

МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗОМОРФНО-СМЕШАННЫХ  
ВЕЩЕСТВ

Гликин А.Э. (glikin43@mail.ru)<sup>1</sup>, Крючкова Л.Ю. (2106@list.ru)<sup>1</sup>,  
Синай М.Ю. (m-sinay@yandex.ru)<sup>1</sup>, Гилле П. (peter.gille@lrz.uni-  
muenchen.de)<sup>2</sup>, Шнайдер Ю. (julius.schneider@lrz.uni-muenchen.de)<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургское отделение. СПбГУ

<sup>2</sup> Факультет наук о Земле, Людвиг-Максимилиан университет, Мюнхен

## MASS CRYSTALLIZATION OF ISOMORPHIC-MIXED SUBSTANCES

Glikin A.E.<sup>1</sup>, Kryuchkova L.Yu.<sup>1</sup>, Sinay M.Yu.<sup>1</sup>, Gille P.<sup>2</sup>, Schneider J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg branch. Saint-Petersburg State University

<sup>2</sup> Faculty of Earth Sciences, Ludwig-Maximilians-Universitaet, Muenchen

Образование изоморфно-смешанных кристаллов характеризуется весьма специфическими процессами, которые включают в себя основные элементы роста кристаллов фиксированного состава, но из-за необычных сочетаний элементов далеко выходят за рамки классической теории (Гликин, 2004; Glikin, 2009). Многие аспекты образования смешанных кристаллов остаются неясными или неисследованными. Среди них – обсуждаемое здесь массовое осаждение.

Спонтанное осаждение осуществлялось в 100 мл водных растворов смешанных солей K(Br,Cl), (Pb,Ba)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (Co,Ni)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)·6H<sub>2</sub>O и K(Al,Cr)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. при комнатной температуре (20 °C) и переохлаждениях 2, 5, 10, 20 или 35 °C. Растворы охлаждались без признаков кристаллизации, затем в течение 15 с интенсивно перемешивались, что сопровождалось осаждением, и после резкой декантации осадок осушался фильтровальной бумагой. Предполагалось, что процесс кристаллизации был практически мгновенным и состав раствора менялся при этом незначительно.

Рентгенометрический анализ осадков изоморфных рядов K(Br,Cl) и (Pb,Ba)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> позволил получить наиболее важные результаты. Порошкограммы образцов снимались на дифрактометрах STOE на просвет и методом Гандольфи (Mo<sub>Kα</sub>-излучение, 50 и 45кВ, 30 мА, 2θ=5–46°, Si- и Ge-эталоны, детекторы – линейный PSD и Image Plate). Пробы, предназначенные для съемки, не истирались во избежание обменных твердофазовых реакций, которые могли бы повлиять на распределения кристаллов по составу. Составы определялись на основе данных о линейных зависимостях Вегарда. Определялись валовые составы проб, взятых из всех осадков, полученных из растворов K(Br,Cl) с KBr/KCl 10/90, 25/75, 40/60, 50/50, 60/40, 75/25 и 90/10 мас.% и из растворов (Pb,Ba)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 50/50 и 75/25 мас.%. Осадки, полученные из растворов K(Br,Cl) с KBr/KCl=40/60 и из растворов (Pb,Ba)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>=75/25, первоначально фракционировались

с помощью пластиковых сит (отверстия 10, 30, 50 и 100 мкм), а впоследствии фракции 30–50, 50–100 и >100 дополнительно классифицировались с помощью стандартных проволочных сит (отверстия 44, 50, 63, 80, 89, 100, 125, 155, 160, 200, 215 и 315 мкм).

Общим для обоих фракционированных веществ при всех переохлаждениях является отсутствие вещества в промежуточном интервале размеров – 30–50 мкм у  $K(\text{Br},\text{Cl})$  и 44–50 мкм у  $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ , что приводит к разделению распределения вещества на две области. С переохлаждением количество вещества в малоразмерной (левой) области уменьшается, а в крупноразмерной (правой) увеличивается. Обе области асимметричны – малоразмерная и крупноразмерная имеют «хвосты» слева и справа соответственно, при этом с переохлаждением у левой области доля хвоста уменьшается, а у правой области доля хвоста увеличивается, и оба максимума смещаются вправо (у  $K(\text{Br},\text{Cl})$  на 1.4 и 24% соответственно)

У обоих изоморфных рядов  $K(\text{Br},\text{Cl})$  и  $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$  валовые составы осадков определяются составами растворов при нелинейности соответствующей зависимости. При этом они не зависят от переохлаждения – значения, полученные для разных переохлаждений, совпадают. Вместе с тем фракции различаются составами кристаллов и неоднозначными зависимостями состава от переохлаждения. Для ряда  $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$  выявилась отчетливая параболическая зависимость состава кристаллов от размера, и для ряда  $K(\text{Br},\text{Cl})$  наметилась сходная тенденция. Минимумы зависимостей находятся в окрестностях разрыва распределения. Отметим, что такая зависимость свидетельствует, в согласии с выводом З.И. Жмуровой и соавторов (1970 г.), об отсутствии прямой связи между скоростью роста кристалла и захватом изоморфной примеси.

Распределения кристаллов по составам получены также с помощью локальных диагностических методов. Электронный микронзондовый анализ индивидуальных кристаллов в осадках  $(\text{Co},\text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $K(\text{Al},\text{Cr})(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , полученных при разных условиях, осуществлялся на приборе REM AVT-55. В каждой пробе анализировались отношения  $\text{Co}/\text{Ni}$  и  $\text{Al}/\text{Cr}$  у 60-120 индивидов с размерами в интервале 10-200 мкм посередине горизонтально расположенной грани в расширенном электронном пучке. Рентгеноспектральный флюоресцентный анализ осадков  $(\text{Co},\text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  осуществлялся на приборе, содержащем излучатель РЕИС-И с трубкой БХ-9 (Мо-анод, 26 кВ, 20 мкА) и Si(Li)-полупроводниковый детектор фирмы Princeton Gamma-Tech с разрешением около 180 эВ по линии  $\text{FeK}\alpha$  (6.4 кэВ). Картины распределения кристаллов по составам сложные, в ряде случаев отчетливо проявляется бимодальность – особенно у  $(\text{Ni},\text{Co})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при средних содержаниях Ni-соли в растворе (26-69% от общей солевой массы). С переохлаждением распределения смещаются в сторону менее растворимых Ni- и Al-компонентов соответственно, а с уменьшением содержаний Ni- и Al-солей в растворах они смещаются в сторону чистых Ni- и Al-компонентов соответственно.

Принципиальной чертой генезиса смешанных кристаллов является непрерывный метасоматический обмен изоморфными компонентами между кристаллом и раствором; обмену принадлежит функция регулирования изоморфного состава кристалла: выживают ансамбли, устойчивые в данных условиях, и растворяются неустойчивые ансамбли. Физико-химический анализ показывает, что спонтанное осаждение характеризуется развитием кристаллов по двум траекториям, тяготеющим к крайним членам ряда, и неустойчивостью промежуточных составов. При этом траектории усредненных значений составов при разных переохлаждениях близки. Это соответствует описанным экспериментальным наблюдениям, а также атомно-силовым картинам распределения зародышей на поверхности кристалла и может быть интерпретировано как следствие микрорасслоения раствора при кристаллизации.

*Работа поддержана РФФИ (проекты 12-05-00876 и 10-02-01303), а также фондом DAAD, субсидировавшим стажировку А.Э. Гликина в Мюнхенском университете. Авторы благодарны М.Д. Толкачеву за возможность микрозондовых анализов и Н.Н. Машьяновой за сотрудничество.*

*Гликин А. Э. Полимнерально-метасоматический кристаллогенез. СПб: «Журнал “Нева”». 2004. 320 с.*