

К ОНТОГЕНИИ ИЗОМОРФНО-СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Гликин А.Э.¹ (glikin@ag2460.spb.edu), Крючкова Л.Ю.¹ (2106@list.ru),
Плоткина Ю.В.² (jplotkina@yandex.ru),
Синай М.Ю.¹ (m-sinay@yandex.ru), Таратин Н.В.¹ (taratin@rambler.ru)
Санкт-Петербургское отделение. ¹СПбГУ. ²ИГГД РАН

TO THE ONTOGENY OF ISOMORPHIC-MIXED CRYSTALS

Glikin A.E.¹ (glikin@ag2460.spb.edu), Kryuchkova L.Yu.¹ (2106@list.ru),
Plotkina Yu.V.² (jplotkina@yandex.ru),
Sinay M.Yu.¹ (m-sinay@yandex.ru), Taratin N.V.¹ (taratin@rambler.ru)
Saint Petersburg branch. ¹SPbSU, ²IPGG RAS

Детальное исследование внешней и внутренней морфологии смешанных кристаллов методами атомно-силовой микроскопии и компьютерной микротомографии выявило систематически проявляющиеся нано-микро-неоднородности индивидов, не свойственные веществам фиксированного состава. Рельеф поверхности усложнен произвольно перемежающимися элементами роста и растворения. Объем кристалла характеризуется хаотично-мозаичным распределением участков, отличающихся разным соотношением изоморфных компонентов, что проявляется наряду с зональностью и секториальностью индивидов. Распределения смешанных кристаллов по составу и размерам при массовом осаждении отличаются бимодальностью или полимодальностью. Кристаллы наибольшей и наименьшей фракций (<10 и >100 мкм соответственно) примерно одинаково обогащены одним из компонентов (в разных системах его растворимость может быть либо большей, либо меньшей), т.е. пересыщение не влияет на состав через скорость роста; средний состав осадка также не зависит от пересыщения. Эти фундаментальные эффекты отражают специфику роста смешанных кристаллов и определяются двумя факторами [1, 2].

Один из них – реакция метасоматического обмена между кристаллом и раствором (реакция высаливания). Обмен протекает либо сам по себе, либо в комбинации с ростом или растворением. Он реализуется посредством одновременных актов растворения и автоэпитаксиального нарастания, распределенных по поверхности в форме случайно чередующихся микроучастков, размеры которых варьируют в диапазоне порядков 0.1-100 мкм. Участки произвольным образом блуждают по поверхности, а какие-то из них могут исчезать или появляться (при этом пограничный слой раствора также становится неоднородным с соответствующим изменяющимся распределением неоднородностей по

составу). Нарастающие слои перекрывают эти поверхностные мозаики, препятствуя их гомогенизации. В свою очередь новые слои претерпевают такие же процессы, захораниваются в негомогенизированном состоянии последующими слоями и т.д. В результате смешанный кристалл оказывается сложенным когерентными блоками [3, 4], составы которых варьируют в широких пределах, тяготея к некоторым дискретным значениям. Это свойство мозаичного распределения компонентов, наблюдавшееся на всех искусственных и природных кристаллах, тестированных методом рентгеновской микротомографии, ограничивает перспективы выращивания и использования монокристаллов переменного состава. Отметим, что описанный непрерывный обмен изоморфными компонентами между кристаллом и раствором является универсальным механизмом саморегулирования кристаллом состава. Выживают только те участки поверхности и только те индивиды осадка, которые случайно оказались окруженными порциями раствора «подходящего» состава, а остальные растворяются. Растворение вызывает новые стадии высаливания, выживание некоторых участков и индивидов твердой фазы с растворением других и т.д.

Другой фактор – особое состояние метастабильного гетерогенного равновесия раствора с твердой фазой, в котором могут находиться кристаллы по крайней мере двух дискретных составов. Это состояние, прогнозируемое путем теоретического физико-химического анализа и доказанное экспериментально, обусловлено тем, что в системе с изоморфными компонентами пересыщение тормозит и при определенных условиях останавливает стадию растворения затравки и, в свою очередь, реакцию высаливания в целом. Согласно косвенным данным устойчивость спонтанно образующихся на поверхности ростовых эпитаксиальных протуберанцев действительно определяется их принадлежностью к определенным составам изоморфного ряда. Протуберанцы промежуточного состава оказываются неустойчивыми. Дискретное распределение кристаллов по составу при массовом осаждении также интерпретируется как тяготение к составам, соответствующим гетерогенным метастабильным равновесиям. Сочетание взаимно подходящих друг другу твердофазовых и жидких областей в определенной мере случайно, однако подчеркнем, что наиболее устойчива локальная микросистема, соответствующая метастабильному гетерогенному равновесию, т.к. в ней не происходит ни рост, ни растворение и сохраняется постоянный состав фаз.

Работа поддержана Госконтрактом 02.523.12.2004 (проект ДН-08/07-03) и РФФИ (грант 07-05-00380).

1. Гликин А.Э. Полимнерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Журнал «Нева», 2004. 320 с.
2. Glikin A.E. Polymineral-Metasomatic Crystallogenesi. New York: Springer LLC. 2009. 314 p.
3. Glikin A.E., Kryuchkova L.Yu., Plotkina Yu.V., Sinai M.Yu. Formation of mixed crystals and epitaxial overgrowth – crystallogenic grounds of isomorphism // BIWIC 2008 – 15th Int. Workshop on Industrial Crystallization. Magdeburg. H. Lorenz and H. Kaemmerer (eds.). Shaker Verlag, Aachen. 2008. P. 2–9.
4. Taratin N.V., Kryuchkova L.Yu., Plotkina Yu.V., Glikin A.E. Substance distribution and micro-texturing of mixed crystals grown in aqueous systems on the examples of K(Cl,Br) and $K_2(Co,Ni)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ series // BIWIC 2008 – 15th Int. Workshop on Industrial Crystallization. Magdeburg. H. Lorenz and H. Kaemmerer (eds.). Shaker Verlag, Aachen. 2008. P. 147–152.