

кристаллов. Методика эксперимента заключалась в следующем: исходный раствор ( $X_{\text{KBr}}=42$  мол. %) быстро переохлаждался до появления первых кристаллов. Полученный поликристаллический осадок отделялся от раствора и просушивался. Оставшийся раствор перегревался и перемешивался, после чего ему снова задавалось переохлаждение и осаждалась вторая серия смешанных кристаллов. Таким методом было получено четыре серии смешанных кристаллов. При этом общей закономерности в изменении составов пока не прослеживается.

**Валовой состав ансамблей смешанных кристаллов, выращенных из растворов разного состава**

X(KBr)liq	параметр эл. ячейки	X(KBr)solid	k(KBr)=solid/liqid
42,17	6,361	22,1107	0,52
62,54	6,473	58,3684	0,93
80,96	6,549	82,9718	1,02

Из указанных растворов выращивались также монокристаллы методом снижения температуры. Исходный раствор герметизировался и помещался в термостат. Кристаллы росли в течение 8-10 часов при переохлаждении в 5-8 С. Кристаллы визуальнo неоднородные, зачастую их морфология сходна с ранее описанной. Состав монокристаллов, согласно результатам РФА, более бромистый, чем валовой состав ансамбля смешанных кристаллов, осажденных из того же исходного раствора. Смешанные кристаллы имеют более совершенное строение, чем кристаллы крайних членов ряда.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-05-00380*

RMS DPI 2007-1-22-0

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ЭВАПОРИТОВЫХ МИНЕРАЛОВ С УЧЕТОМ  
ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИД-БРОМИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
THERMODYNAMIC MODELING OF EVAPORITE MINERALS  
CRYSTALLIZATION WITH CHLORIDE-BROMIDE SOLID SOLUTIONS  
FORMATION**

**Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.  
Charykova M.V., Charykov N.A.**

*St.-Petersburg State University, m-char@yandex.ru*

The calculation of thermodynamic parameters for the modeling of natural brines containing  $\text{Br}^-$  was carried out. Excess functions were represented by the Pitzer's model (for the liquid solutions) and the regular solutions model (for the solid solutions). The five-component reciprocal water-salt system  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ||  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  at 25°C was considered as the basic one. For this system and for all its subsystems – 5 quaternary systems ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ||  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ||  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ||  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,

$\text{Mg}^{2+}$ ||  $\text{Cl}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ||  $\text{Br}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ) and 9 ternary systems – equilibrium phase diagrams (isotherms of solubility) were calculated. In some of these diagrams fields or curves of crystallization of different solid solutions (formed by individual salts, its hydrates or ternary compounds) exist. The results of phase equilibrium calculation are fairly well consistent with experimental solubility data.

Большая часть галогенных пород содержит химические примеси, включающие микрокомпоненты природных рассолов. Осаждение микрокомпонентов может происходить непосредственно в результате ступенчатости рассолов или являться следствием химического взаимодействия последних с вмещающими породами. При этом микрокомпоненты могут образовывать самостоятельные акцессорные минералы (например, образующиеся на ранних стадиях ступенчатости морской воды барит и целестин, или кристаллизующийся на стадии осаждения калийных солей дугласит ( $\text{K}_2\text{FeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )) или входить в качестве изоморфных примесей в кристаллическую решетку эвапоритовых минералов (например, замещение калия в карналлите аммонием и рубидием). Одним из наиболее хорошо изученных микрокомпонентов природных рассолов является бром (бромид-ион). Не образуя собственных минералов, он изоморфно замещает хлорид-ионы в галите, сильвине, карналлите, бишофите. Отношение содержаний хлоридных и бромидных ионов в жидкой и твердых фазах (бромхлорный коэффициент  $\text{Br}^- \cdot 10^3 / \text{Cl}^-$ ) является наиболее часто используемым геохимическим индикатором условий соленаккумуляции.

Целью настоящей работы является расчет термодинамических параметров модели природных рассолов, учитывающей присутствие бромид-ионов в растворах и кристаллизующихся из них солях. В качестве модельной нами была выбрана пятикомпонентная взаимная система  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ||  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  при 25°C. Она включает пять четырехкомпонентных подсистем: три взаимные –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ||  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ||  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ||  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  и две системы с общим анионом –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ||  $\text{Cl}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ||  $\text{Br}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . Для каждой из них (а также для тройных подсистем) нами рассчитаны диаграммы растворимости при 25°C. На диаграммах четырехкомпонентных взаимных систем (в индексах Йенеке ионов) можно видеть области кристаллизации твердых хлорид-бромидных растворов на основе эвапоритовых минералов галита, сильвина, бишофита, карналлита, а также бромида натрия  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Полями кружками и линиями обозначены результаты расчета, остальные точки – экспериментальные составы жидкой фазы (литературные данные различных авторов). Обозначения неинвариантных точек: E – эвтоника, P – перитоника, O – проходная. Направление нод схематически обозначено тонкими линиями, возле которых указано значение мольной доли хлорид-иона в соответствующем твердом растворе.

Наиболее сложной и интересной является диаграмма растворимости

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

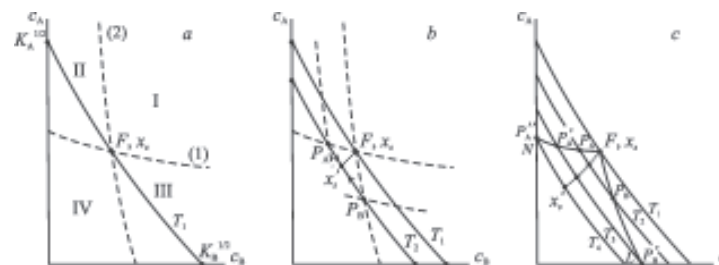
quantitative agreement with the experimental observations and conceptual grounds published recently [1].

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 (А,В)С-Н<sub>2</sub>О.

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