможных случая. Во-первых, концентрация примеси может оказаться достаточной для стабилизации вюртцитовой формы при температуре роста. Во-вторых, примеси, присутствуя в матрице ZnS в концентрациях, недостаточных для термодинамической стабилизации вюртцита, могут вызывать метастабильное образование и рост зародышей вюртцита и препятствовать их превращению в сфалерит. В первом случае реально речь может идти только о кадмии и марганце, во втором — о более широком круге элементов (прежде всего о Cd , Mn , Fe , O).

Как следует из полученных нами данных, вюртцит может образовываться в условиях природного гидротермального процесса как стабильная фаза системы $\text{ZnS} - \text{MnS}$ при температурах не ниже $350-320^\circ$, однако он должен обладать очень высоким содержанием MnS , превышающим $20-25$ мол. %. Сфалерит-алабандиновое равновесие, как показали результаты экспериментов, осуществляется в геологически реальном интервале температур. Хотя положение сольвуса ниже 300° точно не известно, мы вправе предполагать уменьшение смесимости на основе сфалерита с понижением температуры, поэтому сфалерит в природной ассоциации с алабандином может и не быть высокомарганцовистым. Но ввиду той легкости, с которой происходит образование пересыщенных твердых растворов сфалерита даже при очень небольшом градиенте температуры, следует принимать во внимание и возможность очень высоких содержаний MnS в сфалеритах из таких ассоциаций.

Присутствие кадмия в природном сульфиде цинка может обусловить (см. рис. 24, 31, *б*) стабильное образование твердых

растворов $ZnS - CdS$ со структурой вюрцитита в широком интервале температур. Однако следует считаться с возможностью изменения характера фазовых отношений в системе при $T < 300^\circ$ вследствие вероятного распада в серии гексагональных твердых растворов (см. рис. 32, б). В любом случае вюрцититовые твердые растворы в природе могут образоваться стабильно, но при этом они должны содержать свыше 20—25 мол. % CdS .

Учитывая отсутствие заметного влияния FeS на равновесие $3C - 2H$, а также неравенства (32), (32') и данные о сфалерит-вюрцититовом переходе в бинарных системах $ZnS - MnS$ и $ZnS - CdS$, можно предложить следующее приближенное условие устойчивости структурных типов сфалерита и вюрцитита в системе $ZnS - MnS - CdS - FeS$ в интервале температур от 500 до $\sim 320 - 350^\circ C$ (эвтектоидная точка в системе $ZnS - MnS$), представляющем интерес в связи с природным гидротермальным минералообразованием: если суммарное содержание MnS и CdS в смешанных кристаллах превышает $\sim 20 - 25$ мол. %, устойчивой будет вюрцититовая структура, если же оно меньше $\sim 15 - 20$ мол. %, — сфалеритовая. Таким образом, в условиях природного гидротермального процесса вюрцитит может образовываться как термодинамически стабильная фаза системы $ZnS - MnS - CdS - FeS$, но при этом он должен содержать в сумме свыше $\sim 20 - 25$ мол. % MnS и CdS .

В природе известны твердые растворы этой системы сфалеритовой и вюрцититовой структур. Некоторые примеры уже были рассмотрены в главе IV. Здесь мы вновь к ним вернемся, чтобы обсудить возможные условия стабильного образования этих твердых растворов.

М. Квачек и Ф. Новак [Kvaček, Novak, 1974] описали сфалериты высокотемпературной метасоматической $Pb - Zn$ -сульфидной минерализации в известняках, содержащие до 8,9 мол. % MnS и до 36,2 мол. % FeS . Даже столь высокие концентрации FeS , присутствующего совместно с MnS , не вызывают изменения структуры сфалерита. Поскольку не достигнут предел насыщения сфалерита по MnS , вюрцититовая форма не появляется. Вюрцитит из Ллаллагуа (Боливия) с 31 мол. % MnS и 26 мол. % FeS [Smith e. a., 1957] мог бы образоваться как стабильная фаза системы $ZnS - MnS - FeS$, но только при температурах выше эвтектоидной точки в системе $ZnS - MnS$, т. е. выше $\sim 320 - 350^\circ$. Хотя ассоциации сфалерит + алабандин и сфалерит + вюрцитит + алабандин в природе известны [Вахрушев, Лидин, 1977; Владимирская, 1974; и др.], сделать какие-либо выводы об условиях их возникновения трудно, так как обычно в литературе не приводятся составы ассоциирующих с алабандином минералов $(Zn, Mn)S$. Н. Н. Владимирская (1974) наблюдала настолько тесные взаимоотношения между сфалеритом и алабандином в магнетитовых рудах месторождения Солонго, что характеризовала их как структуры распада твердого раст-

вора. В системе $ZnS - MnS$ ниже $\sim 320-350^\circ$ действительно имеется область распада (двухфазная область сфалерит + алабандин, см. рис. 31, а), но поскольку о составе сфалерита Н. Н. Владимирская не сообщила, мы можем предположить только, что температура образования данной ассоциации была ниже 320° . Состав сфалерита, ассоциирующего с алабандином и Мп-шадлунином (минералом примерного состава $Cu_4Fe_4(Pb, Mn, Cd)S_8$), приведен в работе Т. Л. Евстигнеевой и др. (1973). Сфалерит содержит 7,8 мол. % MnS , 17,9 мол. % FeS и 2,7 мол. % CdS . Если влияние Fe на линию равновесия сфалерита с алабандином считать по аналогии с его влиянием на вюртцит-алабандиновый сольвус небольшим, то температуру образования этой ассоциации можно оценить как $\sim 100^\circ$. Это очень приближительная оценка, так как она связана с ненадежной экстраполяцией сфалерит-алабандинового сольвуса. Тем не менее она подтверждает вывод Т. Л. Евстигнеевой и др. (1973) об образовании данного минерального парагенезиса на заключительном этапе формирования руд в результате накопления ряда элементов (в том числе Mn и Cd) в остаточных растворах.

Отсутствие вюртцитовой составляющей в марганец- и железосодержащем сфалерите из метеорита Одесса (см. гл. IV), в котором установлено до 18,2 мол. % MnS , указывает на температуру образования ниже $\sim 400^\circ C$. В этом случае определенную роль могло сыграть давление: если оно было значительным, то поле устойчивости сфалерита могло немного расшириться по сравнению с диаграммой на рис. 31, а.

Полученные в настоящей работе данные позволяют также сделать ряд предположений относительно условий образования природных фаз системы $ZnS - HgS$.

Минерал гвадалкапарит характеризуется переменным составом; обычно в нем содержится 7—9 мол. % ZnS и $\sim 87-93$ мол. % HgS (см. гл. IV). Вероятно, такие твердые растворы могли образоваться стабильно в системе $ZnS - HgS$ при невысоких давлениях, но лишь в том случае, если температура их образования была выше $\sim 100-120^\circ$ (предполагаемая точка трехфазного равновесия при $P = 1$ атм, см. рис. 31, в). Что же касается метациннабаритов с низкими содержаниями цинка (порядка нескольких десятых долей процента) [Васильев и др., 1969; Барышников и др., 1957], то они могли образоваться как термодинамически устойчивые фазы лишь при температуре, близкой к точке $\alpha-\beta$ -превращения в HgS или при более высокой. В случае их метастабильного образования при более низких температурах примесь цинка могла играть роль ингибитора $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода [Dickson, Tunell, 1959].

К сожалению, полученные экспериментальные данные мало информативны в отношении условий образования ртутьсодержащего сфалерита, так как линия предельных составов сфалерита нами только намечена (см. рис. 28, 31, в). Заметим, что

температура образования сфалерита с 25 мол. % HgS (месторождение Гал-Хая [Груздев, 1975]) может оказаться и не столь высокой, как полагает В. С. Урусов (1978) (360°C), поскольку сфалеритовая ветвь кривой распада смещена по сравнению с теоретической в сторону более высоких содержаний HgS (см. рис. 28).

Более определенные выводы могут быть сделаны в отношении необычных гвадалкацаритов с повышенным содержанием цинка (35 мол. % ZnS, месторождение Хайдаркан [Груздев, 1975], 29—46 мол. % ZnS, месторождение в районе Биг Крик, Айдахо [Leonard e. a., 1978]). Минералы такого состава могут образоваться лишь при температуре выше ~300—330°C. Интересно отметить, что в последнем случае (месторождение в Айдахо) в ассоциации с цинксодержащим метациннабаритом был найден новый ртутьсодержащий сульфид цинка — полгемусит, который, следовательно, тоже может быть относительно высоко-температурным минералом, хотя и метастабильным.

В отношении природных фаз системы ZnS — CdS заметим следующее. В минералогической литературе описаны находки гексагональных твердых растворов (Zn, Cd)S различного состава — от кадмистых вюртцитов до цинкистых гринокитов (см. гл. IV). В кубических твердых растворах содержания Cd не превышают 3,5 вес. % [Минералы, 1960], хотя в последнее время появились сообщения о находках сфалеритов с более высокими содержаниями кадмия — до ~7—8 мол. % CdS [Chen, Dutrizac, 1978; Макеев, Павлов, 1977; Коваленкер и др., 1978]. Из фазовой диаграммы ZnS — CdS (см. рис. 31, б) ясно, что даже эти довольно высокие концентрации Cd не исчерпывают изоморфных возможностей сфалеритовой структуры в отношении данного элемента, что подтверждает находка цинксодержащего хоулиита (~44 мол. % ZnS) на месторождении Октябрьское Талнахского рудного узла [Коваленкер и др., 1978]. Цинксодержащий хоулиит ассоциирует с кадмийсодержащим сфалеритом и рассматривается В. А. Коваленкером и др. как гипогенный минерал. Очень высокие содержания ZnS, вероятно, могут стабилизировать хоулиит при низких температурах вследствие возможного расширения поля устойчивости твердых растворов сфалеритовой структуры с понижением температуры (см. рис. 32, а). Поэтому не исключено, что цинксодержащий хоулиит не является гипогенным, а представляет собой продукт поздней низкотемпературной переработки руд с мобилизацией кадмия из высококадмиевого сфалерита. Возможно также, что хоулиит кристаллизовался метастабильно при более высокой температуре, а примесь цинка играла роль ингибитора его перехода в стабильный гринокит. Подобную описанной ассоциацию цинксодержащего хоулиита (10—14 мол. % ZnS) с кадмийсодержащим сфалеритом (до 16 мол. % CdS и до 12 мол. % FeS) обнаружили недавно П. Черны и Д. К. Харрис [Černý,

Harris, 1978] при исследовании наиболее поздних зон пегматита Танко (Манитоба, Виннипег). Сфалерит и хоулит присутствовали совместно со многими другими сульфидами и сульфосолями. Вюртцит не был установлен и, следовательно (см. рис. 31, б), сфалерит с таким содержанием CdS мог образоваться практически при любой температуре ниже $\sim 530^\circ$. Температура образования этой ассоциации оценивается П. Черны и Д. К. Харрисом довольно низкой — ниже $\sim 250-200^\circ$. Анализ парагенезисов показал, что, если руководствоваться моновариантной кривой С. Д. Скотта и Х. Л. Барнса [Scott, Barnes, 1972], то данная ассоциация приходится на $T-f_{S_2}$ -область устойчивости вюртцита. На этом основании [Černý, Harris, 1978] предположили, что сфалерит должен был быть метастабильным. Результаты, полученные в настоящей работе, убедительно показывают, что в данном случае нет оснований опасаться за стабильность сфалерита, поскольку содержание примеси CdS в нем не слишком велико (< 20 мол. %) и поскольку низкая f_{S_2} в действительности не стабилизирует вюртцитовую структуру при температурах постмагматических процессов.

Из анализа литературы вытекает, что за редкими исключениями, к которым могут быть отнесены образец из Боливии с ~ 31 мол. % MnS и высококадмистые твердые растворы вюртцит-гринокитового ряда, сумма содержаний MnS и CdS в природных вюртцитах значительно меньше 20 мол. %, поэтому они не могли образоваться термодинамически стабильно в системе ZnS — MnS — CdS — FeS. Причина возникновения вюртцита и других некубических политипов в природных условиях заключается, по нашему мнению, в росте кристаллов на неравновесных вюртцитовых центрах, появившихся в результате фазового размерного эффекта в ZnS, в присутствии элементов-примесей. Можно полагать, что ФРЭ в низкотемпературных условиях может дать не только вюртцитовые (2Н), но и более сложные в структурном отношении зародыши, на которых будут расти политипы с небольшими периодами (типа 4Н, 6Н и др.), так как память длиннопериодных ячеек не представляется совершенной. Если в структуру кристаллитов войдут примеси, они смогут продолжить рост и за пределами области размеров блоков, отвечающей некубическим структурам, без перехода (или, по крайней мере, без полного перехода) в сфалерит. Одновременно, как позволяют предполагать данные наших экспериментов, может идти медленный процесс разупорядочения вюртцитовой структуры, приводящий к дефектной структуре 2Н и далее к микродвойниковой структуре 3С/3С' и, возможно, к некоторым сложным политипам. Все эти соображения подтверждаются природными наблюдениями. Во-первых, имеются свидетельства того, что при осаждении в низкотемпературных условиях ZnS первоначально образуется в аморфной или очень мелкодисперсной форме и в ходе изменения осадков превра-

щается в 2Н и другие поли типы (в том числе и в сфалерит) [Лебедев, 1965; Kühn, Ševčíkova, 1973; Вейц, Покровская, 1962]. Во-вторых, давно уже было замечено, что некоторые элементы-примеси (такие как Cd, Mn, Ga, Ge) неодинаково концентрируются в сфалеритовой и вюртцитовой модификациях ZnS [Shroll, 1953]. Наиболее четко это видно по распределению кадмия: сфалерит обычно содержит менее 1% Cd, тогда как вюртцит — 1,2—3,5% [Иванов, 1966]. Связь Cd с политипией ZnS понятна, так как он имеет тенденцию образовывать повышенные концентрации в низкотемпературных сульфидах цинка, т. е. в тех, где прохождение длительной стадии вюртцитовой структуры из-за ФРЭ наиболее вероятно. Неудивительно, что многие находки вюртцита и других некубических политипов приурочены именно к кадмийсодержащим сфалеритам [Иваницкий, Цинцадзе, 1959; Радонова, Атанасов, 1962; Makeev, Павлов, 1977]. В-третьих, имеющиеся наблюдения показывают, что вюртцит в течение геологического времени частично или полностью (в зависимости от уровня содержания в нем примесей) превращается в сфалерит [Рамдор, 1962; Akizuki, 1969; Fleet, 1976, 1977 a, b]. Структурно чистый вюртцит (2Н) в природе, по-видимому, вообще отсутствует [Smith, 1955] (за исключением рассмотренных выше случаев высоких содержаний примесей Mn и Cd). Результаты исследования призматического «вюртцита» [Fleet, 1977b], содержащего до 1,4% Cd, свидетельствуют о том, что превращение его в сфалерит происходит (по крайней мере, на первом этапе) в твердом состоянии и сопровождается разупорядочением структуры 2Н. Обратные параморфозы (т. е. образование вюртцита по сфалериту) в природе наблюдаются крайне редко и связаны они с процессами высокотемпературных (выше 1000°C) изменений. Например, Е. А. Радкевич (1948) наблюдала в сульфидных рудах Синачинского месторождения следы превращения сфалерита в вюртцит при пересечении рудных тел дайками порфириров.

Структурно-текстурные особенности природных политипов ZnS и связь тонкой структуры с примесями представляют значительный интерес. Информация по этому вопросу [Smith, 1955; Платонов и др., 1969; Платонов, Поваренных, 1967; Kelly, Turneare, 1970; Udubasa e. a., 1974] очень ограничена, так как работы проводились на порошковых образцах и кристаллы были относительно бедны структурно-активными примесями (за исключением Fe). В этой связи интересным объектом для исследования являются уникальные по химическому составу высокомарганцевистые и кадмистые сфалериты Пайхойского антиклинория [Юшкин и др., 1974; Makeev, 1979]. Мы изучили их политипию как на порошковых, так и на монокристалльных образцах. Эта работа была выполнена совместно с А. Б. Makeevым и включала, кроме рентгеновских исследований, анализы 87 проб сфалерита на макро- и микропримеси [Makeev, Таусон, 1979].



Рис. 33. Кристалл сфалерита с двойниковой структурой $3C/3C'$ (Пай-Хой), увел. 20.

Марганцовистый и кадмистый сфалериты представляют собой типоморфные минеральные разновидности для зоны гидротермально-метасоматической переработки ниже- и среднекаменноугольных известковистокремнистых сланцев и известняков. Сульфидная минерализация приурочена к кварц-кальцитовым жилам мощностью от 0,5 см до 1,5 м. Сфалерит встречается в виде зернистых агрегатов и мелких кристаллов, ограниченных тетраэдром $\{111\}$, псевдооктаэдром $\{111, \bar{1}\bar{1}\}$, тригонтритетраэдром $\{112\}$. Не менее чем в 80% исследованных образцов обнаруживаются полисинтетические сфалеритовые двойники необычного гексагонального габитуса (рис. 33) с заметной штриховкой на гранях призмы и пирамиды. Эти простые формы характерны и для очень редких кристаллов вюртцита,

и для часто встречающихся кристаллов с синтаксической структурой $3C/3C' + 4H$ (рис. 34). При выкалывании образцов из жильной породы сфалеритовые микродвойники часто рассыпались в труху, оставляя в породе отрицательные кристаллы — пустоты, напоминающие по форме пирамидальные и призматические кристаллы вюртцита.

Марганцовистый сфалерит ассоциирует с сульванитом (Cu_3VS_4), пиритом и политипом 4Н, редко — с 2Н. С кадмистым

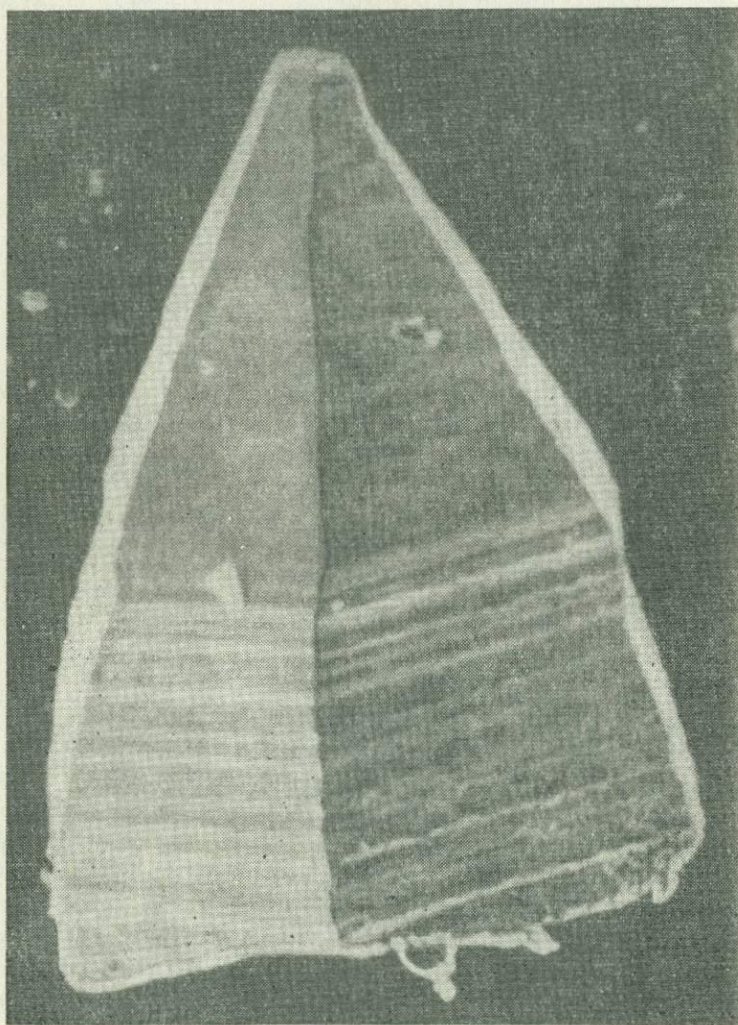


Рис. 34. Природный кристалл со структурой $3C/3C' + 4H$ (Пай-Хой), увел. 100.

сфалеритом ассоциируют флюорит, сульванит, блеклая руда, пирит, галенит и германит. Температура гомогенизации газожидких включений марганецсодержащего сфалерита варьирует от 200 до 280°, кадмийсодержащего — от 150 до 220°C.

В ходе исследования была установлена следующая закономерность: 2Н-форма, характерная главным образом для наиболее марганцовистых сфалеритов (7—11 мол. % MnS), с понижением концентрации MnS уступает место полиטיפу 4Н (2—10 мол. % MnS), а затем и сфалериту (0—1 мол. % MnS). Влияние примеси CdS в изученных концентрациях (0—3 мол. %) гораздо меньше и заключается в редком появлении незначительной примеси 6Н в наиболее кадмистых и наименее марганцовистых образцах.

Оказалось также (табл. 37), что максимальные концентрации микропримесей, особенно Sn, Ag и Cu, соответствуют структуре 4Н + 3С/3С'. Образцы, состоящие в основном из 4Н (темно-коричневый сфалерит), могут иметь на порядок более высокие содержания Sn, Ag и Cu, чем образцы сфалерита с таким же количеством Cd, но более низким — Mn. Возможность изоморфного вхождения Cu и Ag в природный ZnS известна [Платонов, Марфуни, 1971], кроме того, примесь Cu не могла быть связана с халькопиритом, поскольку Fe в изученных образцах присутствует лишь в сотых долях процента.

В подавляющем большинстве изученных проб кристаллы сфалерита представляют собой полисинтетические двойники 3С/3С'. Гониометрические измерения показали, что углы между гранями одного типа точно равны 120° [Макеев, Таусон, 1975]. Это позволяет предположить, что гексагональные формы наследованы кристаллами от первоначально образовавшегося вюртцита, испытавшего твердофазный переход в 3С/3С'. Дополнительные доказательства возможности перехода 2Н → 3С/3С' в природных кристаллах по механизму реакции в твердом состоянии были получены при анализе беспорядка в кристаллах по методике, рассмотренной в главе II. Наличие одномерного

76

Таблица 37

Результаты изучения структурных особенностей и состава нескольких проб Пайхойских сфалеритов

№ пробы	Цвет сфалерита	Полиטיפия	α^*	мол. %		вес. %			
				MnS	CdS	Ga	Ag	Sn	Cu
M-431	Желтый	3С/3С	0,00	0,58	2,03	0,05	0,001	0,002	0,06
M-427a	»	3С/3С'	0,05	0,78	2,42	0,05	0,002	Сл.	0,005
M-427b	Темно-коричневый	3С/3С'	0,10	0,89	2,57	0,05	0,004	0,004	0,010
M-455		4Н+3С/3С'	0,07	2,21	2,36	0,04	0,010	0,020	0,60
M-430	»	4Н+3С/3С'	0,16	2,20	2,16	0,02	0,010	0,020	0,30
M-430a	Желтый	3С/3С'	0,17	1,95	2,23	0,03	0,0001	0,004	0,05

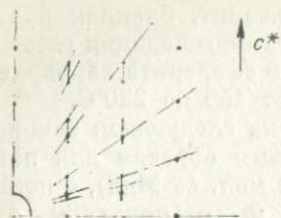


Рис. 35. Зарисовка развертки hol ($1/4$) природного кристалла ZC/ZC' с одномерным беспорядком и небольшой примесью полнотила $4H$. Мо-излучение, β -пятна не показаны.

в наложении диффузных полос на ряды $h-k = 3N \pm 1$ обратной решетки (см. гл. II, III). Результаты измерения α' (см. табл. 37) показывают, что многие кристаллы являются субмикродвойниками ZC/ZC' с периодами повторения последовательностей... ABC... и ...BAC... порядка 20–60 Å.

Полученные данные позволяют предположить, что вюртцит мог кристаллизоваться метастабильно благодаря ФРЭ и эффекту предопределения структуры примесью (в основном MnS) при зародышеобразовании и на стадии роста. Образование $2H$ -фор-

структурного беспорядка устанавливается уже при качественном рассмотрении рентгенограмм от монокристаллов (рис. 35). Если развертки hol желтокоричневых сфалеритов с малым содержанием примеси Mn и микроэлементов не обнаруживают каких-либо аномалий за исключением «избыточной» зеркальной симметрии относительно $[h00]$, обычной для полисинтетических двойников (рис. 36), то более темные и богатые Mn , Ag и Cu разности (особенно имеющие даже небольшую примесь $4H$) дают рентгенограммы, характерные для структур с одномерным беспорядком (см. рис. 35), что проявляется

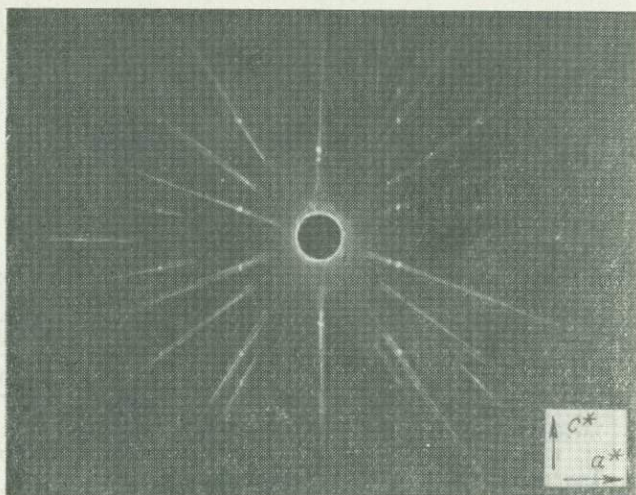


Рис. 36. Развертка hol природного кристалла сфалерита. Камера КФОР-4. МоК $_{\alpha,\beta}$ -излучение.

экспериментальных данных) наблюдаемые связи не являются непосредственными, т. е. сами примеси, по-видимому, не являются причиной кристаллизации политипов, отличных от 3С и 2Н. Они могут лишь способствовать фиксации некоторых промежуточных микродвойниковых и политипных состояний структуры в процессе перехода метастабильной фазы 2Н в стабильную 3С.

Таким образом, результаты исследования высокомарганцовистых и кадмистых сфалеритов Пай-Хоя подтверждают предложенную в настоящей работе модель образования вюртцита, указывая на возможность происхождения некоторых политипов ZnS из исходной структуры 2Н, образованной метастабильно вследствие фазового размерного эффекта и влияния примесей (в данном случае главным образом марганца). Разупорядоченная структура 2Н испытывает ряд превращений, происходящих одновременно с ростом кристалла или в течение геологического времени, причем отдельные фазы этих превращений могут фиксироваться благодаря присутствию в исходной структуре некоторых микропримесей и повышенным концентрациям MnS и CdS.

Из предложенной модели следует, что для формирования и сохранения некубических политипов сульфида цинка в процессах природного минералообразования благоприятны близповерхностные, низкотемпературные условия и повышенные концентрации в маточной среде одного или нескольких структурно активных элементов (Cd, Mn и др.), либо условия высокотемпературного (выше 1000°) контактового воздействия. Если низкотемпературные руды испытывают последующие изменения вследствие метаморфизма при средних температурах, отвечающих полю стабильности сфалерита, то содержание в них вюртцитовой составляющей должно уменьшаться. Поэтому политипия ZnS в принципе может быть использована как показатель наличия и интенсивности подобных изменений. Однако надо учитывать, что повышенные содержания ряда элементов-примесей в кристаллах ZnS могут существенно повлиять на процессы структурных перестроек, понижая эффективность температуры как фактора превращения вюртцита в сфалерит в области устойчивости последнего.

Описанный механизм формирования политипов характерен не только для сульфида цинка. Аналогичным образом объясняется и политипия природного молибденита. На основании лабораторных экспериментов и результатов изучения обширного минералогического материала [Newberry, 1979] делается вывод о том, что стабильность политипов MoS₂ не является функцией f_{s_2} и что образование в природе термодинамически неустойчивого ромбоэдрического политипа происходит при неравновесном росте кристаллов MoS₂, вызванном влиянием элементов-примесей.

В последнее время были получены экспериментальные данные, подтвердившие правомерность взгляда на полиморфизм сульфида цинка как на явление, которое может быть обусловлено фазовым размерным эффектом [Таусон, Абрамович, [1981].

Опыты заключались в осаждении ZnS в гидротермальных условиях (300°C, 500 атм, система $ZnCl_2 - S - Na_2CO_3 - H_2O$) и в установлении температур начала превращения 3С → 2Н в порошках ZnS различной дисперсности в сухих условиях. Последняя задача решалась как ампульным методом (см. гл. II) с анализом материала после его охлаждения до комнатной температуры, так и с помощью высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (установка ГПВТ-1500, рентгеновский аппарат ДРОН-1, CuK_{α}).

Гидротермальные опыты показали, что заметные количества 2Н-фазы присутствуют лишь в образцах, средний размер кристаллитов в которых (D), найденный методами гармонического анализа профилей рентгеновских дифракционных отражений и электронной микроскопии, меньше ~330 Å. Осадки ZnS с содержанием вюртцита ~10% имели $D \sim 160-330$ Å, а с ~5% — ~500 Å. Опыты в сухих условиях выявили зависимость температуры начала превращения 3С → 2Н от величины среднего размера кристаллитов в исходном материале 3С (табл. 38).

Таблица 38

Результаты опытов по установлению температур начала 3С → 2Н превращения в ZnS

Температура начала превращения, °С	Средний размер кристаллитов, D , Å	Экспериментальный метод
950—1000	1700	Высокотемпературная дифрактометрия Ампульный; анализ после охлаждения до комнатной температуры
750—800	1170	
800	730	Тот же
650—700	550	Высокотемпературная дифрактометрия
630	480	Ампульный
500	420	Отжиг под слоем активированного угля, анализ после охлаждения на воздухе [Кронгауз и др., 1977]
300	160—330	Осаждение в гидротермальных условиях

Полученные результаты подтверждают, что образование вюртцита, обусловленное ФРЭ, в природной обстановке вполне реально, но крайней мере, для близповерхностных, низкотемпературных условий, в которых длительное время могут сохраняться гетерогенные среды с коллоидной дисперсностью частиц. Вюртцит в условиях, далеких от условий термодинамической стабильности его макрокристаллов, может формироваться путем микроблочного роста, т. е. не столько за счет при-

соединения к растущему кристаллу отдельных атомов или их ассоциатов небольшого размера, сколько за счет соединения готовых блоков или микрокристалликов [Шефталъ, 1957]. Такой механизм, видимо, характерен, в первую очередь, для гетерогенных систем типа коллоидных растворов. Вследствие ФРЭ «строительные» блоки иногда имеют структуру метастабильной фазы, но поскольку их распределение по размеру, скорее всего, статистическое и охватывает некоторый интервал размеров блоков, то и результирующий кристалл будет двухфазным. Возможно, отчасти этим, а не только послеростовой твердофазной трансформацией, объясняется исключительная редкость в природе структурно чистых кристаллов вюртцита, тогда как небольшая его примесь в природных сфалеритах — явление не редкое.

При продолжении роста и, следовательно, при выходе из «благоприятного» размерного интервала должны происходить превращения в направлении стабильной «в массиве» фазы. Но активационные барьеры этих процессов (связанных с твердофазной диффузией) система не всегда может преодолеть, особенно в условиях земной поверхности или близких к ним. По этой причине, а также благодаря обычно присутствующим элементам — примесям, затормаживающим превращения, метастабильная фаза в кристаллах будет частично сохранена. Консервации участков вюртцитовой структуры могут способствовать и сами межблочные границы, на что указывает температурный гистерезис структурных превращений в монокристаллах сульфида цинка (см. гл. I), вызванный, очевидно, тем, что упругая энергия, связанная с искажениями структуры вблизи внутренних границ, повышает свободную энергию низкотемпературной модификации, т. е. сфалерита. Таким образом, можно предполагать, что собирательная кристаллизация не сопровождается полной структурной перестройкой частиц и приводит к появлению блочных агрегатов с неоднородной структурой. Это происходит уже за пределами интервала D , в котором возможно образование нестабильной в объеме фазы за счет ФРЭ, хотя некоторая доля частиц, постоянно питающих этот процесс, соответствует указанному интервалу.

Представляется вероятным и (контролируемое ФРЭ) появление более сложных политипов ZnS в рассматриваемых условиях. Не обсуждая детально вопрос о том, как это предположение соотносится с существующими теориями политипии кристаллов, заметим, что описанный выше механизм имеет общие черты с механизмом образования политипов в полимерной теории Л. С. Рамсделла и Дж. А. Кона [Верма, Кришна, 1969], например возможное участие в формировании сложных политипов крупных «полимерных» агрегатов, имеющих определенную последовательность атомных слоев в структуре, наследуемую растущим кристаллом. Для доказательства правомочности тако-

го объяснения низкотемпературной и, в частности, природной сложной полиморфности ZnS потребуются специальные экспериментальные и кристаллохимические исследования. Но уже сейчас можно сказать, что продемонстрированный здесь подход к полиморфизму как к явлению, в определенном смысле обусловленному фазовым размерным эффектом, по-видимому, может помочь приблизиться к пониманию механизмов природного минералообразования и к решению сложных вопросов онтогении метастабильных форм.

В заключение остановимся на распределении элементов между смешанными кристаллами и растворами, которое, правда, изучалось нами весьма ограниченно, но все же дало некоторые интересные в геохимическом плане результаты.

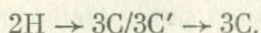
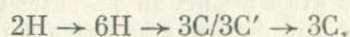
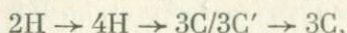
Асимметрия обменных реакций $ZnS + MnCl_2$ и $MnS + ZnCl_2$, высокие отношения Mn/Zn в растворах и высокие отношения коэффициентов распределения ZnS и MnS между смешанными кристаллами и растворами свидетельствуют о том, что растворимость MnS в растворах NH_4Cl превышает растворимость ZnS и что сульфид цинка более существенно распределяется в твердую фазу по сравнению с сульфидом марганца. По-видимому, именно с этим, а не с недостатком марганца в минералообразующих средах [Годовиков, 1975] следует связывать малую распространенность в природе высокомарганцовистых твердых растворов $(Zn, Mn)S$.

Полученные нами данные о распределении компонентов между шихтой и твердым раствором в системе $ZnS - CdS$ (см. рис. 26, гл. IV) указывают на небольшую разницу в растворимостях ZnS и CdS в широком интервале температур и в различных растворителях. Для сравнения на рис. 26 приведена изотерма 500° распределения MnS между шихтой состава $ZnS + MnS$ и смешанными кристаллами $(Zn, Mn)S$ в $2m NH_4Cl$ при 1000 атм. Видно, что фракционирование в системе $ZnS - MnS$ по сравнению с $ZnS - CdS$ более существенно, что связано с большой разницей в растворимостях ZnS и MnS . В случае $ZnS - MnS$, кроме того, отмечается резкое изменение характера распределения в интервале составов, соответствующих сфалерит-вюртцитовому превращению, чего не наблюдается в системе $ZnS - CdS$. Последнее позволяет предполагать, что предпочтительное вхождение CdS в природный вюртцит и люминесцирующую обманку, которая рассматривается как вюртцит или его параморфоза [Shroll, 1953], не связано с каким-либо существенным изменением в характере распределения компонентов по мере перехода от кубической структуры к гексагональной. Впрочем, само образование вюртцита в природе в некоторых случаях могло быть вызвано присутствием в растворах повышенных количеств кадмия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенных исследований выяснено, что, кроме температуры, важнейшими факторами, влияющими на структурные превращения в сульфиде цинка, являются: 1) особенности тонкой структуры кристаллитов; 2) стехиометрия системы $Zn - S$; 3) присутствие в структуре ZnS элементов-примесей. Первые два фактора действуют при отсутствии полного термодинамического равновесия между структурными формами ZnS и сами вызывают заторможенные структурные состояния, представляющие собой неполные равновесия. Изоморфные цинк элементы-примеси (Mn, Cd, Fe) влияют на структуру сульфида цинка как в условиях термодинамического равновесия, так и в кинетической области. В первом случае они, начиная с некоторой, зависящей от температуры, концентрации, вызывают стабильное образование $2H$ -формы в широком интервале температур, значительно более низких, чем температура сфалерит-вюртцитового превращения в чистом ZnS (влияние Fe в этом смысле значительно меньше, чем Cd и Mn). Во втором случае они являются катализаторами сфалерит-вюртцитового ($3C \rightarrow 2H$) превращения в поле устойчивости вюртцита, а также вызывают метастабильную кристаллизацию вюртцита в области устойчивости сфалерита за счет избирательного увеличения скорости процесса зародышеобразования, определяя совместно с фазовым размерным эффектом (ФРЭ) тип структуры на этой стадии процесса кристаллизации. Примеси затормаживают переход вюртцита в сфалерит в области стабильности последнего и, таким образом, предоставляют возможность для роста кристаллов на неравновесных вюртцитовых центрах без их одновременного перехода или, по крайней мере, без полного перехода в сфалеритовую модификацию. Образовавшиеся таким путем кристаллы имеют неупорядоченную структуру и могут затем трансформироваться в твердом состоянии по механизму регулярного смещения атомных слоев в плоскости плотнейшей упаковки. Как скорость, так и конкретный структурный механизм этой трансформации определяется уровнем концентрации примесей. Изучение полиптипии природных кристаллов в сопоставлении с экспериментом поз-

волило наметить следующие пути структурных превращений:



В случаях, когда сращивание кубических областей за счет твердофазной диффузии затруднено, а рекристаллизация на поверхности не происходит, процессы перехода обрываются на полисинтетической структуре $3\text{C}/3\text{C}'$ или на синтаксических структурах $4\text{H} + 3\text{C}/3\text{C}'$, $2\text{H} + 3\text{C}/3\text{C}'$. При высоком уровне содержания структурно-активных примесей в большей степени сохраняется исходная разупорядоченная структура 2H .

2. Экспериментальное изучение влияния летучести серы показало, что она не является фактором равновесия политипных форм ZnS и $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$. Работы, в которых сделан вывод о моновариантности превращения сфалерит — вюртцит, содержат методические погрешности (в них отсутствует контроль за размером кристаллитов и игнорируется его роль в процессах зарождения и роста кристаллов и возможность метастабильного фазообразования), противоречат экспериментальным данным о существовании в ZnS быстрых бездиффузионных превращений, о концентрации и типе нестехиометрических дефектов в ZnS , а также результатам других исследователей по системам $\text{Zn} - \text{Fe} - \text{S}$, $\text{Zn} - \text{ZnS}$, $\text{Zn} - \text{Sn} - \text{S}$. Нами показано, что влияние летучести серы, ошибочно трактуемое как равновесное, лишь отражает действие ФРЭ и кинетические особенности фазовых превращений в различных условиях стехиометрии системы $\text{Zn} - \text{S}$.

3. Исследование фазовых отношений в системах $\text{ZnS} - \text{MnS}$, $\text{ZnS} - \text{CdS}$, $\text{ZnS} - \text{HgS}$, $\text{ZnS} - \text{MnS} - \text{CdS}$ и изучение влияния Fe на сфалерит-вюртцитовый переход в тройных изоморфных смесях приводят к следующим выводам. Фазовая диаграмма системы $\text{ZnS} - \text{MnS}$ относится к эвтектичному типу с точкой трехфазного равновесия сфалерит—вюртцит—алабандин, приходящейся на $\sim 350^\circ\text{C}$ и ~ 26 мол. % MnS в вюртците при 1000 атм. Фазовая диаграмма системы $\text{ZnS} - \text{CdS}$ в температурном интервале $1020 - 350^\circ\text{C}$ относится к типу диаграмм с распадом твердых растворов вследствие полиморфного превращения в одном из компонентов (ZnS). Диаграмма состояния системы $\text{ZnS} - \text{HgS}$ является суперпозицией диаграмм с распадом вследствие полиморфного превращения (метациннабарит—киноварь) и с распадом гомогенного твердого раствора (ряда сфалерит—метациннабарит). Полуэмпирически оцененные параметры критической точки распада гомогенного твердого раствора составляют $\sim 330^\circ\text{C}$ и 46 мол. % HgS . Температура невариантного равновесия «два твердых раствора сфалеритовой структуры + кинноварь» оценивается в $\sim 150^\circ$ при

1000 атм. Коэффициенты активности HgS в метациннабарите и сфалерите составляют соответственно 0,9 и 2,5 при 250° и 1000 атм. Влияние MnS и CdS на фазовые границы в системе $\text{ZnS} - \text{MnS} - \text{CdS}$ при 500° приблизительно аддитивно. В железосодержащих системах ($\text{ZnS} - \text{MnS} - \text{FeS}$ и $\text{ZnS} - \text{CdS} - \text{FeS}$) структурный переход $3\text{C} - 2\text{H}$ при 500° связан только с MnS и CdS и не зависит от присутствия в твердых растворах сульфида железа.

Политипные формы, отличные от 3C и 2H , не обладают собственными полями устойчивости в изученных системах (в том числе и в пределах двухфазной области сфалерит + вюртцит) и их образование не может быть прямым следствием замещения цинка марганцем, кадмием, железом или ртутью в ZnS .

На основе экспериментальных данных вычислены свободные энергии превращений в CdS и MnS между модификациями со структурами вюртцита и сфалерита. Результаты расчетов показывают, что кубический CdS не является термодинамически стабильной фазой в системе $\text{Cd} - \text{S}$, по крайней мере, при температурах выше комнатной.

Установлено, что летучесть серы практически не влияет на сфалерит-вюртцитовый переход в системе $\text{ZnS} - \text{CdS}$.

4. Полученные результаты позволяют дать следующие рекомендации по приготовлению порошковых люминофоров и других материалов на основе ZnS . Кинетические особенности фазовых переходов в нестехиометрических условиях, а также фазовый размерный эффект, действующий в условиях нестехиометрии или в присутствии элементов-примесей, затормаживающих политипные переходы, могут существенно усложнить проблему получения структурно однородных материалов с воспроизводимыми свойствами. Поэтому в технологических процессах необходимо контролировать тонкую структуру исходного материала, состав газовой фазы, а также полностью политипных превращений в тех случаях, когда требуется структурно однородный и упорядоченный продукт, а метастабильного образования 2H -формы не удастся избежать.

Метод гидротермального синтеза может быть использован для получения стабильных кубических твердых растворов $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ и $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{S}$. В случае $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ при температуре синтеза 400°C могут быть получены смешанные кристаллы с концентрацией CdS до ~ 20 мол. %, не содержащие примеси вюртцитовой фазы. Кристаллы $(\text{Zn}, \text{Hg})\text{S}$ синтезированы при низких температурах ($< 300^\circ\text{C}$). Однородные продукты получаются только в области высокортутных составов. Полный ряд кубических твердых растворов $\beta\text{-ZnS} - \beta\text{-HgS}$ может быть получен при температурах выше $\sim 330^\circ\text{C}$.

5. Предложена следующая модель образования вюртцита в природе. Структура определяется на стадии зародышеобразования и на ранних стадиях роста благодаря ФРЭ и влиянию

примесей. В некотором интервале размеров блоков (зародышей), зависящем от температуры, химического состава среды, качества и количества примесей, образуется вюртцитовая структура или (что вероятно, хотя экспериментально пока не подтверждено) более сложные политипы. В дальнейшем рост осуществляется на неравновесных вюртцитовых центрах и приводит к смешанной разупорядоченной структуре $3C + 2H$, которая в зависимости от условий и уровня содержания структурно-активных примесей может либо сохраниться, либо трансформироваться в сфалерит $3C$, имеющий (вследствие незавершенности твердофазного перехода) неупорядоченную структуру микродвойника. Изучение политипии и слоевого беспорядка в природных кристаллах ZnS , содержащих примеси MnS и CdS (Пай-Хой), а также многочисленные природные наблюдения, известные из литературы, находятся в хорошем согласии с этой моделью. Они свидетельствуют о возможности образования некоторых природных политипов ZnS как промежуточных продуктов превращения разупорядоченной $2H$ -формы в стабильную сфалеритовую модификацию по механизму реакции в твердом состоянии.

Вместе с тем экспериментальные данные показывают, что вюртцит может образовываться в условиях природного гидротермального процесса как термодинамически стабильная фаза системы $ZnS - MnS - CdS - FeS$, но при этом он должен содержать свыше 20—25 мол. % $CdS + MnS$.

Установленная причина образования вюртцита в природе и найденные пределы устойчивости твердых растворов различной структуры в системе $ZnS - MnS - CdS - HgS - FeS$ — полезные сведения для геохимии и минералогии в связи с конкретизацией условий стабильного образования минералов этой системы и возможностью использования политипии ZnS для выявления особенностей процессов рудообразования.

ЛИТЕРАТУРА

- Абдикамалов Б. А., Кулаков М. П., Шехтман В. М., Шмурак С. З. Исчезновение дефектов упаковки при пластической деформации кристаллов ZnS.— Физ. тв. тела, 1975, т. 17, вып. 11, с. 3463—3466.
- Абрамович М. Г., Таусон В. Л. Методика рентгеновского анализа неоднородности состава твердых растворов люминофоров $A^{II}B^{VI}$. — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Ставрополь; 1979, с. 53—54.
- Аксенов В. С., Игин В. Д., Литвинович А. Н. Находка цинксодержащего гринокита в рудах Орловского месторождения на Рудном Алтае.— В кн.: Геология и металлогения Рудного Алтая. Алма-Ата: Наука, 1970, с. 164—167.
- Альберс В. Физическая химия дефектов.— В кн.: Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. М.: Мир, 1970, с. 135—177.
- Альмухамедов А. И., Медведев А. Я., Соломонова Л. А., Тароев В. К. Растворимость серы в основных силикатных расплавах и некоторые геохимические следствия.— Геохимия, 1974, № 11, с. 1672—1681.
- Амелинко С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М.: Мир, 1968. 440 с.
- Андрушко А. Ф. Дефекты упаковки в кристаллах порошков сульфида кадмия.— Физ. тв. тела, 1962, т. 4, вып. 3, с. 582—586.
- Аносов В. Я., Озерова М. И., Финаков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
- Анфилов В. Н., Чернышев Л. В., Абрамов В. А., Пастушкова Т. М. Распределение железа между сульфидом цинка и водными растворами хлоридов при высоких температурах и давлениях.— Геохимия, 1968, № 6, с. 666—674.
- Анфилов В. Н., Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. Фазовые отношения в системе «гранит» — H_2O —HF при давлении 1000 атм.— В кн.: Ежегодник — 1970, СибГЕОХИ, Иркутск, 1971, с. 349—351.
- Архангельский Г. Е., Букке Е. Е., Вознесенская Г. И., Горбачева Н. А., Григорьев Н. Н., Фок М. В. Особенности строения синтетических кристаллов ZnS.— Кристаллография, 1978, т. 23, вып. 5, с. 980—986.
- Атрощенко Л. В., Бринцев Ф. И., Саркисов Л. А., Сысоев Л. А. Стабилизация гексагональной модификации ZnS легированием донорными примесями.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1972, т. 8, № 4, с. 639—641.
- Атрощенко Л. В., Федоренко О. А. Влияние ростовых дефектов упаковки на сегрегацию примесей, оптическую и механическую анизотропию монокристаллов $A^{II}B^{VI}$. — В кн.: Получение и свойства полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ и твердых растворов на их основе. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции. М., 1977, с. 42.

- Баженов В. К., Солощенко В. И., Тимофеев В. В. Ионность кристаллов соединений A^3B^5 .— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1976, т. 12, № 6, с. 981—985.
- Бакланов А. М., Горбунов Б. З., Какуткина Н. А., Кузнецкий К. П. Влияние кристаллической структуры частиц аэрозолей иодистого серебра на их льдообразующую активность.— Кристаллография, 1978, т. 23, вып. 2, с. 367—371.
- Баранский П. И., Ключков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975. 704 с.
- Бартон П. Б., Скиннер Б. Дж. Устойчивость сульфидных минералов.— В кн.: Геохимия рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 211—285.
- Барышников Э. К., Мерлич Б. В., Славская А. И. Метациннабарит из Закарпатья.— Минерал. сб. Львовского геол. о-ва, 1957, № 11, с. 342—346.
- Бацанов С. С. Вычисление ионности связи в кристаллах методом выравнивания электроотрицательностей.— ЖНХ, 1977, т. 22, вып. 1, с. 3—8.
- Безуглый М. М. Находка кадмий-цинксодержащего сульфида ртути на Памире.— Докл. АН ТаджССР, 1975, т. 18, № 5, с. 51—52.
- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1974. 237 с.
- Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964. 489 с.
- Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
- Бочков Ю. В., Георгобяни А. Н., Дементьев Б. П., Котляревский М. Б., Носков Д. А., Рамазанов П. Е. Управление стехиометрией полупроводников A^2B^6 ионным легированием.— Физ. техн. полупроводников, 1976 т. 10, вып. 2, с. 316—319.
- Брятов Л. В., Кузьмина И. П. Кристаллизация сульфидов свинца и цинка из водных растворов хлористых солей.— В кн.: Рост кристаллов. Т. 3. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 416—420.
- Буденная Л. Д., Горбик П. П., Комащенко В. Ч., Федорус Г. А., Шаркина Э. В. Получение пленок твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}S$ и гетерофотопреобразователи на их основе.— Физ. техн. полупроводников, 1979, т. 13, вып. 2, с. 290—295.
- Буланый М. Ф., Коджеспиров Ф. Ф., Гейфман И. Н. Уширение линии ЭПР Mn^{2+} электрическими полями точечных дефектов ZnS .— Укр. физ. журнал, 1974, т. 19, № 2, с. 289—291.
- Бурьянова Е. З. К минералогии и геохимии кадмия в осадочных породах Тувы.— Геохимия, 1960, № 2, с. 177—182.
- Васильев В. И. О генезисе метациннабарита (гвадалкапарита) в ртутных рудах Горного Алтая.— Геол. и геофиз., 1963, № 11, с. 28—43.
- Васильев В. И. Сауковит (saukovite) — новый цинк-кадмийсодержащий сульфид ртути.— Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 1, с. 182—185.
- Васильев Д. М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
- Васильев В. И., Лаврентьев Ю. Г. Новая ртутьсодержащая разновидность сфалерита.— Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 4, с. 911—913.
- Васильев В. И., Лаврентьев Ю. Г. Новые находки ртутьсодержащих сфалеритов и их значение.— Геол. и геофиз., 1976, № 1, с. 48—53.
- Васильев В. И., Рождественский В. С., Речкин А. Н. Некоторые особенности ртутной минерализации о. Сахалина.— Геол. рудн. месторождений, 1969, т. 11, № 2, с. 88—94.
- Вахрушев В. А., Лидин Н. С. О формах нахождения марганца в рудах месторождения Магнетитовое (БАССР).— В кн.: Труды Западно-Сибирского отделения Всесоюзного минералогического общества. Вып. 6. Новосибирск: Наука, 1977, с. 23—29.
- Вейц Б. И., Покровская И. В. Вюртцит.— В кн.: Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Т. 1. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1957, с. 193—197.

- Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 274 с.
- Вишняков А. В., Бундель А. А. Исследование равновесий между твердыми растворами $ZnS-CdS$ и расплавами $Cd-Zn$.— ЖФХ, 1966, т. 40, вып. 3, с. 726—729.
- Владимирская Н. Н. Алабандин в магнетитовых рудах боро-железородного месторождения Солонго.— В кн.: Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. Л.: Наука, 1974, с. 118—122.
- Воронов Ю. В. Ультрафиолетовая люминесценция сульфида цинка при электронном и оптическом возбуждениях.— В кн.: Излучательная рекомбинация в полупроводниковых кристаллах. М.: Наука, 1973, с. 3—94.
- Георгобиани А. Н. Широкозонные полупроводники $A^{II}B^{VI}$ и перспективы их применения.— Успехи физич. наук, 1974, т. 113, вып. 1, с. 129—155.
- Георгобиани А. Н., Дементьев Б. П., Котляревский М. Б., Рамазанов П. Е. Исследование дефектообразования в монокристаллах ZnS при ионной имплантации компонентов соединения.— Изв. вузов. Физика, 1977, № 10, с. 61—67.
- Георгобиани А. Н., Котляревский М. Б. Люминесценция поннолегированных кристаллофосфоров группы $A^{II}B^{VI}$.— Изв. АН СССР. Серия физ., 1979, т. 43, № 6, с. 1179—1185.
- Георгобиани А. Н., Стеблин В. И. Электролюминесценция и некоторые другие оптические и электрические характеристики $p-n$ переходов в сульфиде цинка.— В кн.: Электролюминесценция. М.: Наука, 1970, с. 27—59.
- Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т. 1, 2. М.: Недра, 1966. 724 с.
- Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
- Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 519 с.
- Годовиков А. А., Ильяшева Н. А., Федорова Ж. П. Некоторые аспекты гидротермального эксперимента с позиций диаграмм состояния.— Геол. рудн. месторождений, 1967, № 3, с. 3—15.
- Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. 222 с.
- Григорьев Д. П. О законах анатомии кристаллов.— Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 6, с. 1226—1229.
- Громов Л. А., Осипов В. А. О природе центров свечения сульфида цинка.— ЖФХ, 1966, т. 40, № 7, с. 1457—1461.
- Громов Л. А., Осипов В. А. К вопросу о природе центров голубого свечения сульфида цинка.— ЖФХ, 1968, т. 42, № 7, с. 1779—1782.
- Груздев В. С. Изоморфизм цинка и ртути в природных сфалеритах и метацинабаритах.— Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 3, с. 661—664.
- Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1971. 336 с.
- Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1971. 416 с.
- Дмитриенко А. О., Абалдуев Б. В., Большаков А. Ф., Князев Ю. В. Механизм образования твердых растворов в системе $ZnS-CdS$.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1977, т. 13, № 11, с. 1969—1971.
- Дмитриенко А. О., Большаков А. Ф., Абалдуев Б. В. Кинетика образования эквимольного твердого раствора в системе $ZnS-CdS$.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, № 1, с. 45—48.
- Дмитриенко А. О., Князев Ю. В. О закономерностях образования твердых растворов в системе сульфид цинка — сульфид кадмия.— В кн.: Исследования в области неорганической и аналитической химии. Саратов, 1975, с. 7—9.

- Дрозд Л., Левшин В. Л. Исследование состава излучения неактивированных фосфоров $ZnS-CdS$ при изменении температуры.— Оптика и спектроскопия, 1961, т. 10, вып. 6, с. 773—779.
- Дронов А. В., Гансеев И. Г. О поведении сульфида кадмия в гидротермальных условиях.— Геол. рудн. месторождений, 1968, т. 10, № 6, с. 87—94.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. 1 (1). М.: ИЛ, 1950. 607 с.
- Евстигнеева Т. Л., Генкин А. Д., Тронева Н. В., Филимонова А. А., Цепин А. И. Шадлунит-новый сульфид меди, железа, свинца, марганца и кадмия из медно-никелевых руд.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 1, с. 63—74.
- Иваницкий Т. В., Цинцадзе Г. В. Вюрцит в близповерхностных низкотемпературных свинцово-цинковых рудах Грузии.— В кн.: Сборник трудов геологического института АН ГрузССР. Тбилиси, 1959, с. 51—60.
- Иванов В. В. Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях. М.: Недра, 1966. 389 с.
- Икорникова Н. Ю., Егоров В. М. Экспериментальные РТГС-диаграммы водных растворов хлоридов Li, K, Na, Cs.— В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968, с. 58—76.
- Икорникова Н. Ю., Егоров В. М., Васенин А. Р. Экспериментальные РТГС-диаграммы водных растворов хлорида аммония.— Докл. АН СССР, 1970, т. 192, № 2, с. 407—409.
- Кабанова Е. С. Элементы примеси в сфалерите.— В кн.: Итоги науки. Геохимия, минералогия, петрография. М.: ВИНТИ, 1968, с. 53—99.
- Казанский С. А., Рыскин А. И., Хилько Г. И. Влияние характера связи на спектры ионов Co^{2+} в кристаллах ZnS с дефектами упаковки.— Физ. тв. тела, 1968, т. 10, вып. 8, с. 2415—2421.
- Капустинский А. Ф., Ченцова А. Г. Теплоты превращения в системе вюрцит—сфалерит и киноварь—метациннабарит.— Докл. АН СССР, 1941, т. 30, № 6, с. 487—489.
- Карпов И. К., Киселев А. И., Легников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, 1971. 385 с.
- Кеннеди Дж. К., Холсер У. Т. Соотношения между давлением, объемом и температурой и фазовые равновесия для воды и двуокиси углерода.— В кн.: Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969, с. 343—354.
- Коваленкер В. А., Малов В. С., Вьяльсов Л. Н. Типоморфные особенности сфалерита из медно-никелевых месторождений Талнахского рудного узла.— В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978, с. 158—163.
- Коваленко Н. И. Экспериментальное исследование образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1979. 152 с.
- Кожина И. И., Рискин И. В., Рогова Т. В., Толкачев С. С. Кристаллическая структура и цвет в системе $Cd-Zn-S$.— Вестник ЛГУ, 1965, № 4. Серия физ. хим., вып. 1, с. 128—136.
- Копылов Н. И., Польшвинный И. Р., Ивакина Л. П., Антонов В. И. Система $ZnS-Na_2S$.— ЖНХ, 1978, т. 23, вып. 11, с. 3095—3101.
- Костылев С. А., Шерстяк Б. Н. Электронографическое последование структуры сублимированных пленок ZnS и $ZnS-Mn$.— Кристаллография, 1963, т. 8, вып. 3, с. 456—459.
- Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971. 304 с.
- Кронгауз В. Г., Верховский С. Н., Винникова В. И., Боровитова М. П. Поллиморфное превращение в поликристаллическом ZnS .— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1977, т. 13, № 8, с. 1387—1389.
- Куюль В. В., Лакин Е. Е. Рентгендифрактометрическая методика исследования дефектов упаковки кристаллических плоскостей в моно-

- кристаллах.— В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 2(9). Харьков, 1973, с. 73—81.
- Куюль В. В., Лакин Е. Е.** О мартенситном характере фазовых превращений в монокристаллах сульфида цинка.— В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 12. Харьков, 1975, с. 21—25.
- Куюль В. В., Лакин Е. Е., Сысоев Л. А.** Рентгеновское исследование изменений структуры и параметров кристаллической решетки при термической обработке чистых и легированных монокристаллов сульфида цинка.— В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 2(9). Харьков, 1973а, с. 90—98.
- Куюль В. В., Лакин Е. Е., Носачев Б. Г., Сысоев Л. А.** Влияние легирования на структуру и концентрацию дефектов упаковки монокристаллов сульфида цинка, выращенных из расплава.— В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 2(9), Харьков, 1973б, с. 82—89.
- Куюль В. В., Лакин Е. Е., Путятин В. Д.** Новые данные о структуре монокристаллов сульфида цинка, выращенных из расплава, и ее изменениях при нагреве и охлаждении.— В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 12. Харьков, 1975а, с. 14—20.
- Куюль В. В., Лакин Е. Е., Сысоев Л. А.** Исследование фазовых превращений в монокристаллах сульфида цинка.— В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 11. Харьков, 1975б, с. 41—47.
- Кулаков М. П.** Исследование взаимной растворимости в системе $\text{HgS}-\text{CdS}$.— ЖНХ, 1976, т. 21, вып. 2, с. 513—517.
- Кулаков М. П., Кулаковский В. Д., Савченко И. Б., Фадеев А. В.** О фазовом переходе в кристаллах селенида цинка.— Физ. тв. тела, 1976, т. 18, вып. 3, с. 909—911.
- Лакин Е. Е., Силин В. И., Сысоев Л. А.** Дифференциальный термический анализ монокристаллов сульфида цинка, выращенных из расплава.— В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 11. Харьков, 1975, с. 37—40.
- Лебедев Л. М.** Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М.: Наука, 1965. 311 с.
- Легран С., Теки И.** Влияние измельчения на некоторые кристаллические структуры.— В кн.: Тезисы докладов VII Международного конгресса и симпозиума по росту кристаллов. М.: Наука, 1966, с. 185.
- Леммлейн Г. Г., Клевцов Г. В.** Соотношения основных термодинамических параметров для части системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$.— Геохимия, 1961, № 2, с. 133—142.
- Литвин Б. Н., Тулес Д. А.** Аппаратура для гидротермального синтеза и выращивания монокристаллов.— В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968, с. 193—202.
- Макеев А. Б.** Типоморфизм и генезис сфалерита североуральско-южно-новоземельского региона.— Автореф. канд. дис. М., 1979. 26 с.
- Макеев А. Б., Павлов Л. П.** Новая кадмиевая разновидность сфалерита.— Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 1, с. 208—211.
- Макеев А. Б., Таусон В. Л.** Необычный сфалерит с двойниковой структурой.— В кн.: Геология и полезные ископаемые северо-востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1975, с. 113—117.
- Макеев А. Б., Таусон В. Л.** О возможном генезисе некоторых полиморфов ZnS (по данным исследования сфалеритов Пай-Хоя).— В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л.: Наука, 1979, с. 18—25.
- Манучарянц Б. О., Наумов В. Б., Ходаковский И. Л.** Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений сурьмы и ртути.— Геохимия, 1970, № 11, с. 1291—1301.
- Миколайчук А. Г., Дутчак Я. И.** О новой модификации сернистой ртути.— Минерал. сб. Львовского ун-та, 1965, № 19, вып. 3, с. 368—373.
- Миколайчук А. Г., Дутчак Я. И., Фрейн Д. М.** О полиморфизме в эпитаксиальных пленках селенида и теллурида ртути.— Минерал. сб. Львовского ун-та, 1969, № 23, вып. 3, с. 324—326.

- Минералы. Справочник. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 617 с.
- Михайленко В. Н., Дементьев Б. П., Котляревский М. Б., Георгобидани А. Н. Низкотемпературное равновесное ограничение компенсации собственноточечной дырочной проводимости в сульфиде цинка.— Изв. вузов. Физика, 1978, № 8, с. 150—152.
- Морозова Н. К., Веселкова М. М., Ботнев А. Ф., Шалимова К. В. Влияние точечных дефектов на кристаллическую структуру порошков сульфида цинка.— Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 1, с. 95—100.
- Морозова Н. К., Кузнецов В. А., Штернберг А. А., Каретников И. А. Возможность использования оптических методов контроля качества монокристаллов гидротермального сфалерита.— Кристаллография, 1979, т. 24, вып. 5, с. 1088—1091.
- Морозова Н. К., Шалимова К. В. К вопросу о природе поглощения сульфида цинка.— Оптика и спектроскопия, 1966, т. 21, вып. 2, с. 192—196.
- Москвин А. В. Католюминесценция. Ч. 2. Католюминофоры и экраны. М.—Л.: Гостехиздат, 1949. 699 с.
- Нестерова Ю. С. О химическом составе сфалеритов.— В кн.: Труды Минералог. музея АН СССР. Вып. 11. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 65—102.
- Новикова Т. И. О находке гвадалкацарита в Таджикистане.— Докл. АН ТаджССР, 1959, т. 11, № 3, с. 21—24.
- Обухова Н. Ф., Атрощенко Л. В., Колодяжный А. И. Получение и исследование монокристаллов твердых растворов $ZnS-MgS$, имеющих структуру вюрцита.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1977, т. 13, № 8, с. 1390—1393.
- Озерова Н. А., Груздев В. С. Об изоморфизме в природных соединениях ряда $ZnS-HgS$.— В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975, с. 122—132.
- Ормонт Б. Ф. Соединения переменного состава и нестехиометрические соединения.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1969, т. 5, № 1, с. 209—210.
- Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1973. 655 с.
- Палатник Л. С., Комник Ю. Ф., Кошкин В. М. Кристаллохимия соединений с тетраэдрической координацией атомов.— Кристаллография, 1962, т. 7, вып. 4, с. 563—567.
- Паулинг (Полинг) Л. Природа химической связи. М.—Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
- Пашинкин А. С., Ковба Л. М. О политипных модификациях кристаллов сульфида и селенида кадмия.— Кристаллография, 1962, т. 7, вып. 2, с. 316—317.
- Пашинкин А. С., Сапожников Р. А. О кубической модификации селенида кадмия.— Кристаллография, 1962, т. 7, вып. 4, с. 623.
- Пашинкин А. С., Тищенко Г. Н., Корнеева И. В., Рыженко Б. Н. О полиморфизме некоторых халькогенидов цинка и кадмия.— Кристаллография, 1960, т. 5, вып. 2, с. 261—267.
- Пиотровский Г. Л. К вопросу о генезисе киновари и метациннабарита.— Минерал. сб. Львовского геол. о-ва, 1958, № 12, с. 225—232.
- Платонов А. Н. Влияние изоморфных примесей на оптические свойства сфалерита.— В кн.: Химический состав и внутреннее строение минералов. Киев: Наукова думка, 1964, с. 92—102.
- Платонов А. Н., Марфунин А. С. Об изоморфных замещениях в сфалеритах по спектроскопическим данным.— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М.: Наука, 1971, с. 268—281.
- Платонов О. М., Поваренных О. С. Вюрцит-4Н з Берегівського родовища в Закарпатті.— Доп. АН УРСР. Серія В, 1967, № 11, с. 1000—1002.
- Платонов А. Н., Шадун Т. Н., Полякова О. П., Добровольская М. Г. О политипии природных сфалеритов и ее типоморфном значении.— Геол. рудн. месторождений, 1969, т. 11, № 2, с. 3—16.

- Протодяконова З. М., Тимофеева Т. С., Федорчук В. П.** О некоторых модификациях сульфида ртути в ртутно-сурьмяных месторождениях Средней Азии. — Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1971, ч. 100, вып. 6, с. 731—738.
- Птицын А. Б.** Экспериментальное изучение системы $Zn-Fn-S$ в гидротермальных условиях. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. VII. Новосибирск: Наука, 1972, с. 5—13.
- Радкевич Е. А.** Метаморфизм руд Синанчи. — Изв. АН СССР. Серия геол., 1948, № 3, с. 131—140.
- Радонова Т. Г., Атанасов А.** Вюртцит от полиметалльного находиче Маджарово (Источни Родоши). — Изв. геол. ин-та Бълг. АН, 1962, кн. 10, с. 49—56.
- Рамдор П.** Рудные минералы и их сростания. М.: ИЛ, 1962. 1132 с.
- Ройтбурд А. Л.** Особенности развития фазовых превращений в кристаллах. — В кн.: Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975, с. 345—369.
- Ройтбурд А. Л.** Мартенситные превращения и классическая теория фазовых превращений. — В кн.: Мартенситные превращения. Доклады Международной конференции ISOMAT—77. Киев: Наукова думка, 1978, с. 15—17.
- Рот В. Л.** Кристаллография. — В кн.: Физика и химия соединений АШВУ. М.: Мир, 1970, с. 97—134.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов.** Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. 399 с.
- Рыскин А. И.** О структуре кристаллов ZnS , выращенных из расплава под давлением. — Физ. тв. тела, 1970, т. 12, вып. 8, с. 2461—2462.
- Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф.** Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 389 с.
- Самойлович Л. А.** Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. Справочное пособие. М.: Изд. ВНИИСИМС, 1969. 46 с.
- Самойлович Л. А., Бабанский А. Д.** Кристаллизация сернистого кадмия в гидротермальных растворах. — В кн.: Синтез минералов и методы их исследования. М.: Недра, 1976, с. 44—52.
- Сауков А. А.** Геохимия. М.: Наука, 1966. 487 с.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А.** Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972. 336 с.
- Смирнова Н. Л., Белов Н. В.** Изоморфизм и близкие представления в свете кристаллохимии. — Геохимия, 1969, № 11, с. 1291—1301.
- Соболев Б. П., Демьянец Л. Н., Диков Ю. П., Илюхин В. В., Белов Н. В.** Изоморфные замещения в среднетемпературной области 300—500° «тугоплавких» систем. — Геохимия, 1966, № 6, с. 634—649.
- Сорокин В. И., Безмен Н. И.** Сульфиды системы $Zn-Fe-S$ в равновесии с растворами хлоридов при 600°C и 1000 кг/см². — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. 3. М.: Наука, 1973, с. 36—42.
- Сорокин В. И., Осадчий Е. Г.** Взаимоотношения сфалерит — вюртцит в системе $Zn-Sn-S-HCl-H_2O$ при температуре 300°C и давлении 1000 атм. — Минер. сб. Львовского ун-та, 1976, т. 30, № 1, с. 28—33.
- Сорокин В. И., Чичагов А. В.** Сульфиды системы $Zn-Fe-S$ в равновесии с водным раствором NH_4Cl при 400°C и 1000 кг/см². — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. 4. М.: Наука, 1974, с. 176 — 185.
- Спызулеску — Карнару И.** Изменение кристаллической структуры тонких пленок бинарных полупроводниковых соединений при отклонении их состава от стехиометрического. — В кн.: VII Международный конгресс и симпозиум по росту кристаллов. Тезисы докладов. М.: Наука, 1966, с. 259.
- Суслина Л. Г., Кошкин С. Г., Федоров Д. Л.** Изучение спектроскопическими методами стабилизации структуры сфалерита монокристал-

- лов ZnS : Cu.— В кн.: Сборник научных трудов ВНИИ люминофоров. Вып. 11. Ставрополь, 1974, с. 64—68.
- Сыркин Я. К., Дяткина М. Е.** Химическая связь и строение молекул. М.—Л.: Госхимиздат, 1946. 588 с.
- Сысоев Л. А., Атрощенко Л. В.** Влияние кристаллогеометрических параметров на устойчивость сфалеритных и вюрцитных структур.— Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 5, с. 1026—1028.
- Сысоев Л. А., Кошкин В. М.** К вопросу о кристаллической структуре фаз типа $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$.— В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 2. Харьков, 1970, с. 57—59.
- Сысоев Л. А., Обухова Н. Ф.** Оптические свойства монокристаллов ZnS—MgS.— В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 1(10). Харьков, 1974, с. 20—24.
- Тausон В. Л.** О рентгенографическом определении степени гексагональности сульфида цинка.— В кн.: Ежегодник — 1972. СибГЕОХИ, Иркутск, 1973, с. 433—437.
- Тausон В. Л.** Исследование формирования и политипии фаз в системе Zn—S.— Геохимия, 1976, № 7, с. 1055—1062.
- Тausон В. Л., Абрамович М. Г.** Исследование системы ZnS—HgS гидротермальным методом.— Геохимия, 1980, № 6, с. 808—820.
- Тausон В. Л., Абрамович М. Г.** Полиморфизм сульфидов и фазовый размерный эффект.— В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по экспериментальному исследованию эндогенного рудообразования. Черногоровка: изд. ИХФ АН СССР, 1981, с. 83—84.
- Тausон В. Л., Чернышев Л. В.** Исследование сфалерит-вюрцитового превращения.— В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975, с. 215—219.
- Тausон В. Л., Чернышев Л. В.** Исследование фазовых отношений и структурных особенностей смешанных кристаллов в системе ZnS—CdS. Геохимия, 1977, № 9, с. 1299—1311.
- Тausон В. Л., Чернышев Л. В.** Сфалерит-вюрцитовый переход в изоморфных смесях системы ZnS—MnS—CdS—FeS.— Геохимия, 1978, № 9, с. 1322—1331.
- Тausон В. Л., Чернышев Л. В., Макеев А. Б.** Фазовые отношения и структурные особенности смешанных кристаллов в системе ZnS—MnS.— Геохимия, 1977, № 5, с. 679—692.
- Томашик В. Н., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б.** Исследование тройной взаимной системы $CdTe + ZnS \rightleftharpoons CdS + ZnTe$.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, № 8, с. 1434—1436.
- Тулмин П., Бартон П. Б.** Термодинамическое исследование пирита и шпротина.— В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968, с. 182—237.
- Удодов Ю. Н.** Фазовые отношения сульфидов железа в гидротермальных условиях при 400° и 1000 атм.— Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 3, с. 689—692.
- Уманский М. М.** Аппаратура рентгеноструктурных исследований. М.: Физматгиз, 1960. 348 с.
- Урусов В. С.** Зависимость стабилизации октаэдрической координации металла от типа соединения и характера химической связи.— ЖФХ, 1972, т. 46, № 6, с. 1395—1399.
- Урусов В. С.** Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
- Урусов В. С.** Теория изоморфной смесиности. М.: Наука, 1977. 251 с.
- Урусов В. С.** Пределы изоморфных замещений и термобарометрия.— Геохимия, 1978, № 4, с. 531—545.
- Урусов В. С.** Фазовое соответствие в сульфидных минеральных системах (теория, учитывающая неидеальность твердых растворов).— Геохимия, 1979, № 11, с. 1616—1629.
- Урусов В. С., Кравчук И. Ф.** Энергетический анализ и расчеты коэффициентов распределения изовалентных изоморфных примесей при кристаллизации расплавов.— Геохимия, 1976, № 8, с. 1204—1224.

- Физико-химические свойства полупроводниковых веществ.** Справочник. М.: Наука, 1979. 339с.
- Фялатов С. К., Франк-Каменецкий В. А.** Погрешности определения параметров ячейки низкосимметричных кристаллов по дебаеграмме.— Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 6, с. 978—985.
- Финкель В. А.** Высокотемпературная рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1968. 204 с.
- Франк-Каменецкий В. А.** Природа структурных примесей и включений в минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. 239 с.
- Хартман Х.** Рост кристаллов полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$; сульфида, селенида и теллурида цинка.— В кн.: Рост кристаллов. Т. 7. Ч. 1. М.: Наука, 1967, с. 252—257.
- Ходаковский И. Л., Попова М. Я., Озерова Н. А.** О роли сульфидных комплексов в переносе ртути гидротермальными растворами.— Геохимия, 1975, № 3, с. 360—370.
- Церквадзе З. Я.** Условия формирования и геохимические поисковые признаки ртутных, мышьяковых и сурьмяных месторождений. М., Недра, 1972. 255 с.
- Челищев Н. Ф.** Об ионообменных свойствах сфалерита и некоторых других сульфидов.— Докл. АН СССР, 1970, т. 192, № 5, с. 1127—1130.
- Челищев Н. Ф.** Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 203 с.
- Чернышев Л. В., Анфилогов В. Н., Пастушкова Т. М., Сутурин Т. А.** Экспериментальное исследование системы Fe—Zn—S в гидротермальных условиях.— Геол. рудн. месторождений, 1968, т. 10, № 3, с. 50—65.
- Чернышев Л. В., Афонина Г. Г., Берестенников Н. И.** Параметр кристаллической решетки железосодержащих сфалеритов, синтезированных в гидротермальных условиях.— Геол. рудн. месторождений, 1969, т. 9, № 6, с. 85—89.
- Чернышев Л. В., Пастушкова Т. М.** Распределение цинка, железа и марганца между вольфрамитом и сфалеритом.— Геохимия, № 5, 1977, с. 669—678.
- Чухланцев В. Г.** Развитие представлений о кристаллизации, процессах фазопроявления полиморфных форм и природе полиморфизма.— В кн.: Химия твердого тела. Вып. 2. Свердловск: Изд-во УПИ, 1978, с. 58—70.
- Шалимова К. В., Андрушко А. Ф., Дмитриев В. А., Павлов Л. П.** Кристаллическая структура пленок CdS, осажденных на стекле и металлизированной подложке и подвергнутых термообработке.— Кристаллография, 1964, т. 9, вып. 3, с. 418—419.
- Шалимова К. В., Морозова Н. К.** Влияние избыточного цинка на кристаллическую структуру ZnS.— Кристаллография, 1964а, т. 9, вып. 4, с. 559—560.
- Шалимова К. В., Морозова Н. К.** К вопросу о природе поглощения сульфида цинка.— Изв. вузов. Физика, 1964б, № 2, с. 98—104.
- Шалимова К. В., Морозова Н. К.** Температурная зависимость спектров поглощения поликристаллических пленок сульфида цинка.— Изв. вузов. Физика, 1964в, № 2, с. 104—109.
- Шалимова К. В., Морозова Н. К., Солдатов В. С.** Кристаллическая структура пленок сульфида цинка. Кристаллография, 1963, т. 8, вып. 3, с. 461—462.
- Шалимова К. В., Морозова Н. К., Королев О. И., Веселкова М. М.** Краевое свечение порошков сульфида цинка различных модификаций, термообработанных в парах цинка и вакууме.— В кн.: Спектроскопия твердого тела. Вып. 4. Л.: Наука, 1969, с. 202—208.
- Шека И. А., Кислинская Г. Е., Ивженко В. П., Антишко А. Н.** Совместное осаждение сульфидов ртути и кадмия.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т. 11, № 8, с. 1353—1357.
- Шефталъ Н. Н.** К вопросу о реальном кристаллообразовании.— В кн.: Рост кристаллов, М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 5—31.

- Шехтман В. Ш., Шмытько И. М., Аристов В. В., Абдикамалов Б. А. Структурные изменения при одноосном сжатии полисинтетических кристаллов сфалерита ZnS .— Физ. тв. тела, 1976а, т. 18, вып. 5, с. 1358—1362.
- Шехтман В. Ш., Абдикамалов Б. А., Дегтярева В. Ф. Структурные изменения в кристаллах ZnS и металлического тербия при воздействии механических напряжений и высоких давлений.— В кн.: XI Всес. сов. по примен. рентген. лучей для исслед. материалов. Тезисы докладов. М.: Наука, 1976б, с. 102—103.
- Штернберг А. А. Поверхностные структуры и кристаллогенезис.— В кн.: Кристаллография и кристаллохимия, № 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974, с. 163—173.
- Штернберг А. А. Температурное сближение атомов и политипизм.— В кн.: Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977, с. 212—221.
- Юшкин Н. П., Еремин Н. И., Хорошилова Л. А. Новая марганцовистая разновидность сфалерита.— Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 5, с. 1138—1141.
- Ягодзинский Х. Переход от кубического SiC к гексагональному как реакция в твердом состоянии.— Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 6, с. 1235—1246.
- Akizuki M. Fibrous sphalerite from Hosokura Mine, Japan.— Sci. Repts Tohoku Univ., 1969, ser. 3, vol. 10, N 3, p. 359—367.
- Akizuki M. Slip structure of heated sphalerite.— Amer. Miner., 1970, vol. 55, N 7—8, p. 1302—1311.
- Ahlburg H., Caines R. Cubic cadmium sulfide.— J. Phys. Chem. 1962, vol. 66, N 1, p. 185—186.
- Alexander R., Kalman Z. H., Mardix S., Steinberger I. T. The mechanism of polytype formation in vapour-phase grown ZnS crystals.— Phil. Mag., 1970, vol. 21, N174, p. 1237—1246.
- Allen E. T., Crenshaw J. R. The sulphides of zinc, cadmium and mercury: their crystalline forms and genetic conditions.— Amer. Journ. Sci., 1912, ser. 4, vol. 34, N 2, p. 341—396.
- Allen E. T., Crenshaw J. R., Merwin H. E. Effect of temperature and acidity in the formation of marcasite (FeS_2) and wurtzite (ZnS). A contribution to the genesis of unstable forms.— Amer. Journ. Sci., 1914, ser. 4, vol. 38, N 2, p. 393—431.
- Aven M., Parodi J. A. Study of the crystalline transformations in $ZnS : Cu$, $ZnS : Ag$ and $ZnS : Cu, Al$.— J. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 13, N 1/2, p. 56—64.
- Baars J., Brandt G. Structural phase transitions in ZnS .— J. Phys. Chem. Solids, 1973, vol. 34, N 5, p. 905—909.
- Bailey S. W. Report of I. M. A.— I. U. Cr. Joint Committee on Nomenclature.— Amer. Miner., 1977, vol. 62, N 5—6, p. 411—415.
- Ballentyne D. W. G., Ray B. Electroluminescence and crystal structure in the alloys system $ZnS-CdS$.— Physica, 1961, vol. 27, N 4, p. 337—341.
- Bansagi T., Secco E. A., Srivastava O. K., Martin R. R. Kinetics of hexagonal-cubic phase transformation of zinc sulfide in vacuo, in zinc vapour, and in sulfur vapour.— Canad. Journ. Chem., 1968, vol. 46, N 18, p. 2881—2886.
- Baron G., Debyser J. Sur la presence dans des vases organiques de la mer Baltique du sulfur manganese β hexagonal.— Acad. des Sciences Paris Compt. rend., 1957, t. 245, sept. 30, p. 1148—1150.
- Barton P. B., Toulmin III P. Phase relations involving sphalerite in the $Fe-Zn-S$ system.— Econ. Geol., 1966, vol. 61, N 5, p. 815—849.
- Bethke P. M., Barton P. B., Jr. Sub-solidus relations in the system $PbS-CdS$.— Amer. Miner., 1971a, vol. 56, N 11—12, p. 2034—2039.
- Bethke P. M., Barton P. B., Jr. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals.— Econ. Geol., 1971b, vol. 66, N 1, p. 140—163.

- Brown R. A.** Particle size and morphology of zinc sulfide. I. Influence of precipitating conditions.— *Electrochem. Technol.*, 1968, vol. 6, N 7—8, p. 246—251.
- Buck D. C., Strock L. W.** Trimorphism in zinc sulfide.— *Amer. Miner.*, 1955, vol. 40, N 3—4, p. 192—200.
- Buerger M. J.** Polymorphism and phase transformations.— *Forsch. Miner.*, 1961, vol. 39, N 1, p. 9—24.
- Castiglione P. C., Vagliasindi G.** Studio dei sistemi ZnS—CdSe, ZnS—CdS, CdS—CdSe.— *Period. et Miner.*, Ital., 1967, vol. 36, p. 391—398.
- Caveney R. J.** Chemical bonding and structure of the semiconductor compounds.— *Phil. Mag.*, 1968, vol. 17, N 149, p. 943—949.
- Černý P., Harris D. C.** The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XI. Native elements, alloys, sulfides and sulfosalts.— *Canad. Mineralogist*, 1978, vol. 16, N 4, p. 625—640.
- Charbonnier M., Murat M.** Sur la détermination des diagrammes de phases a température ambiante des sulfures mixtes appartenant aux systèmes Zn—Cd—S, Zn—Hg—S, Cd—Hg—S.— *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1974, t. 278, ser. C, N 4, p. 259—261.
- Chen T. T., Dutrizac J. E.** Lautite and cadmium-rich sphalerite from the Ross mine, Hislop Township, Ontario.— *Canad. Mineralogist*, 1978, vol. 16, N 4, p. 665—669.
- Cherin P., Lind E. L., Davis E. A.** A preparation and crystallography of cadmium zinc sulfide solid solutions.— *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, N 2, p. 233—236.
- Chopra K. L.** Structural defects in thin films. A review.— *J. Sci. Ind. Res.*, 1973, vol. 32, N 10, p. 497—510.
- Clark A. H., Sillitoe R. H.** Hawleyite from Mina Coquimbana (Cerro Blanco) Atacama Province, Chile.— *Neues Jb. Miner. Mh.*, 1971, N 5, S. 205—210.
- Cook W. R., Jr.** The CdS—MnS and CdSe—MnSe phase diagrams.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1968, vol. 51, N 9, p. 518—520.
- Corey A. S.** Note on sphalerite and wurtzite.— *Amer. Miner.*, 1953, vol. 38, N 1—2, p. 141—143.
- Corliss L., Elliott N., Hastings J.** Magnetic structures of the polymorphic forms of manganous sulphide.— *Phys. Rev.*, 1956, vol. 104, N 4, p. 924—928.
- D'Aragona F. S., Delavignette P., Amelinckx S.** Direct evidence for the mechanism of the phase transition wurtzite — sphalerite.— *Phys. Stat. Sol.*, 1966, vol. 14, N 2, p. K115—K118.
- Däweritz L.** Relative stability of zinc — blende and wurtzite structure in $A^{II}B^{VI}$ compounds.— *Krist. und Techn.*, 1971, Bd 6, N 1, S. 101—107.
- Däweritz L.** Stoichiometry and phase composition of vacuum deposited films of $A^{II}B^{VI}$ compounds.— *J. Crystal Growth*, 1974, vol. 23, N 4, p. 307—312.
- Dickson F. W.** Solubility of cinnabar in Na_2S solutions at 50—250°C and 1—8000 bars with geologic applications.— *Econ. Geol.*, 1964, vol. 59, N 4, p. 625—635.
- Dickson F. W., Tunell G.** The stability relations of cinnabar and metacinnabar.— *Amer. Miner.*, 1959, vol. 44, N 5—6, p. 471—487.
- Djurle S.** An X-ray study on the system Cu—S.— *Acta Chem. Scand.*, 1958, vol. 12, N 7, p. 1415—1426.
- Dreyer R. M.** The geochemistry of quicksilver mineralization.— *Econ. Geol.*, 1940, vol. 35, N 1, p. 17—48.
- Ebina A., Takahashi T.** Crystal structure and stacking disorder of ZnS single crystals grown from the melt.— *J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 38, N 8, p. 3079—3086.
- El Goresy A.** Quantitative electron microprobe analyses of coexisting sphalerite, daubreelite and troilite in the Odessa iron meteorite and their genetic implications.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, vol. 31, N 10, p. 1667—1676.

- Fleet M. E.** Stacking disorder in natural 2H wurtzite.— *J. Appl. Crystallography*, 1976, vol. 9, N 3, p. 190—192.
- Fleet M. E.** Structural transformations in natural ZnS — *Amer. Miner.*, 1977a, vol. 62, N 5—6, p. 540—546.
- Fleet M. E.** The birefringence — structural state relation in natural zinc sulphides and its application to a schalenblende from Pribram.— *Canad. Mineralogist*, 1977b, vol. 15, N 3, p. 303—308.
- Fron del C.** A precision X-ray powder camera.— *Amer. Miner.*, 1955, vol. 40, N 9—10, p. 876—884.
- Gendzwill R. G.** Crystal structure of synthesized zinc sulfides.— *Compass Sigma Gamma Epsilon*, 1969, vol. 46, N 2, p. 118—121.
- Goldschmidt V. M.** Geochemical Verteilungsgesetze der Elemente. VIII. Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen.— *Skrifter Norsk. Viden-Akad. Oslo. I Mat. Natur Klasse*, 1927, N 8, S. 3—127.
- Hamilton D. R.** The synthesis of single crystals of the sulphides of zinc, cadmium and mercury and of mercuric selenide by vapour phase methods.— *British J. Appl. Phys.*, 1958, vol. 9, N 3, p. 103—105.
- Hartmann H.** Über das Wachstum und die Polytypieerscheinungen von synthetischen Zinksulfidkristallen.— *Phys. Stat. Solidi*, 1962, vol. 2, N 2, p. 585—597.
- Hartmann H.** Über die polymorphe unterschiedlich präparierter Cadmiumsulfide.— *Krist. und Techn.*, 1966, Bd 1, N 2, S. 287—280.
- Hartmann H.** Vapour phase epitaxy of II—VI compounds: a review.— *J. Crystal Growth*, 1975, vol. 31, p. 323—332.
- Heckingbottom R.** Consideration of the criteria for ordered growth.— *J. Crystal Growth*, 1975, vol. 28, N 2, p. 271—272.
- Hidaka T.** Szigeti effective charge of the tetrahedral crystals.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1974, vol. 36, N 3, p. 800—807.
- Hill V. G.** Phase transformations in zinc sulphide.— *Canad. Mineralogist*, 1958, vol. 6, N 2, p. 234—259.
- Hornbogen E.** Der Beginn der Phasenbildung in realen Festkörpern.— *Fortschr. Miner.*, 1973, vol. 50, N 2, p. 270—311.
- Hübner K.** Bestimmung der relativen Stabilität der Zinkblende- und Wurtzitstruktur mit Hilfe des piezoelektrischen Effekts.— *Krist. und Techn.*, 1973, Bd 8, N 7, S. 847—851.
- Huckle W. G., Swigert G. E., Wiberley S. E.** Cadmium pigments. Structure and composition.— *Induct. Engin. Chem. Product Res. Devel.*, 1966, vol. 5, N 4, p. 362—366.
- Hurlbut C. S.** The wurtzite-greenockite series.— *Amer. Miner.*, 1957, vol. 42, N 3—4, p. 184—190.
- Jagodzinski H.** Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. III. Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen.— *Acta Crystallogr.*, 1949, vol. 2, N 3, p. 298—304.
- Jagodzinski H.** Fehlorderungserscheinungen und ihr Zusammenhang mit der Polytypie des SiC.— *Neues Jb. Miner. Mh.*, 1954, N 3, S. 49—65.
- Juza R., Rabenau A., Pasher G.** Über feste Lösungen in den Systemen ZnS/MnS, ZnSe/MnSe und ZnTe/MnTe.— *Zeit. anorg. allgem. Chem.*, 1956, Bd 285, N 1—2, S. 61—69.
- Kane W. M., Spratt J. P., Hershinger L. W., Khan I. H.** Structural and optical properties of thin films of $Zn_xCd_{1-x}S$.— *J. Electrochem. Soc.*, 1966, vol. 113, N 2, p. 136—138.
- Keffer F., Portis A. M.** Study of the wurtzite-type binary compounds. II. Macroscopic theory of the distortion and polarization.— *J. Chem. Phys.*, 1957, vol. 27, N 3, p. 675—682.
- Kelley K. K., King E. G.** Contributions to the data on theoretical metallurgy. XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds.— *U. S. Bur. Mines Bull.*, 1961, vol. 592, p. 1—149.

- Kelly W. C., Turneure F. S. Mineralogy, paragenesis and geothermometry of the tin and tungsten deposits of the Eastern Andes, Bolivia.— *Econ. Geol.*, 1970, vol. 65, N 6, p. 609—680.
- Kendall E. J. M. Structural peculiarities of zinc sulphide, cadmium telluride and gallium phosphide.— *Phys. Letters*, 1964, vol. 8, N 4, p. 237—238.
- Kiflawi I., Mardix S., Steinberger I. T. The family 24 L of ZnS polytypes.— *Acta Crystallogr.*, 1971, vol. B27, N 2, p. 378—381.
- Kiflawi I., Kalman Z. H., Sonnenblick Y. Direct observation of polytype transformations in a vapour — phase grown ZnS crystal.— *J. Crystal Growth*, 1976, vol. 34, N 1, p. 145—148.
- Kiyosu Yasuhiro, Nakai Nobuyuki. Hydrothermal syntheses of sphalerite and wurtzite.— *J. Japan Assoc. Miner., Petrol., Econ. Geol.*, 1971, vol. 66, N 6, p. 228—236.
- Klemm D. D. Über die Mishkristallreihe Zinkblende-Stilleit.— *Neues Jb. Mineral. Mh.*, 1961, N 11—12, S. 253—257.
- Knippenberg W. F. Growth phenomena in silicon carbide.— *Philips Research Rep.*, 1963, vol. 18, N 3, p. 161—274.
- Kowalczyk S. P., Ley L., McFeely F. R., Shirley D. A. An ionicity scale based on X-ray photoemission valenceband spectra of $A^N B^{8-N}$ and $A^N B^{10-N}$ type crystals.— *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 61, N 7 p. 2850—2859.
- Kozielski M. J. Polytype single crystals of $Zn_{1-x}Cd_xS$ and $ZnS_{1-x}Se_x$ solid solutions grown from the melt under high argon pressure by Bridgman's method.— *J. Crystal Growth*, 1975, vol. 30, N 1, p. 86—92.
- Kremheller A., Levine A. K., Gashurov G. Hydrothermal preparation of two-component solid solutions from II—VI compounds.— *J. Electrochem. Soc.*, 1960, vol. 107, N 1, p. 12—15.
- Kröger F. A. Formation of solid solutions in the system zincsulfide — manganese sulfide.— *Zeit. Krist.*, 1939, Bd 100, N 6, S. 543—545.
- Kröger F. A. Note on the wurtzite-sphalerite transition in ZnS.— *Zeit. Krist.*, 1940a, Bd 102, N 2, S. 136—137.
- Kröger F. A. Solid solutions in the ternary system ZnS—CdS—MnS.— *Zeit. Krist.*, 1940b, Bd 102, N 2, S. 132—135.
- Kühn P. Die Polytypie des Zinksulfides am Beispiele der Zinkerze von Horny Benesov.— *Sb. věd. pr. VŠB Ostrava R. horn.*— *geol.*, 1969, Bd 15, N 2, S. 67—80.
- Kühn P., Sevcikova J. Sflerit-wurtzitové polytypy v Hor. Benesove a jejich význam pro určení podmínek geneze ložiska.— *Časopis Slezského Muzea*, 1973, ser A, vol. 22, N 2, p. 129—137.
- Kullerud G. The FeS—ZnS system, a geological thermometer.— *Norsk geol. tidsskr.*, 1953, vol. 32, N 1, p. 61—147.
- Kullerud G. The mercury-sulfur system.— In: *Carnegie Institution Year Book* 64. Washington, D. C., 1965, p. 193—195.
- Kvaček M., Novak F. Manganem a železem bohaté sfalerity z ložiska Rožna na západní Moravě.— *Časopis mineral. geol.*, 1974, vol. 19, N 2, p. 175—180.
- Laiho R., Ots A. On the magneto-optical properties of additively coloured ZnS single crystals.— *Phys. stat. Solidi (b)*, 1975, vol. 71, N 2, p. K135—K137.
- Laudise R. A., Kolb E. D., DeNeufville J. P. Hydrothermal solubility and growth of sphalerite.— *Amer. Miner.*, 1965, vol. 50, N 3—4, p. 382—391.
- Lendvay E. The growth of structurally pure cubic and hexagonal ZnS single crystals.— *J. Crystal Growth*, 1971, vol. 10, N 1, p. 77—84.
- Leonard B. F., Desborough G. A., Mead C. W. Polhemusite, a new Hg—Zn sulfide from Idaho.— *Amer. Miner.*, 1978, vol. 63, N 11—12, p. 1153—1161.

- Lukaszewicz T., Kalicinska-Karut J. The luminescent and structural properties of (Zn, Cd)S—Cu, Cl phosphors.— *Acta Phys. Polonica*, 1974, vol. A45, N 5, p. 721—729.
- Majumdar A. J., Roy R. P-T dependence of the sphalerite — wurtzite inversion in ZnS.— *Amer. Miner.*, 1965, vol. 50, N 7—8, p. 1121—1125.
- Mardix S., Kalman Z. H., Steinberger I. T. Periodic slip processes and the formation of polytypes in zinc sulphide crystals.— *Acta Crystallogr.*, 1968, vol. A24, N 4, p. 464—469.
- Maurel C. Stabilité de la blende dans le système Zn—Cd—S.— *Bull. miner.*, 1978, vol. 101, N 4, p. 406—411.
- Miller R. O., Dacheil F., Roy R. High — pressure phase — equilibrium studies of CdS and MnS by static and dynamic methods.— *J. Appl. Phys.*, 1966, vol. 37, N 13, p. 4913—4918.
- Mills K. C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. Butterworths a. Co., Ltd, London, 1974. 854 p.
- Moltzau R., Koltzoff I. M. Mixed crystal formation of zinc sulphide post-precipitated with mercuric sulfide, the aging of mercuric sulfide and of zinc sulfide.— *J. Phys. Chem.*, 1936, vol. 40, p. 637—643.
- Müller H. Die eindimensionale Umwandlung Zinkblende — Wurtzit und die dabei auf tretenden Anomalien.— *Neues Jb. Miner. Abh.*, 1952, Bd 84, N 1, S. 43—76.
- Neuhaus A., Steffen R. Über das Zustands und Mischbarkeitverhalten des Systems ZnS—MnS im Druckbereich bis 140 kbar.— *Zeit. Phys. Chem.*, 1970, Bd 73, N 4—6, S. 188—214.
- Newberry R. J. J. Polytypism in molybdenite (I): a nonequilibrium impurity — induced phenomenon.— *Amer. Miner.*, 1979, vol. 64, N 7-8, p. 758—767.
- Ohmiya T. Thermal expansion and the phase transformation in mercury sulphide.— *J. Appl. Crystallography*, 1974, vol. 7, N 3, p. 396—397.
- Pandey D., Lele S., Krishna P. Mechanism of the 2H → 6H solid state transformation in SiC — *J. Crystal Growth*, 1977, vol. 42, p. 644—650.
- Paterson M. S. X-ray diffraction by facecentered cubic crystals with deformation faults.— *J. Appl. Phys.*, 1952, vol. 23, N 8, p. 805—814.
- PDF (Powder Diffraction File).— *Amer. Soc. Test. Mat.*, N 6—0518; N 5—0664; N 6—0314; N 6—0261, Philadelphia, 1960.
- Phillips J. C. Ionicity of the chemical bond in crystals.— *Rev. Modern Phys.*, 1970, vol. 42, N 3, p. 317—356.
- Piper W. W., Roth W. L. Perfect crystals of zinc sulfide.— *Phys. Rev.*, 1953, vol. 92, N 2, p. 503.
- Potter R. W., Barnes H. L. Phase relations in the binary Hg—S.— *Amer. Miner.*, 1978, vol. 63, N 11—12, p. 1143—1152.
- Presland M. J., Marshall R., Franks J. The effects of quenching on the structural, photo and electroluminescent properties of ZnS : Cu phosphors.— *J. Electrochem. Soc.*, 1964, vol. 111, N 2, p. 168—172.
- Rai K. N., Krishna P. Distribution of stacking faults in zinc sulphide crystals grown from the vapour.— *J. Crystal Growth*, 1968, vol. 3, N 4, p. 741—746.
- Rai K. N., Krishna P. Periodic occurrence of stacking faults and polytypism in certain close — packed crystal structures.— *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, 1969, vol. 7, N 5, p. 333—335.
- Rai K. N., Srivastava O. N. Electron microscopic study of ZnS, CdS and HgS crystal in relation to their polytypic growth.— *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, 1972, vol. 10, N 2, p. 108—110.
- Rai K. N., Srivastava O. N., Krishna P. Direct observation of recrystallization and structural transformations in ZnS films under an electron microscope.— *Phil. Mag.*, 1970, vol. 21, N 174, p. 1247—1253.
- Rau H. Nonstoichiometry of ZnSe and CdSe.— *J. Phys. Chem. Solid.*, 1978a, vol. 39, N 8, p. 879—882.

- Rau H.** Defect energetics and range of homogeneity of α -MnS.— *J. Phys. Chem. Solid.*, 1978b, vol. 39, N 4, p. 339—344.
- Rau H., Rabenau A.** Crystal synthesis and growth in strong acid solutions under hydrothermal conditions.— *Solid State Commun.*, 1967, vol. 5, p. 331—332.
- Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher R.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15°K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. Washington: U. S. Government Printing Office, 1978. 456 p.
- Robie R. A., Waldbaum D. R.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15°K (25,0°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures.— *U. S. Geol. Survey Bulletin* 1259, Washington: U. S., 1968. 256 p.
- Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I.** Selected values of chemical thermodynamic properties.— *Circ. Nat. Bur. St.*, 1952, Washington, N 500, p. 1268.
- Samelson H., Brophy V. A.** The synthesis and crystallography of structurally pure cubic and hexagonal single crystals of ZnS.— *J. Electrochem. Soc.*, 1961, vol. 108, N 2, p. 150—154.
- Schnaase H.** Kristallstruktur der Manganosulfide und ihrer Mischkristalle mit Zinksulfid und Cadmiumsulfid.— *Zeit. Phys. Chem.*, 1933, Bd 20, N 1, S. 89—117.
- Schwartz A., Tauber A., Shappirio J. R.** The growth of γ -MnS crystals in sodium silicate gels.— *Mat. Res. Bull.*, 1967, vol. 2, N 3, p. 375—380.
- Scott S. D.** Stoichiometry and phase changes in zinc sulfide. Thesis. Pennsylvania State Univ., 1968. 155 p.
- Scott S. D.** Stoichiometry of sulfides.— In: *Sulfide Mineralogy*. Vol. 1, Ch 5. Blacksburg: Southern Printing Company, 1974, p. 99—110.
- Scott S. D., Barnes H. L.** Sphalerite geothermometry and geobarometry.— *Econ. Geol.*, 1971, vol. 66, N 4, p. 653—659.
- Scott S. D., Barnes H. L.** Sphalerite — wurtzite equilibria and stoichiometry.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1972, vol. 36, N 11, p. 1275—1295.
- Shachar G., Mardix S., Steinberger I. T.** Systematic introduction of stacking faults into hexagonal ZnS crystals and the corresponding changes in photovoltaic effect.— *J. Appl. Phys.*, 1968, vol. 39, N 5, p. 2485—2486.
- Short M. A., Steward E. G.** X-ray powder diffraction data for hexagonal zinc sulphide.— *Acta Crystallogr.*, 1955, vol. 8, N 11, p. 733—734.
- Short M. A., Steward E. G.** The effect of grinding on the structure and luminescence of zinc and zinc — cadmium sulphides.— *Zeit. Phys. Chem.*, 1957, Bd 13, N 5/6, S. 298—315.
- Shroll E.** Über Unterschiede im Spurengehalt bei Wurtziten, Schalenblenden und Zinkblenden.— *Sitzungsberichte*, 1953, A. 1, Bd 162, N 5, S. 305—322.
- Sirota N. N., Sapelkina V. P.** Investigation of the kinetics of the inversion of modifications sphalerite-wurtzite in zinc sulphide.— *Krist. und Techn.*, 1971, Bd 6, N 3, S. 381—386.
- Skinner B. J.** Effect of manganese on the sphalerite geothermometer.— *Bul. Geol. Soc. America*, 1959, vol. 70, N 12, pt. 2, p. 1676.
- Skinner B. J.** Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites.— *Amer. Miner.*, 1961, vol. 46, N 11—12, p. 1399—1411.
- Skinner B. J.** Thermal expansion of ten minerals.— *Geol. Surv. Profess. Paper*, 1962, N 450—D, p. 109—112.
- Skinner B. J., Barton P. B., Jr.** The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite.— *Amer. Miner.*, 1960, vol. 45, N 5—6, p. 612—625.
- Skinner B. J., Bethke P. M.** Relationship between unit — cell edges and

- composition of synthetic wurtzites.— Amer. Miner., 1961, vol. 46, N 11—12, p. 1382—1398.
- Smith F. G.** Structure of zinc sulphide minerals.— Amer. Miner., 1955, vol. 40, N 7—8, p. 658—675.
- Smith F. G., Dasgupta S. K., Hill V. G.** Manganoo ferroan wurtzite from Llallagua, Bolivia (1).— Canad. Miner., 1957, vol. 6, N 1, p. 128—135.
- Spinulescu-Carnaru I.** The crystalline structure of ZnTe thin films.— Phys. Stat. Solidi, 1966, vol. 18, N 2, p. 769—778.
- Steinberger I. T., Bordas J.** Microscopic structure studies of ZnS crystals using synchrotron radiation.— Phil. Mag., 1977, vol. 35, N 5, p. 1257—1267.
- Stoiber R. E.** Minor elements in sphalerite.— Econ. Geol., 1940, vol. 35, N 4, p. 501—519.
- Strock L. W., Brophy V. A.** Synthetic zinc sulfide polytype crystals.— Amer. Miner., 1955, vol. 40, N 1—2, p. 94—106.
- Stuve J. M.** Low-temperature heat capacities of sphalerite and wurtzite.— Rept. Invest. Bur. Mines U. S. Dept. Inter., 1974, N 7940, p. 1—8.
- Terree P., Monier J.**—C. Obtention de cristaux de HgS cubique, leur stabilisation et leur transformation en cinabre.— C. R. Acad. Sc. Paris, 1964, t. 259, groupe 6, p. 3990—3992.
- Trigunayat C. C., Chadha G. K.** Progress in the study of polytypism in crystals. (1).— Phys. Stat. Solidi(a), 1971, vol. 4, N 2, p. 9—42.
- Udubasa G., Medesan A., Ottemann J.** Über Geochemie und Einfluss von Fe-Mn, Cd und Cu auf die Gitterkonstante natürlicher Zinkblenden.— Neues Jb. Miner. Abh., 1974, Bd 121, N 3, S. 229—251.
- Ulrich F., Zachariasen W.** Über die Kristallstruktur des α - und β -CdS, sowie des Wurtzite.— Zeit. Krist., 1925, Bd 62, N 3, S. 260—273.
- Vankar V. D., Das S. R., Nath P., Chopra K. L.** Structure of vacuum evaporated $Cd_xZn_{1-x}S$ thin films.— Phys., Stat. Solidi(a), 1978, vol. 45, N 2, p. 665—669.
- Van Wierengen J. S.** Influence du traitement mecaniques sur la resonance paramagnetique du manganese dans les poudres de sulfure de zinc.— Physica, 1953, D 19, N 5, p. 397—400.
- Wachtel A.** (Zn, Hg)S and (Zn, Cd, Hg)S electroluminescent phosphors.— J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, N 8, p. 682—688.
- Zemann J.** Der Verlauf der Madelung'schen Zahl für den Wurtzit — Typ bei Änderung des Achsenverhältnisses.— Tschermak's mineral. petrogr. Mitt., 1968, vol. 12, N 4, p. 439—442.
- Zielinski E.** Z badan nad strukturą krystaliczną siarczku kadmu.— Roczniki chem., 1953, vol. 27, N 2, p. 207—208.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Введение</i>		3
Глава I. <i>Структурные превращения в сульфиде цинка и влияющие на них факторы</i>		5
	Особенности структуры и состояния химической связи в кристаллах сульфида цинка	—
	Термодинамический аспект полиморфизма ZnS	7
	Структурный аспект полиморфизма ZnS	9
	Метастабильная кристаллизация	14
	Влияние элементов-примесей	17
Глава II. <i>Методика эксперимента</i>		22
	Гидротермальные методы	23
	Безводные методы	26
	Реагенты	27
	Методы анализа	29
Глава III. <i>Исследование формирования и полиморфизма фаз в системе Zn—S</i>		41
	Диаграмма $\lg f_{S_2} - 1/T$. Обзор	—
	Фазовые превращения в системах Zn—ZnS и S—ZnS	50
	Система Zn—ZnS—J ₂	58
	Система ZnS—NaOH—H ₂ O	60
Глава IV. <i>Фазовые отношения и структурные особенности смешанных кристаллов в сульфидных системах с ZnS</i>		64
	Природные твердые растворы системы ZnS—MnS—FeS—CdS—HgS	—
	Система ZnS—MnS	66
	Система ZnS—CdS	89
	Система ZnS—HgS	108
	Сфалерит-вюрцитовый переход в изоморфных смесях на основе ZnS системы ZnS—MnS—CdS—FeS—HgS	118
Глава V. <i>Обсуждение результатов</i>		126
	Сульфид цинка. Фазовые равновесия и фазовые переходы	—
	Интерпретация данных о кинетике и механизмах структурных превращений в ZnS	131
	Фазовые равновесия в исследованных системах	135
	Кристаллохимические аспекты диаграмм состояния	148
	Метастабильная кристаллизация	150
	Структурные особенности смешанных кристаллов	152
	Некоторые вопросы получения кристаллических материалов на основе ZnS	—
	Геохимические следствия	155
<i>Заключение</i>		170
<i>Литература</i>		174

Владимир Львович Таусон,

Леонид Владимирович Чернышев

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ И ГЕОХИМИИ
СУЛЬФИДА ЦИНКА**

Ответственный редактор
Александр Иванович Альмухамедов

Утверждено к печати Институтом геохимии
им. академика А. П. Виноградова СО АН СССР

Редактор издательства А. М. Самсоенко
Художественный редактор М. Ф. Глазырина
Художник Н. А. Савельева
Технический редактор Н. М. Бурлаченко
Корректор В. К. Чичельник

ИБ № 10912

Сдано в набор 06.11.80. Подписано к печати 09.11.81. МН-06604. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага типографская № 2, Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 12.
Усл. кр.-отт. 12,2. Уч.-изд. л. 15. Тираж 1000 экз. Заказ № 339. Цена 2 р. 30 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение, 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука», 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25,

Для получения книг почтой заказы направлять по адресу:

- 480091 **Алма-Ата**, ул. Фурманова, 91/97
370005 **Баку**, ул. Джапаридзе, 13
320005 **Днепропетровск**, проспект Гагарина, 24
734001 **Душанбе**, проспект Ленина, 95
375002 **Ереван**, ул. Туманяна, 31
664033 **Иркутск**, ул. Лермонтова, 289
252030 **Киев**, ул. Ленина, 42
252030 **Киев**, ул. Пирогова, 2
252142 **Киев**, проспект Вернадского, 79
252030 **Киев**, ул. Пирогова, 4
277012 **Кишинев**, проспект Ленина, 148
343900 **Краматорск**, Донецкой обл., ул. Марата, 1
660049 **Красноярск**, проспект Мира, 84
443002 **Куйбышев**, проспект Ленина, 2
191104 **Ленинград**, Д-120, Литейный проспект, 57
199164 **Ленинград**, Таможенный пер., 2
196034 **Ленинград**, В/О, 9 линия, 16
220012 **Минск**, Ленинский проспект, 72
103009 **Москва**, ул. Горького, 8
117312 **Москва**, ул. Вавилова, 55/7
630076 **Новосибирск**, Красный проспект, 51
630090 **Новосибирск**, Академгородок, Морской проспект, 22
142292 **Пуцдино** Московской обл., МР «В», 1
620151 **Свердловск**, ул. Мамина-Сибиряка, 137
700029 **Ташкент**, ул. Ленина, 73
700100 **Ташкент**, ул. Шота Руставели, 43
700187 **Ташкент**, ул. Дружбы народов, 6
634050 **Томск**, наб. реки Ушайки, 18
450059 **Уфа**, ул. Р. Зорге, 10
450025 **Уфа**, ул. Коммунистическая, 49

2 р. 30 к.

4002