

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПО ИЗОМОРФНОМУ СОСТАВУ ПРИ СПОНТАННОМ ОСАЖДЕНИИ

*Крючкова Л.Ю.<sup>1</sup>, Синай М.Ю.<sup>1</sup>, Ширяев А.А.<sup>2</sup>, Толкачев М.Д.<sup>3</sup>, Гликин А.Э.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет;

<sup>2</sup>Институт кристаллографии РАН, Москва;

<sup>3</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

Теоретический анализ процесса массового осаждения смешанных кристаллов из водных растворов и экспериментальные исследования роста монокристаллов в тройных системах с изоморфными компонентами [1,2] показывают, что распределение таких кристаллов по составу в спонтанно образованных ансамблях не тривиально. Наши опыты были поставлены в связи с прогнозом полимодального распределения кристаллов по составу из растворов смешанного состава.

Изучались составы кристаллов  $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , спонтанно осажденных из растворов с разным соотношением изоморфных компонентов при переохлаждениях 20 и 10 °С. После задания нужного переохлаждения раствор подвергался интенсивному перемешиванию в течение 10-15 с, затем раствор быстро сливался, а осадок высушивался фильтровальной бумагой. У индивидов осадка, имевших размеры порядка первых десятков микрон, определялось соотношение изоморфных компонентов рентген-флуоресцентным методом ( $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и микрозондовым методом ( $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Анализировались распределения кристаллов по составу в связи с условиями эксперимента для выборок, содержащих обычно 100-120 кристаллов; представительность была обоснована для ряда условий контрольными измерениями выборок до 400-500 индивидов. Рентген-флуоресцентный анализ проводился на синхротронном излучении (synchrotron ANKA: Карлсруэ, Германия). Микрозондовое исследование проводилось на растровом электронном микроскопе РЭМ АВТ-55 с энергодисперсионной приставкой (ИГГД РАН, аналитик М.Д.Толкачев). Рентгенофазовый анализ проб  $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с соотношением изоморфных компонентов 50/50 и 30/70 вес. % для переохлаждения 20 °С не выявил фаз изоморфного ряда  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и других примесей.

Распределения асимметричны, проявлены дополнительные моды, которые осложняют распределения или находятся за пределами основных максимумов. При исследованиях микрозондовым методом основные максимумы расщеплены и, таким образом, проявлена бимодальность распределения (в некоторых случаях полимодальность). При этом расщепленный максимум бимодального распределения сохраняет свою

форму с изменением состава раствора и переохлаждения, закономерно смещаясь в сторону одного из крайних членов. Однако при рентген-флюоресцентном анализе такая картина не обнаруживается. Вместе с тем рентгенографическое исследование составов спонтанно осажденных смешанных кристаллов  $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$  (также в ряду  $\text{K}(\text{Br},\text{Cl})$ ) выявило сложную зависимость состава от размера кристалла при разном количественном соотношении фракций в разных условиях [3].

Таким образом, исследования, проводимые разными методами, показывают, что при спонтанном осаждении изоморфно-смешанных кристаллов их распределение по составу имеет сложный характер. Однако форма распределения пока не может быть конкретизирована. Данные разных методов не могут считаться полностью сопоставимыми. В частности, кристаллы в выборках для рентген-флюоресцентного и микрозондового анализов имели близкие размеры и лишь позднее обнаружилась связь между размером и составом. Остается открытым вопрос о природе бимодальности микрозондовых определений: она может быть связана с особенностями приготовления образцов.

Авторы благодарят Н.Н.Машьянову за участие в микрозондовых исследованиях. Работа поддержана грантами РФФИ № 04-05-64416, АНКА (2005 г.) и фондом им. Гумбольдта.

1. Гликин А.Э. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Журнал "Нева". 2004. 320 с.

2. 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  $(\text{Co},\text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) // Записки ВМО. 2002. № 3. С. 62-77.

3. Гликин А.Э., Барц Р., Вунсдрегт К., Гилле П., Крючкова Л.Ю., Шнайдер Ю., Штарк Р. Явления саморегулирования изоморфного состава при кристаллизации из растворов. Наст. издание.