

ЗОНАЛЬНОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $K(Cl,Br)$ ИЗ РАСТВОРОВ С РАЗНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ИЗОМОРФНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Таратин Н.В., Крючкова Л.Ю., Плоткина Ю.В., Гликин А.Э.

Санкт-Петербургский государственный университет

Изучены морфология и составы кристаллов $K(Cl,Br)$ в окрестностях алиотропной точки фазового равновесия. Показано, что морфология, дефектность, зональность растущих кристаллов, а также валовые составы зон кристаллов различаются для растворов с разным соотношением изоморфных компонентов. Показано, что растущие из смешанных растворов кристаллы $K(Cl,Br)$ неоднородны по составу в объеме кристалла.

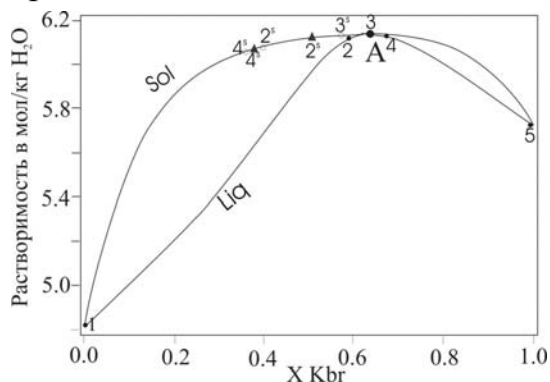


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $KCl-KBr-H_2O$

Особенности внешней и внутренней морфологии смешанных кристаллов в окрестности алиотропной (alyotropic) точки (т. А, рис. 1, [1]) фазового равновесия системы $K(Br,Cl)-H_2O$ отличаются от таковых у кристаллов KBr и KCl . В этой точке составы кристаллической фазы и растворенной солевой массы одинаковы. Между алиотропной точкой и точками крайних составов KBr и KCl лежат области непрерывного

изоморфизма кристаллов $K(Br,Cl)$.

Были выращены кристаллы при $20\text{ }^\circ\text{C}$ из пяти разных растворов. Один был близок к алиотропному, два других отличались от него меньшим и большим (на 3 мас. %) содержанием KBr , а остальные два содержали чистые соединения KBr и KCl . Зарождение осуществлялось спонтанно при переохлаждении $\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$, и затем кристаллы росли в течение суток. Кристаллы изучались под микроскопом, а некоторые из них были сняты на рентгеновском микрофотографе, состав внутренних и внешних зон полученных кристаллов определялся рентгенофазовым анализом.

Все кристаллы огранены кубом. Кристаллы KCl – сильно расщепленные (практически это агрегаты) и насыщенные включениями, придающими им белый цвет. Размеры колеблются в пределах 5 мм. Кристаллы KBr – блочные, белые из-за включений (иногда полупрозрачные), размером от первых миллиметров до сантиметра.

Большинство кристаллов смешанного состава несколько уплощено перпендикулярно направлению гравитации и имеет зонально–секториальное строение с четким белым ядром и прозрачной внешней зоной.

Кристаллы, образовавшиеся в растворе, близком к алиотропной точке, имеют размеры от 4 до 8 мм. В этих кристаллах, в отличие от кристаллов, образовавшихся в растворах, далеких от алиотропной точки, не наблюдается деления на сектора и зоны. Кристаллы прозрачные и однородные.

Смешанные кристаллы, образовавшиеся в растворе, обогащенном KCl, имеют размеры 2-5 мм. Белое ядро имеет округлые неправильные контуры и рассечено на 4 сектора (рис. 2). Характерно блочное строение – кристалл разделен на 4 или 8 примерно равных частей с границами, параллельными граням кристалла.

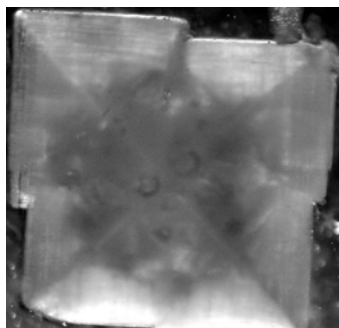


Рис. 2. Смешанный кристалл, из раствора обогащенного KCl (точка 2 на рис. 1)

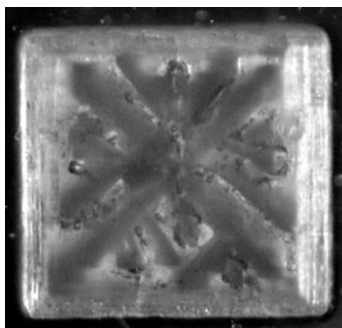


Рис. 3. Скелетная форма ядра, из раствора обогащенного KBr (точка 4 на рис. 1).

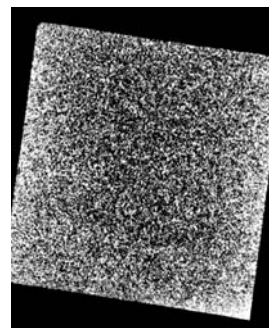


Рис. 4. Томографическая реконструкция смешанного кристалла, обогащенного KBr.

Смешанные кристаллы, образовавшиеся в растворе, обогащенном KBr, отличаются малыми размерами (1-4 мм) и изометричной формой. Ядро в целом повторяет контуры кристалла, но имеет сложное, порой дендритовидное строение (рис. 3). Внешняя область в большинстве случаев однородна и полупрозрачна.

Микротомография смешанных кристаллов (рис. 4) показывает их неоднородное строение, отсутствие резких границ между ядром и внешней областью. Кроме того выявляется обогащение внешних полупрозрачных областей KBr-составляющей независимо от типа раствора, что, возможно, обусловлено нестационарностью режима кристаллизации. Представляет интерес образование относительно совершенных областей вокруг скелетного ядра при том, что кристаллы крайних составов растут крайне дефектными. Привлекает внимание разбиение кристаллов на макроблоки, по характеру сходное с двойникованием квазикубических кристаллов (например, KJO_3).

Объяснение этих явлений возможно на основе данных об изоморфном составе кристаллов и его соотношении с алиотропным составом.

Рентгенофазовый анализ различных зон смешанных кристаллов показал разницу составов внешних (обозначены черными треугольниками на рис. 1) и внутренних (пустые круги на рис. 1) зон. Для кристаллов, выращенных из растворов с разным соотношением изоморфных компонентов, показано обогащение внешних зон компонентом KBr по сравнению с внешними зонами для всех составов растворов и для растворов обогащенных бромовым компонентом, и для растворов, обогащенных KCl (рис. 5).

Работа поддержана грантом РФФИ № 04-05-64416.

1. *Durham G.S., Rock E.Y., Frayn S.F.* Solid solution of the alkali halides. I. The systems KBr-KCl-H₂O, RbBr-RbCl-H₂O, RbBr-KCl-H₂O at 25 °C // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. № 75. P. 5793-5794.

2. *Dejewska B.* The characteristics of the mixed crystals of the KCl-KBr-H₂O system at 298 K // *Cryst. Res. Technol.* 1999. № 34(8). P. 975-979.

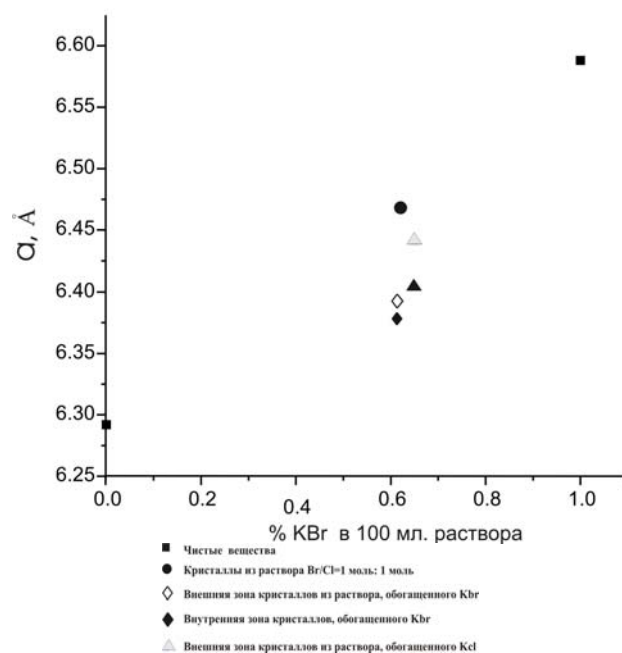


Рис. 5. Зависимость параметров эл. ячеек смешанных кристаллов от составов растворов