

© А. Г. ШТУКЕНБЕРГ,\* Ю. О. ПУНИН,\* П. Я. АЗИМОВ\*\*

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРИСТАЛЛА И СРЕДЫ  
В СИСТЕМАХ «ТВЕРДЫЙ РАСТВОР—ВОДНЫЙ РАСТВОР»**

*A. G. SHTUKENBERG, Yu. O. PUNIN, P. Ya. AZIMOV.*  
PHENOMENOLOGICAL APPROACH TO CRYSTAL-MEDIUM INTERACTIONS  
IN «SOLID SOLUTION-AQUEOUS SOLUTION» SYSTEMS

\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, С.-Петербург; Университетская наб., 7/9; sasha@as3607.spb.edu

\*\* Институт геологии и геохронологии докембрия, наб. Макарова, 2, 199034, Санкт-Петербург

Crystallization processes in binary «solid solution—aqueous solution» systems are considered theoretically. This phenomenological thermodynamic approach operates with chemical potentials of individual components in aqueous and solid solutions. Depending on the differences in chemical potentials the seed crystal can grow, dissolve, and participate in complex dissolution/precipitation reactions. Additionally, the crystal growth is often complicated by mismatch strain between seed crystal and ongrowing layers, which can significantly affect the phase relationships in a system. The results obtained are in qualitative and often in quantitative agreement with the experimental observations published in a literature.

Исследования последних лет показали, что формирование кристаллов твердых растворов из водных (как низкотемпературных, так и высокотемпературных) качественно отличается от процессов кристаллизации однокомпонентных кристаллов (Bolkhovityanov, 1981, 1982; Болховитянов, 1983, 1990; Гликин, 1995, 1996, 2004; Мошкин и др., 2000; Glikin e. a., 2003; Крючкова и др., 2002; Putnis, 2002; Волошин и др., 2003; Voloshin e. a., 2004; Putnis, Mezger, 2004; Putnis e. a. 2005). Поскольку подавляющее большинство минералов представляет собой твердые растворы, то понимание процессов их образования весьма важно для генетической минералогии. Кроме того, это оказывается нужным и при синтезе кристаллов твердых растворов в промышленности. В работе А. Г. Штукенберга и др. (Shtukenberg e. a., 2006) на феноменологическом уровне нами был проведен теоретический анализ процессов роста и растворения в системах «твердый раствор—водный раствор». Основное внимание было уделено описанию фазовых равновесий, различных типов квазиравновесий и определению понятия пересыщения при описании таких систем. Задача данной работы — более подробно рассмотреть процессы взаимодействия водного раствора с кристаллами твердого раствора «своего» и «чужого» составов.

В литературе имеется два основных подхода к рассмотрению процессов взаимодействия в системах «твердый раствор—водный раствор». А. Э. Гликин со своей рабочей группой, а позже в сотрудничестве с группой А. Э. Волошина (Гликин, 1995, 1996, 2004; Glikin e. a., 2003; Крючкова и др., 2002; Волошин и др., 2003; Voloshin e. a., 2004) разработал концепцию, анализирующую чисто химическое взаимодействие раствора и кристалла. В данном подходе ключевым параметром является соотношение растворимостей крайних членов исследуемого изоморфного ряда, а большинство результатов получается при анализе фазовых диаграмм. Некоторые дополнительные данные по такому способу взаимодействия твердых и водных растворов представлены авторами многих работ (Astilleros e. a., 2003; Putnis, Mezger, 2004; Putnis e. a., 2005 и др.). Ю. Б. Болховитянов с соавт. (Bolkhovityanov, 1981, 1982; Болховитянов, 1983, 1990), В. Ф. Дорфман с соавт. (1979), а позже С. В. Мошкин с соавт. (2000) исследовали другой аспект взаимодействий в системах «твердый раствор—водный раствор», связанный с влиянием напряжений несоответствия, возникающих между затравкой и нарощим слоем. Хотя вышеуказанные авторы убедительно показали влияние напряжений несоответствия на сдвиг фазовых равновесий, некоторые исследователи ставят возможность реализации данного механизма под сомнение (Волошин и др., 2003; Voloshin e. a., 2004; Prieto e. a., 2007). По нашему мнению, оба способа взаимодействия имеют место в реальности и должны учитываться при анализе экспериментальных данных. Это положение находит отражение в развиваемом ниже подходе, глобальная цель которого дать строгое количественное описание всех рассматриваемых явлений с единых позиций. Как и в предыдущих работах, в основе нашего подхода лежит анализ поведения химических потенциалов отдельных компонентов.

В данной работе будет рассмотрен распространенный случай твердых растворов вида (B,C)A, к которому легко сводится и описание большинства твердых растворов более сложного вида без качественного изменения поведения системы (Азимов, Штукенберг, 2000; Штукенберг, Азимов, 2001). Полученные теоретические результаты мы попытались сопоставить с имеющимися в литературе экспериментальными данными. К сожалению, количественных данных очень немного. Кроме того, в силу сложности таких экспериментов не всегда имеются сведения, необходимые для корректного обсчета этих данных.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Основой для описания фазовых равновесий в системах вида (B,C)A—H<sub>2</sub>O «твердый раствор—водный раствор» служит равенство химических потенциалов  $\Delta\mu$  индивидуальных компонентов BA и CA в водном и твердом растворах. Эти условия могут быть записаны в форме

$$\frac{\Delta\mu_{BA}}{RT} = \ln \left( \frac{a_{Beq} a_{Aeq}}{f_{BA} K_{KA} x_{BA}} \right) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\Delta\mu_{CA}}{RT} = \ln\left(\frac{a_{Ceq} a_{Aeq}}{f_{CA} K_{CA} x_{CA}}\right) = 0, \quad (2)$$

где  $a_{ieq}$  — активности соответствующих ионов в водном растворе, индекс  $eq$  относится к равновесию,  $x_{iA}$  и  $f_{iA}$  — мольная доля и коэффициент активности  $i$ -го компонента в твердом растворе,  $K_{BA}$  и  $K_{CA}$  — произведения растворимости конечных членов изоморфного ряда,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. Для большинства твердых растворов хорошо подходит модель регулярных твердых растворов, в которой  $f_{iA} = \exp\left[\frac{Q}{RT}(1-x_{iA})^2\right]$ , а  $Q/RT$  — параметр неидеальности твердого раствора. Выражения (1) и (2) являются строгими и подходят для описания любых систем «твердый раствор—водный раствор». Для описания растворов с *хорошей* растворимостью компонентов вследствие необходимости соблюдения электронейтральности можно записать, что суммарная концентрация катионов в растворе равна суммарной концентрации анионов, так что  $c_A = c_B + c_C \equiv c$ . Кроме того, коэффициенты активности компонентов в водном растворе слабо зависят от концентрации электролита и в первом приближении могут быть исключены из рассмотрения (Азимов, Штукенберг, 2000; Штукенберг, Азимов, 2001). Таким образом, уравнения (1) и (2) могут быть преобразованы к виду

$$c_{eq}^2 y_{BA} = f_{BA} s_{BA}^2 x_{BA}, \quad (3)$$

$$c_{eq}^2 y_{CA} = f_{CA} s_{CA}^2 x_{CA}, \quad (4)$$

где  $s_{iA} = \sqrt{K_{iA}}$  ( $i = B, C$ ) — растворимость чистых компонентов BA и AC, а  $y_i = c_i/(c_B + c_C)$  — мольная доля компонента  $i = B, C$  в солевой части раствора. Из этих уравнений автоматически следуют уравнения *солидуса*

$$c_{eq} = \sqrt{f_{BA} s_{BA}^2 x_{BA} + f_{CA} s_{CA}^2 x_{CA}} \quad (5)$$

и *солютуса* системы

$$c_{eq} = \frac{1}{\sqrt{\frac{y_{BA}}{f_{BA} s_{BA}^2} + \frac{y_{CA}}{f_{CA} s_{CA}^2}}}, \quad (6)$$

а также равновесного коэффициента распределения

$$D_{eq} = \frac{x_{BA}}{x_{CA}} \cdot \frac{y_C}{y_B} = \frac{s_{CA}^2}{s_{BA}^2} \cdot \frac{f_{CA}}{f_{BA}}. \quad (7)$$

Подробный вывод и анализ применимости этих уравнений опубликованы во многих работах (Lippmann, 1980; Glynn, Reardon, 1990; Glynn e. a., 1990; Glynn, 2000; Азимов, Штукенберг, 2000; Штукенберг, Азимов, 2001; Shtu-

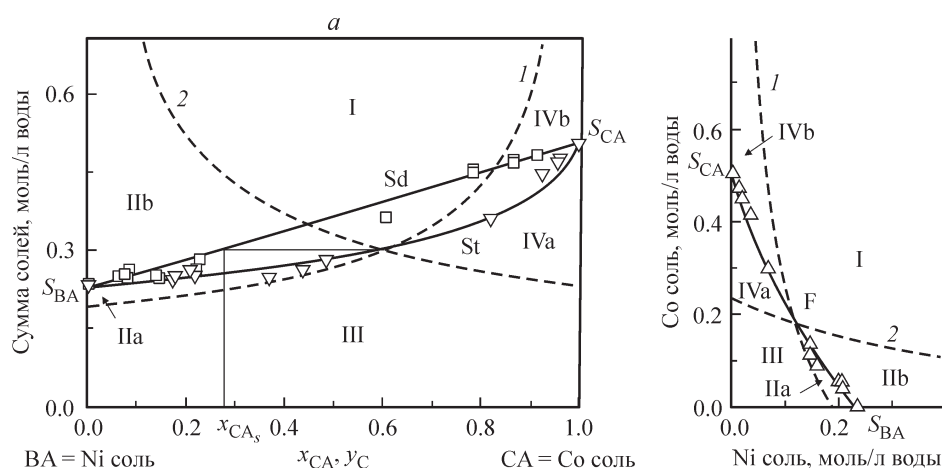


Рис. 1. Модифицированная диаграмма Липпмана (а) и диаграмма Скрейнмакера (б) системы  $(\text{Ni,Co})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni} = \text{B}$ ,  $\text{Co} = \text{C}$ ,  $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{A}$ ), изотерма  $20^\circ\text{C}$ ,  $Q/RT = -0.5$ .

Солутус St и солидус Sd — сплошные линии, соединяющие растворимости крайних членов ряда  $s_{\text{BA}}$  и  $s_{\text{CA}}$ . Пунктиром показаны линии частных равновесий кристалла  $x_{\text{CAS}}$  с водными растворами по компонентам BA (1) и CA (2). Римские цифры — области разного взаимодействия этого кристалла с водными растворами (пояснения в тексте). Символы — экспериментальные данные (Горштейн, Силантьева, 1954).

Fig. 1. Modified Lippmann diagram (a) and Schreinemakers diagram (b) of the system  $(\text{Ni,Co})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni} = \text{B}$ ,  $\text{Co} = \text{C}$ ,  $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{A}$ ) for isotherm  $20^\circ\text{C}$ ,  $Q/RT = -0.5$ . Solutus St and solidus Sd are shown as solid lines which link solubilities of the end members of the series  $s_{\text{BA}}$  and  $s_{\text{CA}}$ . The dashed lines correspond to lines of partial equilibria between the crystal  $x_{\text{CAS}}$  and various aqueous solutions with respect to components BA (1) and CA (2). Roman numbers indicate fields corresponding to different character of crystal-solution interactions (see text for details). Symbols — experimental data taken from (Gorshtein, Silant'eva, 1954).

kenberg e. a., 2006). Для изображения фазовых соотношений будем использовать два типа диаграмм: 1) модифицированные диаграммы Липпмана (Трейвус, 1982, 2000), в которых по оси абсцисс откладывается мольная доля одного из компонентов в твердом и водном растворах, а по оси ординат — общая концентрация соли  $c$  в водном растворе и 2) диаграммы Скрейнмакера, где по осям координат откладываются концентрации компонентов BA и CA в водном растворе (для простоты восприятия мы не наносим на диаграммы составы твердых растворов, как это делается в работах группы А. Э. Гликина — см., например (Гликин, 1995, 1996, 2004)). На рис. 1 приведены примеры фазовых диаграмм для системы  $(\text{Ni,Co})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni} = \text{B}$ ,  $\text{Co} = \text{C}$ ,  $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{A}$ ), изотерма  $20^\circ\text{C}$  (Горштейн, Силантьева, 1954),  $Q/RT = -0.5$ .

#### ЧАСТНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

При истинном равновесии химические потенциалы обоих компонентов в растворе и кристалле равны, т. е.  $\Delta\mu_{\text{BA}} = \Delta\mu_{\text{CA}} = 0$  (например, точка F на рис. 1 отвечает равновесию кристалла состава  $x_{\text{CAS}}$  и водного раствора состава  $y_{\text{C}}$ ).

При любых других соотношениях составов кристалла и раствора либо  $\Delta\mu_{\text{BA}} = \Delta\mu_{\text{CA}} \neq 0$ , либо, в более общем случае,  $\Delta\mu_{\text{BA}} \neq \Delta\mu_{\text{CA}}$ , и их знаки могут быть различны. Составы кристалла и раствора могут быть изменены независимо друг от друга, поэтому поведение системы удобно изучать, анализируя частные равновесия между твердым и водным растворами по индивидуальным компонентам. На фазовой диаграмме (рис. 1) эти равновесия описываются линиями  $\Delta\mu_{\text{BA}} = 0$  (линия 1) и  $\Delta\mu_{\text{CA}} = 0$  (линия 2). Найдем концентрацию водного раствора  $c_{\text{eq}}^{(i)}$ , удовлетворяющую условиям частного равновесия как функции состава его солевой части  $y_{\text{C}}$ , исходя из уравнений для равновесия по отдельным компонентам (3) и (4) и состава твердого раствора  $x_{\text{CA}_S}$

$$c_{\text{eq}}^{(\text{B})} = s_{\text{BA}} \sqrt{\frac{f_{\text{BA}_S} x_{\text{BA}_S}}{y_{\text{B}}}}, \quad (8)$$

$$c_{\text{eq}}^{(\text{C})} = s_{\text{CA}} \sqrt{\frac{f_{\text{CA}_S} x_{\text{CA}_S}}{y_{\text{C}}}}. \quad (9)$$

Полученные функции принимают значения  $s_{iA} \sqrt{f_{iA_S} x_{iA_S}} \leq s_{iA}$ , если  $y_i = 1$ , и монотонно растут, стремясь к бесконечности при  $y_i \rightarrow 0$  (рис. 1). Верхние индексы (B), (C) обозначают тот компонент, для которого строится линия частного равновесия. Для построения графиков в координатах Скрейнемакерса (рис. 1, б) эти выражения преобразуются к виду

$$c_{\text{Ceq}}^{(\text{B})} = \frac{f_{\text{BA}} x_{\text{BA}_S} s_{\text{BA}}^2}{c_{\text{Beq}}^{(\text{B})}} - c_{\text{Beq}}^{(\text{B})}, \quad (10)$$

$$c_{\text{Beq}}^{(\text{C})} = \frac{f_{\text{CA}} x_{\text{CA}_S} s_{\text{CA}}^2}{c_{\text{Ceq}}^{(\text{C})}} - c_{\text{Ceq}}^{(\text{C})}. \quad (11)$$

Каждая кривая описывает равновесие данного твердого раствора  $x_{\text{CA}_S}$  и водных растворов с разными значениями  $y_{\text{C}}$  относительно одного из компонентов ВА (уравнение (8) или (10)) либо СА (уравнение (9) или (11)). Точка пересечения этих линий (F) соответствует истинному равновесию (твердый раствор находится в равновесии с одним и тем же водным раствором по каждому из компонентов) и попадает на линию солютуса. Полученные кривые делят фазовое пространство на четыре области, обозначенные на рис. 1 римскими цифрами. Относительно заданного твердого раствора водные растворы в области I перенасыщены в отношении обоих компонентов — ВА и СА ( $\Delta\mu_{\text{BA}} > 0$  и  $\Delta\mu_{\text{CA}} > 0$ ). Это значит, что из данного водного раствора будет кристаллизоваться некоторый кристалл, состав которого после образования нескольких слоев нового материала целиком определяется составом водного раствора. Обратная ситуация имеет место в области III, где водные растворы недонасыщены в отношении обоих компонентов ( $\Delta\mu_{\text{BA}} < 0$  и  $\Delta\mu_{\text{CA}} < 0$ ) и происходит конгруэнтное растворение твердого раствора. Две оставшиеся области соответствуют водным растворам, перенасыщенным в отношении одно-

го компонента и недонасыщенным в отношении другого ( $\Delta\mu_{BA} > 0$  и  $\Delta\mu_{CA} < 0$  либо  $\Delta\mu_{BA} < 0$  и  $\Delta\mu_{CA} > 0$ , области II и IV соответственно), что отвечает процессу обмена (метасоматическое замещение) компонентов. Вследствие очень низкой скорости диффузии в кристалле замещение на микроуровне (атом за атом) маловероятно и может происходить только в очень специфических условиях (система близка к истинному равновесию, а кристалл имеет очень высокую пористость). В подавляющем большинстве случаев кристалл должен растворяться конгруэнтно, что делает поведение системы в областях II и IV схожим с поведением системы в области III. Однако ход процесса растворения зависит от положения фигуративной точки раствора относительно линии соллутуса. В областях IIa, III и IVa, т. е. в той части фазовой диаграммы, которая лежит ниже линии соллутуса, любой водный раствор будет недонасыщен относительно любого состава твердого раствора хотя бы по одному из компонентов (т. е. хотя бы одно из  $\Delta\mu_i < 0$ ). Поэтому в условиях, обеспечивающих постоянство состава водного раствора, растворение не может сопровождаться одновременной кристаллизацией нового материала на растворяющейся подложке или около нее. В этом случае одновременные процессы роста—растворения становятся возможными, только если растворяющийся кристалл изменяет состав водного раствора (отсутствие перемешивания, малое отношение объемов водного раствора и кристалла). Выше линии соллутуса, в областях IIb и IVb, водный раствор оказывается перенасыщенным относительно некоторых составов твердых растворов по обоим компонентам (т. е.  $\Delta\mu_{BA} > 0$  и  $\Delta\mu_{CA} > 0$ ). В этих случаях возможно протекание сопряженных реакций роста—растворения при постоянном составе водного раствора и без массопереноса на макроуровне.

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРИСТАЛЛА С ПЕРЕНАСЫЩЕННЫМ РАСТВОРОМ

Взаимодействие кристалла с растворами «чужого» состава рассматривались в работах А. Э. Гликина с соавт. (Гликин, 1995, 1996, 2004; Glikin e. a., 2003; Крючкова и др., 2002; Волошин и др., 2003; Voloshin e. a., 2004) и трактовались на основании анализа фазовых диаграмм с точки зрения баланса массы в обменных реакциях. Данный подход позволяет предсказать многие особенности поведения таких систем, но лишь на качественном уровне. В этом и следующем разделах мы дадим более подробный подход к количественному описанию обменных процессов в системах «твердый раствор—водный раствор».

Итак, если взять водный раствор на линии соллутуса, то возможно либо растворение помещенного в него кристалла твердого раствора, либо истинное равновесие с ним. С другой стороны, для любой точки соллутуса, кроме точки равновесия, химический потенциал хотя бы одного компонента в растворе больше, чем в кристалле. Увеличивая общую концентрацию соли или понижая температуру раствора, можно добиться того, что химический потенциал второго компонента в водном растворе сравняется с химическим потенциалом этого компонента в кристалле, т. е., раствор станет насыщенным относительно данного кристалла по одному компоненту и останется перенасыщенным по другому. В результате кристалл будет находиться с раство-

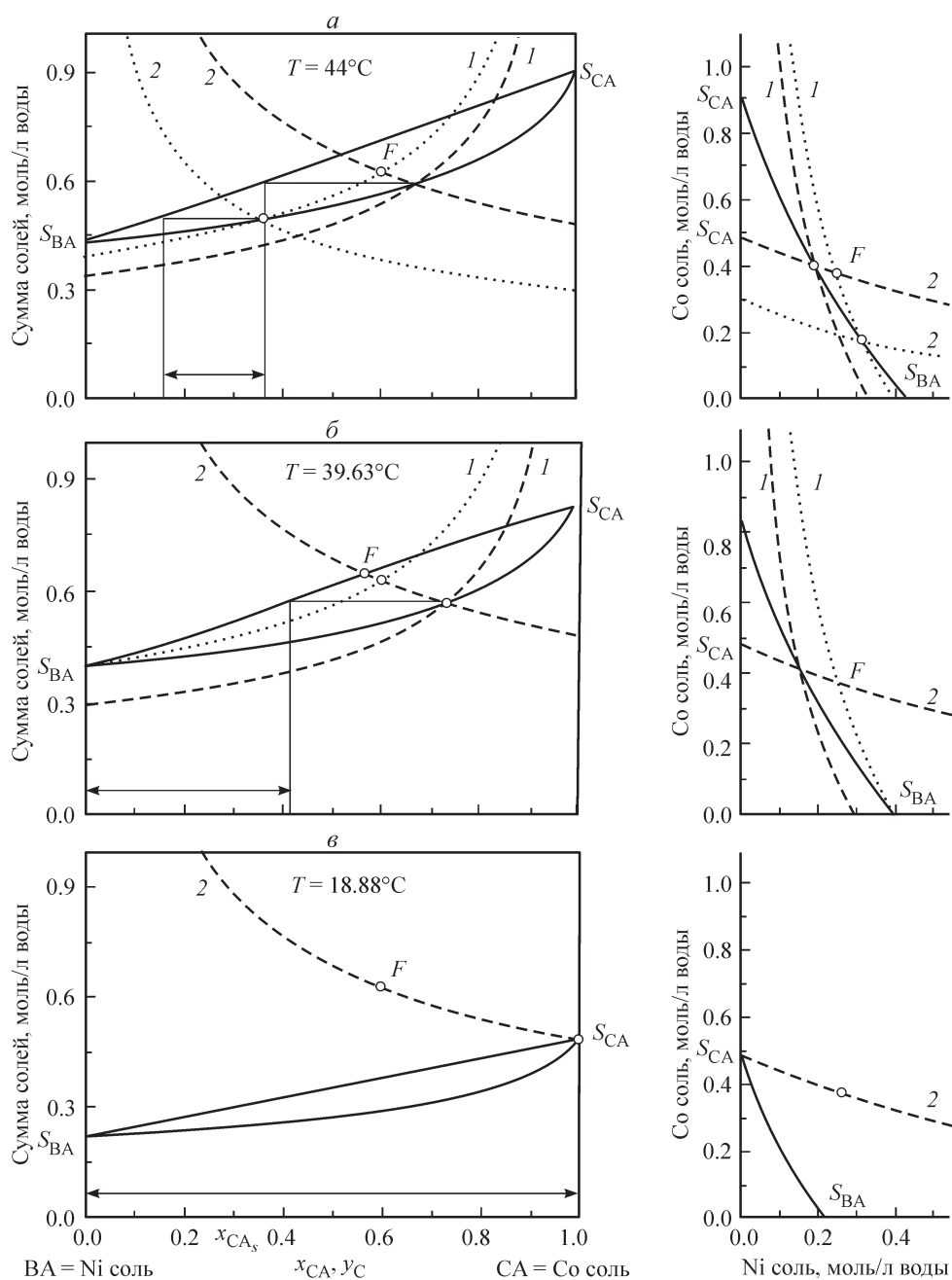


Рис. 2. Интервалы составов твердых растворов (двусторонние стрелки), относительно которых водный раствор F, насыщенный при 50 °С, перенасыщен при температурах 44 (а), 39.63 (б) и 18.88 °С (в).

1 и 2 — линии частных равновесий по компонентам ВА и СА этого раствора с граничными твердыми растворами данных интервалов. На графики также нанесены соответствующие изотермы. Левая колонка — модифицированные диаграммы Липпмана, правая — диаграммы Скрейнемакерса. Система  $(Ni,Co)(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - H_2O$  (Ni = B, Co = C,  $(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O = A$ ).

ром в состоянии квазиравновесия — он не растворяется, а движущая сила для его роста отсутствует. По сути, хотя и в другом изложении, такой подход уже использовался (Astilleros e. a., 2003; Prieto e. a., 2007) при определении пересыщения в системах «твердый раствор—водный раствор». На качественном уровне наличие критического переохлаждения, требуемое для остановки растворения кристалла, было предсказано в работах А. Э. Гликина с соавт. (Гликин, 1996, 2004; Крючкова и др., 2002; Волошин и др., 2003; Voloshin e. a., 2004). Дальнейшее переохлаждение раствора приведет к росту кристалла. Однако состав нарастающего слоя целиком определится составом водного раствора и не будет соответствовать составу затравки. Обращаем особое внимание на то, что следует четко разделять эти две различные возможности: прекращение растворения затравки (движущая сила растворения отсутствует) и рост кристалла (раствор перенасыщен относительно твердого раствора некоторого состава, а барьеры для кристаллизации отсутствуют или преодолены). Рассмотрим два важных варианта на конкретном примере той же системы —  $(\text{Ni},\text{Co})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ .

*Вариант 1.* Переохладим насыщенный при  $50^\circ\text{C}$  раствор с составом левой части  $y_C$  на величину  $\Delta T$  и определим интервал составов твердых растворов, относительно которых данный водный раствор будет перенасыщен ( $\Delta\mu_{\text{BA}} > 0$  и  $\Delta\mu_{\text{CA}} > 0$ ). Рассмотрим изотерму, соответствующую новой температуре. Фигуративная точка водного раствора F лежит теперь выше солютуса (рис. 2). Точки твердых растворов, ограничивающие искомый интервал составов, будут находиться на солидусе этой изотермы, а соответствующие им точки солютуса будут лежать на линиях частных равновесий граничных твердых растворов с исходным водным раствором F (на рис. 2 по компоненту ВА для левого, СА — для правого граничных составов). Уравнения соответствующих линий частных равновесий (8) и (9) позволяют вычислить искомые составы твердых растворов:

$$x_{\text{BA}}^{(\text{B})} = \frac{y_{\text{B}} c^2}{f_{\text{BA}} s_{\text{BA}}^2} = \frac{c_{\text{B}}(c_{\text{B}} + c_{\text{C}})}{f_{\text{BA}} s_{\text{BA}}^2}, \quad (12)$$

$$x_{\text{CA}}^{(\text{C})} = \frac{y_{\text{C}} c^2}{f_{\text{CA}} s_{\text{CA}}^2} = \frac{c_{\text{C}}(c_{\text{B}} + c_{\text{C}})}{f_{\text{CA}} s_{\text{CA}}^2}. \quad (13)$$

Здесь концентрации относятся к исходной точке F, а растворимости крайних членов — к новой изотерме, для которой производится поиск составов твердого раствора. В случае неидеального твердого раствора решение этих уравнений возможно лишь численно, так как коэффициенты активности твердого раствора зависят от его состава. Подстановка полученных величин

Fig. 2. Solid solution ranges (double-sided arrows) for which aqueous solution F saturated at  $50^\circ\text{C}$  is supersaturated at  $44$  (a),  $39.63$  (b) and  $18.88^\circ\text{C}$  (c). 1 and 2 — lines of partial equilibria between corresponding aqueous solution and boundary solid solutions with respect to components BA and CA. Left column — modified Lippmann diagrams, right column — Schreinemakers diagrams. The isotherms are shown as well. System  $(\text{Ni},\text{Co})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ni} = \text{B}$ ,  $\text{Co} = \text{C}$ ,  $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{A}$ ).



$x$  в уравнения (8) и (9) позволяет построить линии частных равновесий для каждого из граничных твердых растворов и исходного водного раствора (рис. 2). Итак, если точка F находится на изотерме, то имеет место истинное равновесие ( $\Delta\mu_{iA} = 0$  для обоих компонентов), не растворяются только кристаллы состава  $x_{CAS}$  (рис. 1). При задании некоторого переохлаждения раствор оказывается перенасыщен относительно некоторого интервала составов (на рис. 2, а для изотермы  $T = 44$  °С этот интервал распространяется на  $x_{CAS}$  от 0.16 до 0.36). При дальнейшем увеличении переохлаждения (изотерма  $T = 39.63$  °С на рис. 2, б) химический потенциал одного из компонентов (в рассматриваемом примере ВА) в водном растворе становится больше, чем в кристалле для любых твердых растворов, и водный раствор становится перенасыщенным для интервала  $x_{CAS}$  от 0 до 0.42. Если переохлаждение оказывается достаточно большим (больше 31.12 °С, что соответствует изотерме  $T = 18.88$  °С), то данный водный раствор будет перенасыщен относительно кристаллов всего изоморфного ряда (рис. 2, в).

*Вариант 2.* Заданы состав переохлажденного водного раствора ( $c$  и  $y_C$ ) и состав кристалла, равновесного с ним при данном переохлаждении по одному из компонентов (для этого компонента  $iA$   $\Delta\mu_{iA} = 0$ , а для другого  $\Delta\mu_{iA} > 0$ ). Надо определить значение переохлаждения водного раствора. В зависимости от того, для какого компонента  $\Delta\mu_{iA} = 0$ , нужно выбрать уравнение или и вычислить растворимость соответствующего крайнего члена изоморфного ряда для искомой изотермы. Далее, зная зависимость растворимости данного крайнего члена ряда от температуры, можно определить температуру изотермы и искомое переохлаждение. Важным частным случаем является определение переохлаждения данного водного раствора относительно помещенного в него кристалла крайнего члена изоморфного ряда ( $x_{iA} = 1$ ). Тогда необходимую растворимость можно найти как  $s_{iA} = c \sqrt{y_i} = \sqrt{c_i(c_B + c_C)}$ .

Мы провели сопоставление расчетных переохлаждений ( $\Delta T_X$ ), при которых прекращается растворение затравок чистых компонентов в водных растворах сульфата-хромата калия разного состава (предполагается постоянство состава раствора вокруг кристалла), с имеющимися в литературе данными  $\Delta T_D$  для этой системы (Гликин, 1996, 2004). Растворимости крайних членов ряда  $K_2(S,Cr)O_4$  в интервале  $T = 20—50$  °С могут быть вычислены как  $s_S = 0.4333 + 0.0103T$  моль/кг воды и  $s_{Cr} = 3.186 + 0.0074T$  моль/кг воды (Kasatkin e. a., 1995; Гликин, 2004), параметр неидеальности твердого раствора  $Q/RT = 0.55$ . Результаты (табл. 1) показывают, что практически всегда расчетные переохлаждения весьма велики, и они значительно выше реально достигаемых величин. Исключение составляют опыты, в которых растворы, обогащенные сульфат-ионом ( $y_{Cr} < 0.6$ ), взаимодействуют с чистым сульфатом калия. В этом случае, как правило,  $\Delta T_D \gg \Delta T_X$ , хотя иногда  $\Delta T_D < \Delta T_X$ . К сожалению, данная система не является удачной для анализа подобных процессов, так как хромат-ион склонен к полимеризации и образованию различных соединений, которые могут как изменять кинетику роста (растворения) кристаллов, так и просто менять концентрацию хромат-иона в растворе. Кроме того, эта система характеризуется очень большим коэффициентом распределения  $D_{eq} \approx 50$ , что также усложняет получение надежных результатов. В частности, подобные сложности проявляются в том, что одни и те же

или очень близкие по составу растворы могут обладать разными точками насыщения и для одних и тех же затравок показывать разные величины  $\Delta T_D$  (Гликин, 1996, 2004). Однако в любом случае можно сказать, что поведение системы значительно отличается от теоретических предсказаний, а значит, существуют дополнительные механизмы, определяющие переход от растворения кристаллов к росту, что мы теперь и рассмотрим.

#### ВКЛАД НАПРЯЖЕНИЙ ГЕТЕРОМЕТРИИ

Самый тривиальный вариант, объясняющий существенно большие предсказанные переохлаждения по сравнению с наблюдаемыми, заключается в следующем: как только некоторое количества вещества из кристалла перешло в водный раствор, он становится перенасыщенным в отношении некоторого твердого раствора, отличающегося по составу от затравочного кристалла. Начинается нарастание на затравку нового слоя, что не всегда можно уверенно отличить от прекращения растворения затравки, особенно для системы  $K_2(S,Cr)O_4$ . Именно такие обменные процессы растворения—кристаллизации лежат в основе концепции метасоматического замещения (Гликин, Синай, 1983; Крючкова и др., 2002; Гликин, 2004; Волошин и др., 2003; Voloshin e. a., 2004; Putnis, Mezger, 2004; Putnis e. a., 2005). Поскольку затравка в растворе уже имеется, то барьера для трехмерного зародышеобразования преодолевать не надо, и на ее поверхности должно начаться образование островков новой фазы практически сразу после начала опыта. Иначе говоря, дополнительное переохлаждение вообще не требуется, а период до начала роста (предростовой период) должен определяться общей скоростью растворения кристалла и быть небольшим, что не соответствует выводам, следующим из анализа экспериментальных данных (Гликин, 2004). Таким образом, для объяснения существенных переохлаждений раствора, необходимых для остановки растворения и начала роста, нужно предположить наличие некоторого энергетического барьера.

Таким барьером может служить изменение химического потенциала компонентов твердого раствора вследствие напряжений гетерометрии (несоответствия), возникающих между затравкой большой толщины и тонким выросшим слоем. Влияние напряжений гетерометрии на равновесие, кинетику роста и коэффициент распределения в системах «твердый раствор—водный раствор» рассматривалось в ряде работ (Дорфман и др., 1979; Volkhovityanov, 1981, 1982; Болховитянов, 1983, 1990; Мошкин и др., 2000) и подробно разбиралось нами (Shtukenberg e. a., 2006). Поэтому здесь мы приведем лишь необходимые формулы. За счет вклада упругой энергии уравнения (3) и (4) примут вид

$$c_{eqU}^2 y_{BA} = s_{BA}^2 f_{BA} x_{BA} \exp\left(\frac{U_{BA}}{RT}\right), \quad (14)$$

$$c_{eqU}^2 y_{CA} = s_{CA}^2 f_{CA} x_{CA} \exp\left(\frac{U_{CA}}{RT}\right). \quad (15)$$

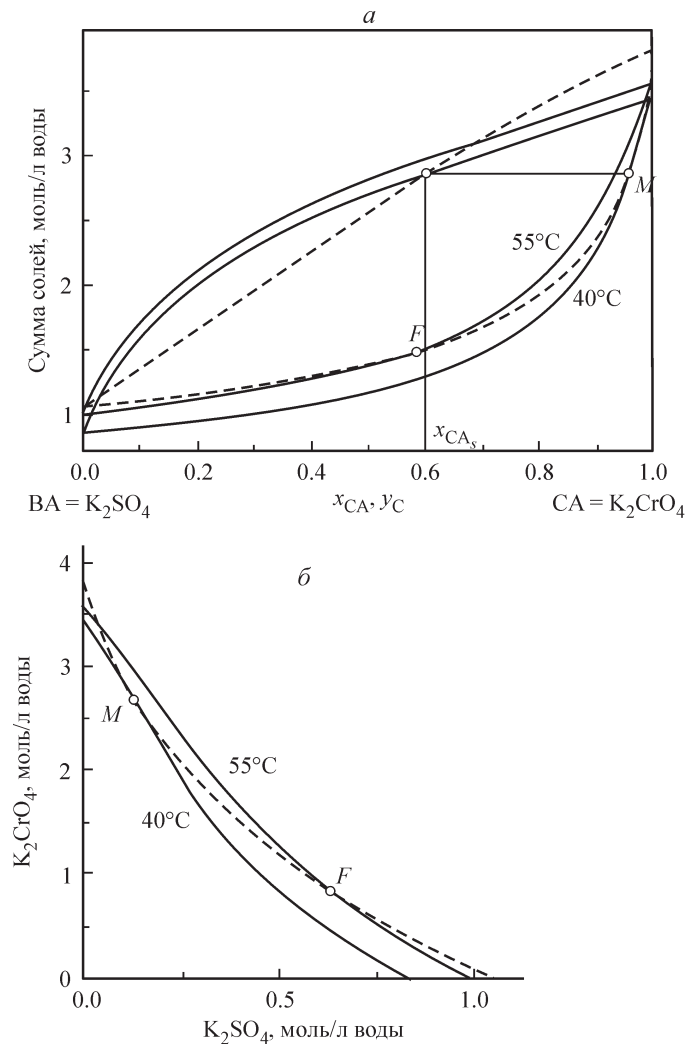


Рис. 3. Влияние напряжений гетерометрии на фазовые равновесия в системе  $K_2(S,Cr)O_4-H_2O$ .

Для затравки состава  $x_{CA_s} = 0.6$  фазовая диаграмма (изотерма  $40^\circ C$ ) изменяется к виду, показанному *штрихами*. Для сопоставления показана равновесная диаграмма, рассчитанная для температуры  $55^\circ C$ .  
*a* — модифицированная диаграмма Липпмана, *б* — диаграмма Скрейнмакера.

Fig. 3. Effect of misfit strain on the phase equilibria. System  $K_2(S,Cr)O_4-H_2O$ . For the seed crystal  $x_{CA_s} = 0.6$  the phase diagram (isotherm  $40^\circ C$ ) changes to the diagram shown by dashed lines. For comparison the equilibrium phase diagram for  $55^\circ C$  is shown as well. *a* — modified Lippmann diagram, *b* — Schreinemakers diagram.

Парциальные вклады компонентов твердого раствора в упругую энергию могут быть вычислены как  $U_{BA} = U_0(x_{BA} - x_{BA_s})(2 - x_{BA} - x_{BA_s})$  и  $U_{CA} = U_0(x_{CA_s}^2 - x_{CA}^2)$ , где  $U_0 = Ew(\Delta a/a)^2/(1 - \nu)$ ,  $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $w$  — мольный объем,  $\Delta a/a$  — относительная разница параметров элементарной ячейки между крайними членами изоморфного ряда

в плоскости растущей грани, а подстрочный индекс  $s$ , как и ранее, относится к затравочному кристаллу.

Напряжения гетерометрии изменяют фазовую диаграмму, и ее вид зависит от состава затравки. На рис. 3 показана диаграмма системы  $K_2(S, Cr)O_4-H_2O$ , рассчитанная для температур 40 и 55 °С. Если кристаллизация водных растворов разного состава, насыщенных при 40 °С, происходит на затравку  $x_{CAS} = 0.6$ , то за счет упругой энергии несоответствия решеток растворимости твердых растворов и коэффициенты распределения меняются, формируя новую диаграмму, показанную на рис. 3 штриховой линией. Значения констант, использованных при расчете:  $\Delta a/a = 0.026$ ,  $E = 5 \cdot 10^{10}$  н/м<sup>2</sup>,  $\nu = 0.3$ ,  $w = 68$  см<sup>3</sup>/моль. Увеличивая растворимость твердых растворов напряжения, создают дополнительное эффективное переохлаждение  $\Delta T_U$  для начала кристаллизации на «чужую» подложку. Например, водный раствор F, который без учета вклада напряжений является насыщенным при температуре 55 °С, при росте на затравку  $x_{CAS} = 0.6$  оказывается насыщенным только при температуре 40 °С, т. е. для начала кристаллизации на затравку раствор надо переохладить относительно исходной точки насыщения на  $\Delta T_U = 15$  °С. Очевидно, что если состав водного раствора соответствует точке M на рис. 3, т. е. составы затравки и кристаллизующегося слоя одинаковы, то напряжений гетерометрии не возникает и фазовые диаграммы в этой точке, построенные с учетом вклада напряжений и без него, совпадают.

Минимальные переохлаждения  $\Delta T_G$ , необходимые для начала кристаллизации на затравки чистых компонентов при нулевом предростовом периоде (последнее условие исключает существенный массоперенос в растворе) были измерены для двух изоморфных рядов (Гликин, 2004; Крючкова и др., 2002). Для ряда  $(Ni, Co)(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (табл. 1) несоответствие решеток  $\Delta a/a = 0.0016$  ( $E = 7 \cdot 10^{10}$  н/м<sup>2</sup>,  $\nu = 0.3$ ,  $w = 209$  см<sup>3</sup>/моль), что дает  $\Delta T_U < 0.6$  °С. Это близко к экспериментальным данным  $\Delta T_G = 0.6-1.7$  °С (Гликин, 2004; Крючкова и др., 2002). При этом во всех случаях  $\Delta T_x > \Delta T_U$  (табл. 2), так что кристаллизация нового вещества должна происходить на растворяющуюся затравку, что и наблюдается на практике. Вместе с тем в эксперименте минимальное переохлаждение начала роста слабо и немонотонно меняется при изменении состава водного раствора относительно затравки постоянного состава. Расчет же предсказывает очень резкое увеличение этого переохлаждения при удалении от состава раствора, соответствующего используемой затравке (табл. 1). Причины такого поведения пока непонятны.

Для ряда бифталат калия-рубидия  $(Rb, K)HC_8H_4O_4$  несоответствие решеток существенно больше  $\Delta a/a = 0.008$  ( $E = 1.7 \cdot 10^{10}$  н/м<sup>2</sup>,  $\nu = 0.3$ ,  $w = 133$  см<sup>3</sup>/моль). Это, согласно расчету, дает гораздо большее минимальное переохлаждение начала роста при нулевом предростовом периоде  $\Delta T_U = 13.9$  °С. Полученная величина неплохо (расхождение всего в 2 раза) согласуется с имеющимися данными по взаимодействию чисто рубидиевого раствора с калиевой затравкой  $\Delta T_G \approx 7$  °С (Гликин, 2004). При этом следует учесть, что вероятность образования дислокаций несоответствия и некогерентной границы раздела фаз в этой системе значительна уже при разнице составов 10—15 % (Кузьмина и др., 2001). Это приводит к снижению энергетических барьеров и дополнительного переохлаждения  $\Delta T_U$  для формирования

Таблица 1

Экспериментально наблюдаемые  $\Delta T_G$  и расчетные  $\Delta T_U$  и  $\Delta T_X$  переохлаждения (в °С), необходимые для начала кристаллизации вещества на затравку из растворов разного состава при нулевом предростовом периоде (экспериментальные данные цит. по: Гликин, 2004)

Measured  $\Delta T_G$  and calculated  $\Delta T_U$  and  $\Delta T_X$  supercoolings required for immediate crystallization on the seed crystal from aqueous solutions of different compositions.  
Experimental data: Glikin, 2004

$y_{\text{Co}}$	Затравка $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			Затравка $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
	$\Delta T_G$	$\Delta T_X$	$\Delta T_U$	$\Delta T_G$	$\Delta T_X$	$\Delta T_U$
1	0.6	33.7	0.59	0	0	0
0.89	1.1	14.5	0.21	1.2	9.1	0.085
0.73	1.2	6.3	0.052	1.5	18.6	0.26
0.50	1.0	4.3	0.027	1.7	21.9	0.33
0.26	0.8	1.8	0.006	1.6	27.2	0.43
0	0	0	0	1.4	36.8	0.54

Примечание. Изоморфный ряд:  $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Isomorphous series:  $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

ния слоя другого состава. Возможно, именно благодаря этим факторам роль напряжений гетерометрии не столь заметна, что послужило основанием для вывода об их незначительном вкладе для данной системы (Волошин и др., 2003; Voloshin e. a., 2004).

Для ряда  $\text{K}_2(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4$  проводились измерения температуры прекращения растворения, а не начала роста (Гликин, 1996, 2004). Тем не менее интересно сравнить полученные величины  $\Delta T_D$  с расчетными  $\Delta T_U$ . Для данной системы несоответствие параметров решеток крайних членов ряда довольно велико ( $\Delta a/a = 0.026$ ), что приводит к большим величинам расчетных переохлаждений  $\Delta T_U$  для всех ситуаций, кроме тех, когда раствор, обогащенный сульфат-ионом, взаимодействует с сульфатом калия (табл. 2). Для всех остальных опытов экспериментальные и расчетные величины  $\Delta T_D$  и  $\Delta T_U$  достаточно близки (табл. 2). Это дает основание предположить, что в экспериментах могло фиксироваться не прекращение растворения, а начало роста. Особо внимания заслуживают опыты № 10—25, когда раствор, обогащенный сульфат-ионом, взаимодействует с сульфатом калия (табл. 2). В опытах № 11—14 и 16—23  $\Delta T_D$  гораздо выше величин  $\Delta T_X$  и  $\Delta T_U$ , которые в свою очередь должны быть незначительны, так как в этих опытах на затравку сульфата калия должен кристаллизоваться почти чистый сульфат калия. Причины несоответствия непонятны; вероятно, суть заключается в недостаточной возможности осуществить контроль состояния раствора (см. конец предыдущего раздела). В пользу этого свидетельствуют опыты № 10, 15, 24, 25, в которых прекращение растворения фиксируется при гораздо меньших переохлаждениях и находится в лучшем соответствии с теоретическими расчетами (табл. 1).

**Квазиравновесия переохлажденных растворов (в °С)  
с кристаллами разного состава для изоморфного ряда  $K_2(S,Cr)O_4$   
(экспериментальные данные цит. по: Гликин, 2004)**

**Quasiequilibria between supercooled solutions and crystals of different compositions  
for the series  $K_2(S,Cr)O_4$  (experimental data: Glikin, 2004)**

Номер по: Гликин, 2004	$y_{Cr}$	Затравка $K_2CrO_4$			Затравка $K_2SO_4$		
		$\Delta T_D$	$\Delta T_X$	$\Delta T_U$	$\Delta T_D$	$\Delta T_X$	$\Delta T_U$
1	0.983	4.55	39.0	3.8	7.7	40.1	27.4
2	0.975	6.1	59.7	6.8	8.95	31.5	18.9
3	0.969	14.3*	75.9	9.0	9.35	25.5	13.9
4	0.961	9.6	79.4	10.1	6.2	28.5	15.2
5	0.965	14.5	71.6	9.8	12.6	30.7	13.6
6	0.963	4.6	83.4	10.3	8.8	25.0	13.0
7	0.962	5.2	85.1	10.2	2.75	25.2	12.9
8	0.959	0.95	83.3	11.3	3.8	24.5	12.3
9	0.967	12.15*	89.2	9.9	4.25	23.4	12.1
10	0.043	>30*	453**	42.0	0.25	0.08	0.0002
11—14	0.078—0.193	>14—32*	420—445**	42.1—43.5	17.35—29.1*	0.16—0.51	<0.007
15	0.193	—	—	—	0.15	0.51	0.0065
16—21	0.271—0.566	>27—32	336—403**	39—41.5	>21—29*	0.7—2.8	0.01—0.19
22	0.193	>16*	259**	42.4	>15*	6.5	0.006
23	0.233	>25*	281**	42.4	>22*	5.2	0.01
24	0.566	—	—	—	9.6	3.05	0.22
25	0.271	—	—	—	1.0	0.78	0.015

Примечание. № 24, 25 — результаты дополнительных опытов, выполненных по той же методике (аналитик О. И. Артамонова); \* — опыты с запараживанием раствора; \*\* — расчетные данные по переохлаждениям >40 °С, показывающие, что переохлаждение очень велико;  $\Delta T_D$ ,  $\Delta T_U$ ,  $\Delta T_X$  — переохлаждения: экспериментальное, расчетное, расчетное с учетом напряжений гетерометрии соответственно.

### ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

В предыдущих разделах нами построена феноменологическая термодинамическая модель взаимодействия бинарного водного раствора с твердым, учитывающая как чисто физико-химическое взаимодействие между компонентами водного и твердого растворов, так и влияние напряжений гетерометрии при росте на «чужую» затравку. В рамках этой модели удастся в первом приближении описать имеющиеся экспериментальные данные по трем изоморфным рядам (Гликин, 2004). Вместе с тем некоторые особенности поведения этих систем не укладываются в предлагаемую теоретическую модель, что требует ее уточнения. Для этого необходимо в первую очередь учесть изменение состава раствора в ходе процесса, а также вклад кинети-

ческих факторов (зависимость скоростей растворения и роста от состава кристалла и водного раствора). Некоторые первые шаги в этом направлении были сделаны нами ранее (Shtukenberg *et al.*, 2006), однако они явно недостаточны.

Для иллюстрации возможной роли изменения состава раствора рассмотрим влияние перемешивания на предростовой период, наблюдающийся при взаимодействии переохлажденного раствора бифталата рубидия с кристаллами бифталата калия (Гликин, 2004). В условиях свободной конвекции он составляет 2—3 мин, в то время как перемешивание раствора со скоростью 8 об/с увеличивает его до 50—53 мин. Можно предположить, что для начала роста необходимо изменение состава раствора в диффузионной пограничной зоне за счет растворения кристалла. Считая, что в условиях естественной конвекции толщина диффузионного пограничного слоя примерно равна размеру кристалла (около 2 мм), получим объем раствора в диффузионной зоне порядка 0.2 мл. За счет растворения затравки объем раствора 0.2 мл насыщается калием за 2—3 мин. При перемешивании необходимо насытить существенно больший объем раствора (в пределах объема кюветы 50 мл), на что при той же линейной скорости растворения затравки необходимо 500—750 мин. Это на порядок больше наблюдаемых величин. Правда, надо учесть, что перемешивание раствора существенно увеличивает скорость роста кристалла, а само перемешивание может не быть эффективным во всем объеме раствора, что должно приводить к более быстрому наступлению роста. С другой стороны, при взаимодействии раствора сульфата магния с кристаллами сульфата никеля перемешивание раствора снижает предростовой период, хотя и незначительно (Гликин, 2004). К сожалению, экспериментальных данных по этому вопросу чрезвычайно мало.

Что касается роли собственно кинетических факторов, то необходима дальнейшая разработка теории. В частности, большое значение могут иметь наличие и величина перекрестных кинетических коэффициентов, описывающих «увлечение» одного из компонентов в направлении отрицательной движущей силы ( $\Delta\mu_{iA} < 0$ ) положительным потоком второго компонента. В некоторых случаях такой эффект наблюдается экспериментально (Van Erk, 1982). Это могло бы объяснить обнаруженную (Гликин, 2004) и обсуждавшуюся выше немонотонность поведения параметров частного равновесия водного раствора с кристаллом твердого раствора «чужого» состава.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 05-05-64289).

#### Литература

Азимов П. Я., Штукенберг А. Г. Расчет фазовых диаграмм водно-солевых систем с твердыми растворами // Журн. неорг. химии. **2000**. Т. 45, № 8. С. 1424—1432.

Болховитянов Ю. Б. Контактные явления на стадии установления равновесия между жидкой и твердой фазами применительно к жидкофазной гетероэпитаксии соединений  $A^{III}B^V$  / Материалы электронной техники. Ч. 1. Физико-химические основы методов синтеза. Новосибирск: Наука, **1983**. С. 62—82.

Болховитянов Ю. Б. Единый механизм релаксации неравновесной границы раздела жидкое—твердое перед жидкофазной гетероэпитаксией соединений  $III—V$  // Рост кристаллов. Т. 18. М.: Наука, **1990**. С. 158—172.

- Волошин А. Э., Гликин А. Э., Ковалев С. И., Руднева Е. Б.* Морфологические эффекты при жидкофазной эпитаксии (на примере системы  $\text{KHPt—RbHPt—H}_2\text{O}$ ) // Кристаллография. **2003**. Т. 48, вып. 6. С. 1112—1123.
- Гликин А. Э.* К теории образования изоморфно-смешанных кристаллов // ЗВМО. **1995**. Вып. 5. С. 125—134.
- Гликин А. Э.* О равновесных переохлажденных растворах в связи с образованием изоморфно-смешанных кристаллов // ЗВМО. **1996**. Вып. 5. С. 103—111.
- Гликин А. Э.* Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Изд-во «Журнал Нева», **2004**. 320 с.
- Гликин А. Э., Синай М. Ю.* Экспериментальное изучение генезиса монокристалльных псевдоморфоз // ЗВМО. **1983**. Вып. 6. С. 742—748.
- Горштейн Г. И., Силантьева Н. И.* Распределение изоморфных и изодиморфных компонентов между твердой и жидкой фазами при кристаллизации из водных растворов. II. Равновесие в некоторых системах с компонентами — двойными солями типа шенитов // Журн. неорг. химии. **1954**. Т. 24, № 1. С. 29.
- Дорфман В. Ф., Петрушинина С. А., Шупегин М. Л.* Смещение точки ликвидуса раствора-расплава при эпитаксии напряженных гранатов // Докл. АН СССР. **1979**. Т. 246. С. 1159—1162.
- 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  $(\text{Co,Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // ЗВМО. **2002**. Вып. 3. С. 62—77.
- Кузьмина М. А., Мошкин С. В., Шахвердова И. П.* Дефекты и напряжения гетерометрии в изоморфно-смешанных кристаллах с изменяющимся составом // Кристаллография. **2001**. Т. 46. С. 1098—1101.
- Мошкин С. В., Кузьмина М. А., Болдырева О. М., Иванова Т. И.* Процессы роста изоморфно-смешанных кристаллов в нестационарных условиях. 1. Равновесия и квазиравновесия // Кристаллография. **2000**. Т. 45, вып. 6. С. 1126—1132.
- Трейвус Е. Б.* Способ изображения составов изоморфных кристаллов и находящихся с ними в равновесии трехкомпонентных растворов // Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 4 / Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: ЛГУ, **1982**. С. 140—142.
- Трейвус Е. Б.* Об изотермических диаграммах тройных систем, содержащих бинарный твердый раствор // Вестник СПбГУ. **2000**. Сер. 7. Вып. 2 (№ 15). С. 14—23.
- Штукенберг А. Г., Азимов П. Я.* Учет неидеальности твердого раствора при расчете фазовых диаграмм водно-солевых систем с непрерывными твердыми растворами // Журн. неорг. химии. **2001**. Т. 46, № 10. С. 1755—1758.
- Astilleros J. M., Pina C. M., Fernandez-Diaz L., Putnis A.* Supersaturation functions in binary solid solution-aqueous solution systems // Geochim. Cosmochim. Acta. **2003**. Vol. 67. P. 1601—1608.
- Bolkhovityanov Yu. B.* The peculiarities of isothermal contact of liquid and solid phases during the LPE of  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  compounds // J. Cryst. Growth. **1981**. Vol. 55. P. 591—597.
- Bolkhovityanov Yu. B.* The contact phenomena between the liquid phase and the substrate during LPE of  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  compounds // J. Cryst. Growth. **1982**. Vol. 57. P. 84—90.
- Glikin A. E., Kovalev S. I., Rudneva E. B., Kryuchkova L. Yu., Voloshin A. E.* Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions I. General concept on the example of the system  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{—RbHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$  // J. Cryst. Growth. **2003**. Vol. 255. P. 150—162.
- Glynn P. D., Reardon E. J.* Solid-solution aqueous-solution equilibria: Thermodynamic theory and representation // Amer. J. Sci. **1990**. Vol. 290. P. 164—201.
- Glynn P. D., Reardon E. L., Plummer L. N., Busenberg E.* Reaction path and equilibrium end-points in solid-solution aqueous-solution systems // Geochim. Cosmochim. Acta. **1990**. Vol. 54. P. 267—282.
- Glynn P.* Solid-solution solubilities and thermodynamics: Sulfates, carbonates and halides / Sulfate minerals: Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance: Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 40. Washington DC, **2000**. P. 480—511.
- Kasatkin I. A., Glikin A. E., Bradaczek H., Franke W.* Kinetics of mixed crystal  $\text{K}_2(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$  growth from aqueous solution // Cryst. Res. Technol. **1995**. Vol. 30. P. 659—666.
- Lippmann F.* Phase diagrams depicting the aqueous solubility of mineral systems // N. Jb. Miner. Abh. **1980**. Vol. 139, N 1. P. 1—25.



*Prieto M., Astilleros J.M., Pina C.M., FernAndez-Diaz L., Putnis A.* Supersaturation in binary solid solution — aqueous solution systems. Comment on «Crystallization kinetics in binary solid solution-aqueous solutions systems» by *Shtukenberg A. G., Punin Y. O., Azimov P.* // *Am. J. Sci.* **2006**. Vol. 306. P. 553—574.) // *Am. J. Sci.* **2007**. Vol. 307. (In press).

*Putnis A.* Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms // *Miner. Mag.* **2002**. Vol. 66. P. 689—708.

*Putnis C. V., Mezger K.* A mechanism of mineral replacement: Isotope tracing in the model system KCl—KBr—H<sub>2</sub>O // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2004**. Vol. 68. P. 2839—2848.

*Putnis C. V., Tsukamoto K., Nishimura Y.* Direct observations of pseudomorphism: compositional and textural evolution at a fluid-solid interface // *Amer. Miner.* **2005**. Vol. 90. P. 1909—1912.

*Shtukenberg A. G., Punin Y. O., Azimov P.* Crystallization kinetics in binary solid solution-aqueous solutions systems // *Amer. J. Sci.* **2006**. Vol. 306. P. 553—574.

*Van Erk W.* Growth of a mixed crystal from an ideal dilute solution // *J. Cryst. Growth.* **1982**. Vol. 57. P. 71—83.

*Voloshin A. E., Kovalev S. I., Rudneva E. B., Glikin A. E.* Phenomena and mechanisms of mixed crystal formation in solutions II. Mechanisms of interface processes // *J. Cryst. Growth.* **2004**. Vol. 261. P. 105—117.