

## ЯВЛЕНИЯ САМОРЕГУЛИРОВАНИЯ ИЗОМОРФНОГО СОСТАВА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

*Гликин А.Э.<sup>1</sup>, Барц Р.<sup>2</sup>, Вунсдрегт К.<sup>3</sup>, Гилле П.<sup>2</sup>, Крючкова Л.Ю.<sup>1</sup>,  
Шнайдер Ю.<sup>2</sup>, Штарк Р.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Россия; <sup>2</sup>Мюнхенский университет, Германия; <sup>3</sup>Утрехтский университет, Голландия

Отбор изоморфных компонентов растущей поверхностью монокристалла является саморегулируемым процессом и может состоять в статистическом формировании поверхностных ансамблей произвольного состава с последующим выживанием только тех, которые удовлетворяют физико-химическим условиям устойчивости. Действительно, с одной стороны, однозначная связь изоморфного состава кристалла с составом, температурой и переохлаждением раствора [1-3] свидетельствует о наличии обратных связей, обеспечивающих нужное соотношение компонентов. С другой стороны, наблюдения показывают, что при монокристалльном изоморфном замещении, которое является составной частью любого процесса образования смешанного кристалла, эволюция поверхности происходит именно по принципу выживания отдельных локальных конфигураций [3-5].

Обратимся к строению поверхности по данным атомно-силовой микроскопии *ex situ*. При замещении кристаллов  $(K,Rb)HC_8H_4O_4$  [5] и  $K(Cl,Br)$  размеры первичных ансамблей не превышают десятков или сотен нанометров (меньше или порядка размеров критического зародыша), а время их жизни ограничено долями секунды. Поверхности замещения весьма неоднородны, на них выявляются сосуществующие участки роста (протуберанцы) и растворения. Протуберанцы являются продолжениями растворяющихся ступеней, т.е. для их образования не требуется ни двумерных зародышей, ни дислокационных спиралей. Заметные швы между протуберанцами и базовыми ступенями, вероятно, связаны с эффектом гетерометрии, обусловленным разницей в составах ступени и протуберанца. Существенно, что часть протуберанцев прекрасно огранена (свидетельство роста), а часть имеет округлую форму (свидетельство растворения). При этом разный габитус ограненных протуберанцев на поверхности  $(K,Rb)HC_8H_4O_4$  позволяет видеть разницу в их химическом составе: удлинение габитуса соответствует увеличению содержания Rb. Отметим, что по микрозондовым определениям вариации состава на грани кристалла  $(Pb,Ba)(NO_3)_2$ , выросшего близко к равновесию, достигают 20-30 мас. %. У разных веществ морфология неоднородностей может кардинально различаться. Например, в отличие от  $(K,Rb)HC_8H_4O_4$ , у  $K(Cl,Br)$  участки роста представляют собой бесформенные плотные

скопления протуберанцев на сглаженной растворением поверхности. Таким образом, поверхность разделена на участки разного состава, характеризующиеся подвижным мозаичным распределением в соответствии с локальными условиями. Это обеспечивает временную устойчивость растущих конфигураций и, в целом, механизм регулирования состава кристалла при росте и метасоматическом замещении.

Саморегулируемый отбор компонентов осуществляется также в ансамбле индивидов при массовой кристаллизации. Осаждение проводилось при активном перемешивании в предварительно переохлажденных растворах  $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$  (соотношение компонентов 40/60 и 60/40 мас. %,  $\Delta T=10$  и  $20$  °C для обоих составов) и  $\text{K}(\text{Br}, \text{Cl})$  (10/90, 25/75, 40/60, 50/50, 60/40, 75/25 и 90/10 мас. %,  $\Delta T=10$  и  $20$  °C для всех составов, а также  $5$  °C для 40/60 мас. %). Пробы отбирались на начальной стадии процесса (15-30 с) когда изменение состава раствора можно считать незначительным. Рентгенографическое измерение параметров элементарной ячейки (СТОЕ-дифрактометр, Мо-излучение, режим пропускания в диапазоне  $2\theta=5-46^\circ$ , точность определения параметра в пределах  $0.0003-0.0004$  Е) показало, что средний состав проб определяется исключительно соотношением изоморфных компонентов в растворе; не зарегистрированы ни влияние переохлаждения в указанных диапазонах, ни влияние концентрации солевой массы. При этом оказывается различным состав разных размерных фракций (<10, 10-30, 30-50, 50-100 и >100 мкм): мелкие и крупные фракции у  $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$  обогащены менее растворимым Ва-компонентом по сравнению с составами средних фракций, а у  $\text{K}(\text{Br}, \text{Cl})$  они обогащены более растворимым КВг. Объемные соотношения фракций не подчиняются нормальному распределению и меняются с переохлаждением, причем в случае ряда  $\text{K}(\text{Br}, \text{Cl})$  проявлена бимодальность с отсутствием фракции 30-50 мкм.

Совпадение средних составов проб, осажденных при разных переохлаждениях из растворов с одинаковым солевым отношением, трудно считать случайным при наличии сложного распределения кристаллов по составам и размерам. С самого начала процесса система неоднородна минимум по 4 параметрам: составам и размерам зародышей с одной стороны и составам и размерам диффузионных полей вокруг них с другой стороны. Вполне возможно, что трехмерная суперпозиция соответствующих распределений, аналогичная двумерному случаю для поверхности кристалла, обеспечивает обратные связи, регулирующие средний химический и фракционный состав всего ансамбля. Однако механизм координации обменных процессов, приводящих к столь жесткому результату, остается неясным. В качестве альтернативы можно также предположить, что на начальной стадии процесса средние составы фаз подчиняются случайному распределению, не слишком сильно отклоняющемуся от равновесного. Такой результат вытекает из весьма

идеализированного физико-химического прогноза для случая бимодального распределения кристаллов по составу, когда каждая из мод отвечает гетерогенному метастабильному равновесию кристаллов с переохлажденным раствором [3].

Во всяком случае полученные данные показывают, что обсуждение формирования смешанно-кристаллической фазы следует проводить на основе анализа устойчивости поликомпонентных ансамблей критических и субкритических размеров. Традиционно обсуждаемый отбор кристаллической структурой отдельных примесных ионов [6, 7], по-видимому, не вносит решающего вклада в этот процесс.

В заключение отметим, что учения об изоморфизме и кристаллогенезе развиваются независимо с периода их становления в начале XIX в. Обнаружение специфики образования изоморфно-смешанных кристаллов [3, 4] выдвигает на передний план проблему закономерностей и механизмов отбора компонентов при росте кристалла как основу объединения названных областей кристаллографии.

Работа поддержана грантами РФФИ (04-05-64416) и DAAD (325-A/05/05316).

1. Жмурова З.И., Хаимов-Мальков В.Я. Распределение изоморфных примесей при кристаллизации из водных растворов // Кристаллография. 1970. Вып. 1. С. 142-148.

2. Крючкова Л.Ю., Гликин А.Э., Волошин А.Э., Ковалев С.И. Кинетико-морфологические явления роста и изоморфного замещения смешанных кристаллов в растворах (на примере ряда  $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) // Записки ВМО. 2002. № 3. С. 62-77.

3. Гликин А.Э. Полимнерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Журнал "Нева". 2004. 320 с.

4. Гликин А.Э., Синай М.Ю. Экспериментальное исследование образования монокристалльных псевдоморфоз // Записки ВМО. 1983. № 6. С. 742-748.

5. Woensdregt C.F., Glikin A.E. Ex situ scanning force microscopic observation of growth and dissolution phenomena on {010} surfaces of potassium hydrogen phthalate crystals (KAP) caused by isomorphic exchange reactions // J. Cryst. Growth. 2005. V. 283. № 3-4. P. 523-532.

6. Чернов А.А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука. 1980. С. 7-232.

7. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС. 1997. 500 с.