

ИЗБИРАТЕЛЬНЫЙ ЗАХВАТ ПРИМЕСЕЙ И ФОРМИРОВАНИЕ
ПОЛИХРОМНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ (РЕЗУЛЬТАТЫ
ЭКСПЕРИМЕНТА)

Синай М.Ю. (m-sinay@yandex.ru)

Санкт-Петербургское отделение, РГПУ им. А.И.Герцена

GROWTH OF POLYCHROMATIC CRYSTALS IN CLOSED SYSTEM
(EXPERIMENT RESULTS)

Sinai M.Yu. (m-sinay@yandex.ru)

Saint Petersburg branch, Herzen University

Полихромные кристаллы в природе встречаются довольно часто, их образование связывается с секториальным захватом различных примесей растущим кристаллом, однако далеко не всегда понятны причины дифференциации примесей и изменений состава среды кристаллизации. По способу вхождения в кристалл выделяют три типа примесей [1,2,3] – 1) истинно изоморфные, 2) двумерно-изоморфные, 3) неизомерфные сильно адсорбирующиеся. Например, хорошо известный полихроматизм турмалинов связан с первым типом примесей, флюорита – со вторым и третьим. Избирательный захват примесей секторами роста разных простых форм и образование полихромных кристаллов ярче всего проявляется для неизомерфных сильно адсорбирующихся примесей, которые также сильно влияют на морфологию растущего кристалла [4, 5]. Большинство экспериментальных работ посвящено изучению избирательного захвата одной примеси гранями разных простых форм кристалла. Практически не рассматриваются вопросы о росте кристаллов в присутствии нескольких примесей, хотя очевидно, что природные растворы имеют сложный многокомпонентный состав.

В нашей работе поставлен ряд предварительных экспериментов по выращиванию кристаллов из сложных растворов с целью получения данных о возможной «конкуренции» примесей. В качестве модельной использована система алюмокалиевые квасцы - вода ($KAl(SO_4)_2 - H_2O$) при одновременном присутствии в растворе двух неизомерфных сильно адсорбирующихся примесей – анилиновых красителей бисмарк коричневый ($C_{18}H_{20}N_8Cl_2$) и малахитовый зеленый ($C_{23}H_{25}N_2Cl$) или бисмарк коричневый и азур ($C_{15}H_{16}ClN_3S$). Кристаллы выращивались методом спонтанной кристаллизации и на затравках при температуре $18^\circ C$ и переохлаждении ΔT 12° и 7° . Концентрация примесей 0,01 г/100 г воды. Красители были выбраны в связи с тем, что действие каждого из них по отдельности на морфологию кристаллов квасцов довольно хорошо известно [4]. Малахитовый зеленый отталкивается растущими гранями всех простых форм квасцов. Нередки случаи, когда из темно-зеленого раствора вырастают бесцветные кристаллы. При достаточно длительном выращивании (10 суток и более) молекулы этого красителя скапливаются на фронте роста

медленно растущих граней октаэдра и захватываются во включения раствора. Эти включения имеют плоскую форму и расположены параллельно граням октаэдра. Кристалл при этом приобретает секториальное строение с чередованием окрашенных секторов роста октаэдра и неокрашенных секторов куба и ромбододекаэдра. Окрашенные сектора, в свою очередь, содержат чередование бесцветных кристаллических зон и жидких включений с красителем. Азур также захватывается только гранями октаэдра, но входит как в жидкие включения, так и в кристаллическую часть растущей грани по адсорбционному механизму. Бисмарк коричневый захватывается гранями куба по адсорбционному механизму [2, 3], сильно замедляя рост этих граней. В результате кристалл также приобретает секториальное строение и его форма меняется с октаэдрической на кубо-октаэдрическую или в редких случаях кубическую.

В результате двух серий экспериментов были получены полихромные зонально-секториальные кристаллы кубо-октаэдрической формы, в которых грани октаэдра и куба резко отличаются по цвету (рис. 1).

Захват примеси происходит в определенной последовательности. На первом этапе примеси малахитового зеленого или азура захватываются гранями октаэдра, сектора роста граней куба остаются чистыми. Это происходит при большом пересыщении раствора и высоких скоростях роста. Грани куба проявляются на поздних стадиях роста, когда пересыщение раствора становится небольшим и общая скорость роста уменьшается. Кроме того, молекулы примеси бисмарка коричневого постепенно накапливаются на фронте роста граней куба и адсорбируются на них, еще больше замедляя их рост. В некоторых случаях на последней стадии роста примеси вовсе не захватываются, и кристалл обрастает бесцветной прозрачной зоной (рис. 1а).



Рис. 1. Полихромные кристаллы алюмо-калиевых квасцов.

а) грани октаэдра окрашены примесью красителя малахитовый зеленый, грани куба – примесью красителя бисмарк коричневый; б) грани октаэдра окрашены примесью красителя азур, грани куба – примесью красителя бисмарк коричневый

Таким образом, экспериментально показана возможность образования полихромных кристаллов за счет «конкуренции» примесей без поступления

новых порций раствора. Явление может быть объяснено эволюцией состава раствора, а также разной адсорбционной способностью примесей на гранях разных простых форм кристалла.

В качестве природного аналога полученных объектов можно привести полихромный флюорит из Восточного Иллинойса (США), образцы которого находятся в ЦНИГР музее им. Ф.Н. Чернышева, ВСЕГЕИ. В музее представлены спайные выколки флюорита по октаэдру, сектора граней октаэдра имеют желтый цвет, граней куба – фиолетовый (рис. 2). Различные цвета флюорита обычно связывают с дефектами кристаллической решетки, одной из причин которых может являться избирательный захват примесей. В частности, фиолетовая окраска связывается с присутствием ионов бария, желтая – с присутствием иттрия.



Рис. 2. Полихромные кристаллы флюорита; ЦНИГР музей им. Ф.Н. Чернышева, ВСЕГЕИ.

Очевидно, что для уточнения механизма процесса сегрегации примесей и выявления особенностей внутренней морфологии таких кристаллов требуются дальнейшие исследования. Но даже предварительные результаты могут быть использованы для интерпретации условий минералообразования, выявления типоморфных признаков минералов, а также, возможно, будут полезны для совершенствования методов выращивания искусственных кристаллов.

1. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. 408 с.
2. Пунин Ю.О., Франке В.Д., Кенунен Д.С. Адсорбционный механизм потери морфологической устойчивости кристаллов при росте / ЗВМО. 2004. № 2. С. 100—111.
3. Франке В.Д., Пунин Ю.О., Сметанникова О.Г., Кенунен Д.С. Адсорбционные механизмы неравновесного захвата примесей при кристаллизации. ЗРМО, № 2, 2007 г. С. 90 – 104.
4. Бакли Г. Рост кристаллов. М.: ИЛ, 1954. 406 с.
5. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1983. 200 с.