

системы K^+ , $Mg^{2+}||Cl^-$, $Br^- - H_2O$, в которой происходит кристаллизация твердых растворов на основе соединений карналитового типа, причем, согласно имеющимся в литературе экспериментальным данным, возможны три их модификации: ромбический псевдогексагональный карналит с низким содержанием бромид-иона (от 0 до 12.2 ат. %), ромбический псевдотетрагональный с высоким содержанием бромид-иона (от 85 до 100 ат. %) и промежуточная модификация – тетрагональная.

Расчет диаграмм растворимости выполнен на основе условий фазового и химического равновесия. Для аппроксимации зависимости коэффициентов активности солевых компонентов и осмотического коэффициента воды от состава жидкой фазы использованы уравнения Питцера; для термодинамического описания твердых фаз переменного состава – модель регулярных твердых растворов. Сравнение результатов расчета и имеющихся в литературе экспериментальных данных показывают их удовлетворительное соответствие, что свидетельствует о возможности использования найденных нами параметров для количественного описания межфазного распределения бромид-иона в процессе концентрирования морской воды и рассолов на всех стадиях осаждения хлоридов (начиная с галита и заканчивая эвтонической точкой), а также для решения практических задач выбора оптимальных параметров технологического режима извлечения брома из хлоридных рассолов.

RMS DPI 2007-1-24-0

ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ

«ТВЕРДЫЙ РАСТВОР – ВОДНЫЙ РАСТВОР»:

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

CRYSTALLIZATION IN SYSTEMS «SOLID SOLUTIONS - AQUEOUS SOLUTIONS»: PHENOMENOLOGICAL APPROACH

Штукенберг А.Г.*, Пунин Ю.О.*, Азимов П.Я.**

Shtukenberg A.G.*, Punin Yu.O.*, Azimov P.Ya.**

*St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia, sasha@as3607.spb.edu

**Institute of Precambrian Geology and Geochronology, St.Petersburg, Russia, eaz@pa1400.spb.edu

Crystallization processes in binary “solid solution – aqueous solution” systems are considered theoretically. Our phenomenological approach operates with chemical potentials of components in aqueous and solid solutions, since the differences in chemical potentials of individual components are expected to be the main factors controlling crystallization/dissolution processes in a system. This contribution is devoted to interactions between a crystal of solid solution and an aqueous solution of different composition. The possibilities include continuous growth of the crystal, its dissolution, and complex dissolution/precipitation reactions. It turns out to be possible to obtain simultaneous crystallization of some composition and dissolution of the seed crystal. The results obtained are in qualitative and often in

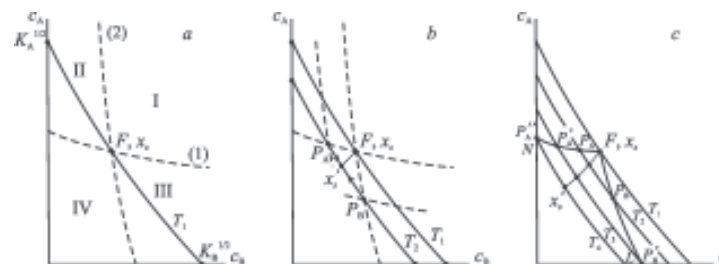
quantitative agreement with the experimental observations and conceptual grounds published recently [1].

Понимание процессов кристаллизации в системах «твердый раствор – водный раствор» важно как для теории роста кристаллов, так и для генетической минералогии и технологий выращивания монокристаллов. Особого внимания заслуживают вопросы взаимодействия водного раствора и неравновесного с ним затравочного кристалла. Большое количество оригинальных экспериментальных данных было получено и проанализировано в [1], что позволило впервые создать обобщенную концепцию образования смешанных кристаллов и на качественном уровне объяснить многие наблюдающиеся закономерности. Задача данного исследования – развить теоретическую базу для количественного описания таких процессов. Для этого в работе на базе феноменологического подхода, примененного в [2] для анализа фазовых равновесий, поведения скорости роста кристалла и коэффициента распределения, проводится анализ систем вида (A,B)C-H₂O.

Равновесие водного раствора с кристаллом твердого раствора определяется равенством нулю разностей химических потенциалов обоих компонентов $Dm_A = Dm_B = 0$. Для данного состава твердого раствора при данной температуре этому условию удовлетворяет только одна точка, которая находится на линии солютуса. В реальности такая ситуация встречается редко, и химические потенциалы компонентов в кристалле и растворе отличаются друг от друга. В координатах Скрейнемакенса (c_A, c_B) линии равенства химических потенциалов индивидуальных компонентов в водном и твердом растворах описываются уравнениями: (1) $\mu_A^{ss} = \mu_A^{aq}$, $c_B = (K_A f_A x_A - c_A^2) / c_A$;

$$(2) \mu_B^{ss} = \mu_B^{aq}, c'_A = (K_B f_B x_B - c_B^2) / c'_B, \text{ где } x_i, f_i - \text{ мольная доля и}$$

коэффициент активности компонента $i = A, B$ в твердом растворе, $K_i^{1/2}$ – растворимость чистого компонента i .



Lines and points of partial equilibria shown on a Schreinemakers plot

Линии (1) и (2) разделяют фазовую диаграмму на 4 области (рис. 1а). Область I ($Dm_A > 0, Dm_B > 0$) отвечает росту затравочного кристалла состава x_s , равновесного с раствором F . Во всех остальных областях хим. потенциал хотя бы одного из компонентов в растворе меньше, чем в кристалле, и кристалл будет растворяться. Рассмотрим возможные варианты.

Раствор F насыщен относительно кристалла состава x_s . Любая затравка состава x_p № x_s будет растворяться, так как химический потенциал одного компонента в растворе будет меньше, чем в кристалле, а другого – больше. Если массоперенос в системе протекает не очень быстро или объем раствора невелик по сравнению с размером кристалла, то вблизи поверхности кристалла раствор будет обогащаться обоими компонентами, что сделает его пересыщенным относительно некоторого состава x_p № x_s . Поскольку всегда x_p № x_s , затравка будет продолжать растворяться. При этом возможен рост кристалла нового состава непосредственно на грани растворяющейся затравки [1] или возникновение новых центров кристаллизации. В реальности этот процесс может происходить только по истечении некоторого времени, так как для зарождения кристалла требуется создать критическое пересыщение. При зарождении на поверхности затравки дополнительный барьер связан с напряжениями несоответствия между затравкой и выросшим слоем [2].

Если раствор F переохлажден на $DT = T_1 - T_2$ (рис. 1b), на изотерме T_2 можно найти две точки P_A и P_B , которым соответствуют твердые растворы, равновесные с водным раствором F [1]. Они равновесны только по А и только по В, соответственно. Затравки промежуточных составов растут, меняя состав до стационарного значения x'_s . Затравки составов, отвечающие точкам изотермы T_2 за пределами $P_A - P_B$ растворяются (с возможной кристаллизацией устойчивых составов в отсутствие отвода растворяющегося вещества). Увеличение переохлаждения расширяет область роста $P_A - P_B$. Положение граничных составов твердых растворов в системе изотерм определяется из уравнений (1) и (2) и зависимостей растворимостей чистых компонентов А, В от температуры (линии $F - N$ и $F - L$ на рис. 1с). Переохлаждение, необходимое для подавления растворения затравки в водном растворе «чужого» состава, должно монотонно возрастать с отклонением c_A/c_B от равновесного значения (рис. 1с). Обнаруженные в [1] немонотонности могут свидетельствовать о высоких значениях перекрестных кинетических коэффициентов в уравнениях для потоков индивидуальных компонентов.

Использование перегретых растворов должно приводить только к растворению затравок любого состава. Однако если процессы перераспределения вещества в растворе протекают не очень быстро, а недосыщение не слишком велико, то вблизи поверхности кристалла возможно возникновение пересыщения, достаточного для начала кристаллизации некоторого состава на поверхности растворяющейся

затравки, что и наблюдалось экспериментально [1].

Нами были проведены теоретические расчеты фазовых равновесий и критических пересыщений (переохлажений) для систем $(NH_4)_2(Ni,Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_2(SO_4,CrO_4)$, бифталат калия-рубидия, подробно рассмотренных в [1] с точки зрения исследования сопряженных процессов роста-растворения в системах «твердый раствор – водный раствор». Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными [1].

Работа выполнена частично при поддержке РФФИ (проект № 05-05-64289) и стипендии ИНТАС для молодых ученых (проект INTAS YS 2004-83-2826).

[1] А.Э. Гликин. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Изд-во “Журнал Нева”. 2004. с. 318.

[2] A.G. Shtukenberg, Yu.O. Punin, P. Azimov. Crystallization kinetics in binary solid solution – aqueous solution systems // American Journal of Science. 2006. Vol. 306. P. 553-574.

RMS DPI 2007-1-3-1

STEP BUNCHING AT CRYSTAL GROWTH FROM SOLUTIONS

**Bredikhin V.I., Galushkina G.L., Kulagin A.A., Kuznetsov S.P.,
Malshakova O.A.**

*Institute of Applied Physics RAS, Nizhny Novgorod, Russia,
bredikh@appl.sci-nnov.ru*

The problem of step bunching in crystal growth is important both for comprehension of processes at the crystal-solution boundary and for achievement of high quality of growing crystals. The present report deals with results of in situ experimental and theoretical investigations of step bunching. The experimental investigations were mainly carried out on the KDP crystal grown from solution. The investigations were performed in growth by a single (101) or (100) face in a shaping optical cell with forced feed. In particular, it has been found out that:

1. The basic factor determining step bunching is hydrodynamics of feed.
2. Step bunches are formations of uncoupled steps with increased density of elementary steps. These formations are reversible, they may vanish leaving no visible defects under favorable hydrodynamic conditions. Under unfavorable conditions step bunches may transfer into uncontrollable structures leading to capture of the solution and occurrence of striations.
3. Step bunches form at some distance from the generating growth center. This distance depends on the hydrodynamic conditions.
4. As a rule, step bunches form traveling quasi-periodic waves. Their amplitude, propagation velocity and wavelength depend on the hydrodynamic conditions.
5. Solitary step bunches are possible.
6. An excess of the growth rate over the optimal one under the same