

ГЕОЛОГИЯ

УДК 548.5

*А. Г. Штукенберг, Ю. О. Пунин***О СВЯЗИ СЕКТОРИАЛЬНОСТИ ИЗОМОРФНО-СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ИХ СОСТАВОМ И СКОРОСТЬЮ РОСТА**

Секториальность, то есть неодинаковая концентрация собственных или примесных компонентов в секторах роста разных простых форм [1] — чрезвычайно распространенное явление (нам известно более 40 минеральных видов, кристаллы которых обладают секториальностью). Изучение секториальности важно как для понимания фундаментальных механизмов роста кристаллов, так и для практического использования результатов в генетической минералогии и при промышленном выращивании кристаллов.

Вместе с тем механизмы и условия формирования секториальных кристаллов исследованы очень слабо. В особенности это касается изоморфно-смешанных кристаллов с широкими пределами смесимости, для которых, согласно правилу Пеликана, секториальность вообще не должна иметь места [1]. В частности, практически не изучен такой важный вопрос, как влияние состава твердого раствора и условий роста кристалла на возникновение и степень проявления секториальности. Основной целью данной работы и является восполнение данного пробела. В качестве объектов исследования использовались соли Туттона и нитраты двухвалентных металлов, легко кристаллизующиеся из низкотемпературных водных растворов и дающие твердые растворы с непрерывной смесимостью изоморфных компонентов.

Экспериментальная часть. Нами была исследована секториальность кристаллов, принадлежащих к шести изоморфным рядам солей Туттона (вид симметрии $2/m$) и двум рядам нитратов двухвалентных металлов (вид симметрии 23) (табл. 1). Смешанные кристаллы солей Туттона выращивались из водных растворов при температуре $36,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в химических стаканах объемом 400 мл путем спонтанного выпадения и на затравки, методом изотермического снижения пересыщения в условиях естественной конвекции. Пересыщение ξ , определенное как отношение массы избыточного (выпавшего) вещества к массе вещества в данном насыщенном растворе, варьировало в интервале от 0 до 0,2. Длительность опытов составляла от 2 дней до 2 недель. Кристаллы нитратов выращивались при температурах $30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$, как в химических стаканах объемом 400 мл в условиях естественной конвекции путем изотермического снижения пересыщения или испарения растворителя ($\xi = 0\text{--}0,2$), так и в кристаллизаторе объемом 2,5 л методом снижения температуры в условиях сильного принудительного перемешивания ($\xi \approx 0,01$). Длительность опытов составляла от 2 дней до 2 месяцев. Исходные растворы приготавливались исходя

Секториальность в кристаллах исследованных изоморфных рядов

Изоморфный ряд	Предпочтительное обогащение секторов роста	$\Delta x_{\max} / \bar{x}$ для $\Delta x_{\max}$, ат. доли	Дополнительные данные
Соли Туттона			
$(\text{NH}_4)_2(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni: $\{001\} > \{110\}$	0,09 / 0,50	См. рис. 1а
$(\text{NH}_4)_2(\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni: $\{001\} > \{110\}$	0,07 / 0,32	См. рис. 1б
$(\text{NH}_4)_2(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Zn: $\{001\} > \{110\}$	0,12 / 0,90*	
$(\text{NH}_4)_2(\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni: $\{001\} > \{110\}$	0,10 / 0,80 [#]	
$(\text{NH}_4)_2(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co: $\{001\} > \{110\}$	0,12 / 0,43**	
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}((\text{Cr}_x\text{S}_{1-x})\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cr: $\{001\} \approx \{110\}$	<0,01 / 0,65 [#]	
Нитраты			
$(\text{Sr}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{NO}_3)_2$	Sr: $\{111\} > \{100\}$ Sr: $\{111\} < \{100\}$	0,07 / 0,37 0,02 / 0,90	См. рис. 2, 4
$(\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{NO}_3)_2$	Pb: $\{111\} > \{100\}$	0,03 / 0,75	См. рис. 3

Примечания: * дополнительно к этой точке имеется еще одна точка с $\Delta x / \bar{x} = 0,04 / 0,75$; ** дополнительно к этой точке имеется еще одна точка с $\Delta x / \bar{x} = 0,09 / 0,41$; [#] приведены данные для единственной экспериментальной точки.

из диаграмм совместной растворимости соответствующих систем. Ввиду отсутствия в справочниках необходимых данных для используемых температур кристаллизации диаграммы рассчитывались по предложенной нами ранее модели [2].

Составы выращенных кристаллов в случае солей Туттона определялись колориметрическим методом на полированных срезах, а в случае нитратов — микрозондовым методом (сканирующий электронный микроскоп АВТ 55 с приставкой для микрозондового анализа LINK AN 10000, аналитик М. Д. Толкачев).

Результаты экспериментов. Как показано в табл. 1, большинство исследованных изоморфных рядов обладает секториальностью в распределении изоморфных компонентов. Выявленные схемы предпочтительного захвата компонентов секторами роста совпадают с таковыми для имеющихся в литературе данных по изоморфным рядам $(\text{NH}_4)_2(\text{Zn}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2(\text{Co}, \text{Zn})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3] и $(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{NO}_3)_2$ [4].

Для четырех изоморфных рядов нами была исследована зависимость межсекториальных различий в составе кристалла Δx от среднего состава кристалла $\bar{x}$ (рис. 1–3). Здесь $\bar{x}$ определяется как среднее между составами сравниваемых секторов роста, а x обозначает мольную долю данного компонента в позиции, где происходит изоморфное замещение. В целом Δx увеличивается к середине изоморфных рядов, однако ход зависимости $\Delta x(\bar{x})$ может быть различным. В самом простом варианте ряда $(\text{NH}_4)_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 1а) межсекториальные различия почти параболически увеличиваются к середине ряда, смещение максимума относительно середины ряда невелико, если вообще имеет место. В случае изоморфного ряда $(\text{NH}_4)_2(\text{Zn}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1б) зависимость $\Delta x(x)$ более сложная, и максимум сильно смещен в сторону никелевого члена. Наконец, для ряда $(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{NO}_3)_2$ (рис. 2а) максимум величины $\Delta x = x_{\text{Sr}\{111\}} - x_{\text{Sr}\{100\}}$, находящийся примерно в середине ряда, осложняется инверсией знака Δx и, соответственно, появлением минимума вблизи стронциевого члена ряда. Особенно хорошо эта инверсия видна при сопоставлении

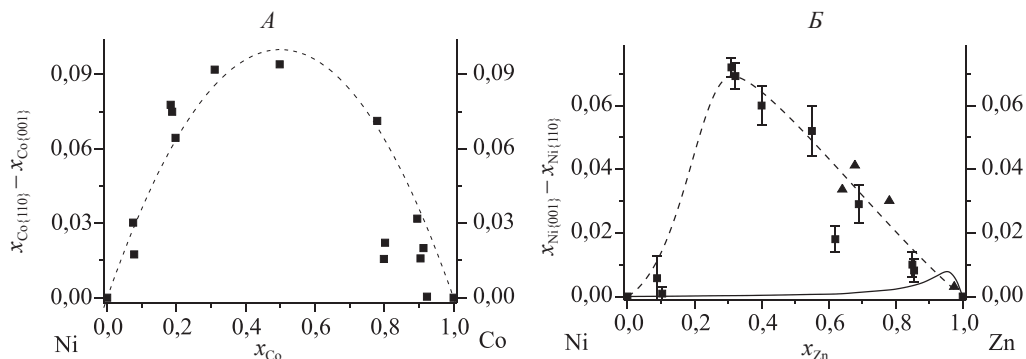


Рис. 1. Зависимость межсекториальных различий концентрации изоморфного компонента от его средней концентрации в кристалле для изоморфных рядов солей Туттона (температура роста 36,5 °С, пересыщение $\xi \leq 0,2$, рост в режиме естественной конвекции)

a — ряд $(\text{NH}_4)_2(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, штриховая линия соответствует параболе; *б* — ряд $(\text{NH}_4)_2(\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (квадратики). Для сопоставления треугольниками показаны результаты для схожего изоморфного ряда $\text{K}_2(\text{Zn},\text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (пересчет данных [3]). Штриховая линия — интерполяция экспериментальных данных, сплошная линия — расчет по кинетической модели.

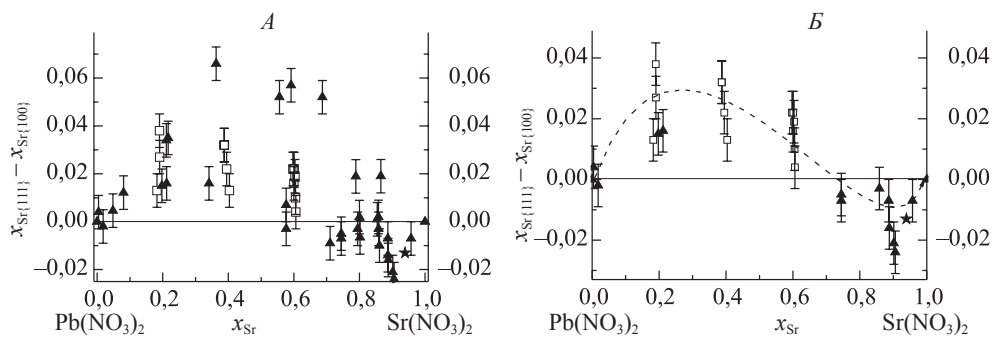


Рис. 2. Зависимость межсекторальной разницы в концентрациях компонентов твердого раствора $(\text{Sr}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{NO}_3)_2$ от состава кристалла. Треугольники — рост в режиме естественной конвекции при $T = 31,6\text{--}32^\circ\text{C}$, квадратики — рост при принудительном перемешивании раствора при $T = 32\text{--}40^\circ\text{C}$, звездочка — данные работы [4] для роста путем испарения воды в режиме естественной конвекции при $T = 40\text{--}45^\circ\text{C}$

A — все данные, *Б* — показаны только точки, полученные при очень низких пересыщениях $\xi < 0,02$. Пунктирная линия показывает общую тенденцию изменения Δx .

секториальности в кристаллах, выращенных при низких пересыщениях (рис. 2б). Таким образом, обнаруживается достаточно разнообразное поведение межсекториальных различий в концентрациях компонентов в зависимости от среднего состава кристалла.

Для солей Туттона влияние скорости роста (пересыщения) на секториальность кристаллов нами не исследовалось, поскольку из литературы известно, что для изоморфного ряда $\text{K}_2(\text{Zn}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ оно незначительно [3]. Для ряда $(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{NO}_3)_2$ влияние пересыщения оказалось существенным. В кристаллах, близких по составу к стронциевому члену ряда, при больших пересыщениях $\Delta x = x_{\text{Sr}\{111\}} - x_{\text{Sr}\{100\}} > 0$, и далее при постепенном снятии пересыщения в ходе кристаллизации эта величина уменьшается по модулю, достигая в некоторой точке нулевого значения и переходя в область $\Delta x < 0$ (рис. 4). Тенденция к снижению Δx при уменьшении пересыщения обнаруживается и при сравнении кристаллов,

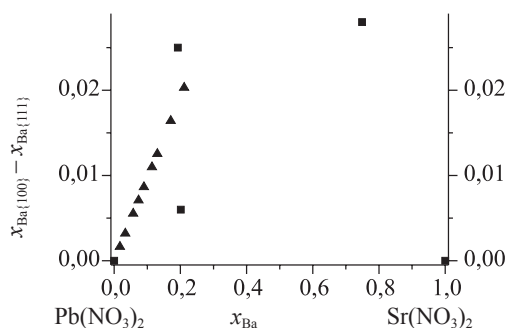


Рис. 3. Зависимость межсекториальной разницы в концентрациях компонентов твердого раствора $(\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{NO}_3)_2$ от состава кристалла. Рост в режиме естественной конвекции. Квадратики — данные для кристаллов, выросших при $T = 31,6^\circ\text{C}$. Треугольники — данные, полученные для одного кристалла ($T = 18\text{--}25^\circ\text{C}$), трендовая зональность которого (обогащение Pb) возникла за счет фракционирования компонентов при испарении воды

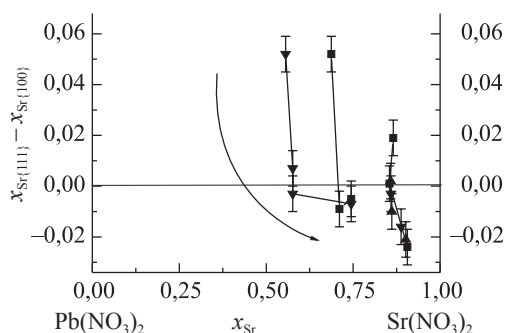


Рис. 4. Изменение межсекториальных различий (общий тренд показан стрелкой) в кристаллах $(\text{Sr}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{NO}_3)_2$ при снятии пересыщения в растворе в ходе кристаллизации (точки для индивидуальных кристаллов показаны разными значками и соединены линиями)

структурой граней разных простых форм — см., например, [11–13]. Это наиболее популярный механизм, и для соединений, кристаллизующихся из низкотемпературных водных растворов, по-видимому, он и является основным.

По своей сути механизм возникновения секториальности за счет избирательной адсорбции очень близок к механизму ростовой диссимметризации, когда позиции одной правильной системы точек, эквивалентные в объеме кристалла, становятся неэквивалентными на его поверхности и заполняются упорядоченно изоморфными атомами [14,15]. В обоих случаях в основе селективного захвата компонентов лежит неэквивалентность

выращенных в режиме естественной конвекции при разных, в том числе и больших пересыщениях, с кристаллами, выращенными в режиме вынужденной конвекции при низких пересыщениях (см. рис. 2).

Обсуждение результатов. К настоящему времени предложено два основных механизма возникновения секториальности. Первый вариант предполагает, что избирательное встраивание разных сортов атомов в разные грани кристалла определяется только разной кинетикой роста граней, то есть какая-либо селективная адсорбция компонентов отсутствует [5–8]. В случае диффузионного или смешанного режима кристаллизации различия в скоростях роста граней обуславливают разную степень накопления одного из компонентов в диффузионном слое у поверхности кристалла. При росте из расплава такой механизм может быть эффективным. Однако, как показывают оценки, например, [9], в случае роста из растворов его вклад оказывается весьма незначительным, и в дальнейшем мы будем им пренебрегать. В работе [10] предложена модификация данного механизма для случая кинетического режима кристаллизации, когда различия в потоках компонентов на разные грани приводят к различным эффективным коэффициентам распределения компонентов. Это вполне возможно при росте кристаллов из растворов, однако сколько-либо детальная разработка этого механизма отсутствует.

Во втором варианте причиной возникновения секториальности является селективная адсорбция компонентов на гранях кристалла, связанная с разной атомной

позиций относительно фронта роста кристалла. Главное различие между этими явлениями заключается в том, что при секториальности позиции одной правильной системы точек остаются эквивалентными, а при диссимметризации эта эквивалентность нарушается.

Рассмотрение механизма ростовой диссимметризации [14,15] на основе анализа равновесных коэффициентов распределения компонентов по неэквивалентным позициям показало, что зависимость разницы в заселенностях позиций от среднего состава кристалла может быть параболической или близкой к ней, с максимумом, находящимся примерно в середине ряда. Поэтому и для разницы в составах секторов роста следует ожидать подобной зависимости $\Delta x(\bar{x})$. Для кристаллов, растущих из растворов, практически отсутствуют данные по влиянию состава кристалла на секториальность. Обзор имеющегося в литературе материала показывает, что при небольших содержаниях в кристалле одного из компонентов межсекториальные различия линейно растут при общем увеличении концентрации этого компонента в кристалле, то есть $\Delta x \sim \bar{x}$. Некоторые примеры показаны на рис. 5. Аналогичная тенденция наблюдается и в некоторых наших экспериментах (см. рис. 3). Можно также упомянуть практически линейную зависимость межсекториальных различий состава от соотношения S/As в арсенопирите [17], усиление секториальности при увеличении количества примесей редкоземельных элементов в синтетических цирконах [18], усиление секториальности в алмазе при увеличении концентрации бора в шихте [19]. Все эти данные не противоречат изложенным выше соображениям о параболической зависимости $\Delta x(\bar{x})$, но вместе с тем они не дают и новой информации, поскольку вблизи точки $x=0$ практически любую зависимость $\Delta x(\bar{x})$ можно аппроксимировать линейной функцией.

Для ряда $(\text{NH}_4)_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где нами получены данные для всего интервала составов твердого раствора, зависимость $\Delta x(\bar{x})$ действительно очень близка к параболе (см. рис. 1а). Однако для ряда $(\text{NH}_4)_2(\text{Zn}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 1б) наблюдаем достаточно сильное смещение максимума с середины ряда, а для серии $(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{NO}_3)_2$ (см. рис. 2а) отличия становятся принципиальными, так как наряду с максимумом на кривой $\Delta x(\bar{x})$ появляется еще и минимум (инверсия знака Δx). Как видим, реальные зависимости

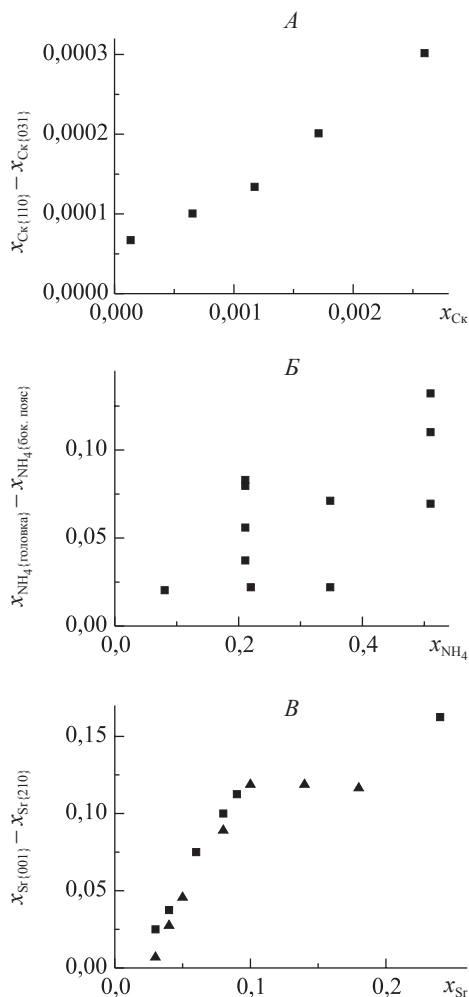


Рис. 5. Зависимость межсекториальных различий концентраций изоморфного компонента от его средней концентрации в кристалле

A — $\text{K}_2(\text{S,Cr})\text{O}_4$, пересчет данных [3];

B — $(\text{NH}_4,\text{K})_2\text{SO}_4$, по данным [9];

B — $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$, по данным [16], треугольники и квадратики — разные серии опытов.

$\Delta x(\bar{x})$ могут существенно отличаться от теоретических, диктуемых механизмом равновесной адсорбции в геометрически и энергетически различающихся позициях. Это не удивительно, так как проведенное исследование полностью игнорирует зависимость Δx от скорости роста. Поэтому такое рассмотрение недостаточно, и необходимо анализировать вклад кинетических эффектов в коэффициенты распределения, которые и могут приводить к сложному поведению $\Delta x(\bar{x})$.

Следуя феноменологическому подходу, развитому нами в работе [20], запишем выражения для потоков компонентов $j = B, C$ идеального твердого раствора (B, C) A в грани (а точнее в ступени на гранях) двух простых форм $i = 1, 2$

$$\begin{aligned} J_{BAi} &= k_{BAi}^+ (y_B a_B a_A - L_{BAi} x_{BAi}) \\ J_{CAi} &= k_{CAi}^+ (y_C a_C a_A - L_{CAi} x_{CAi}) \end{aligned}$$

Здесь a_j и a_A — активности компонентов водного раствора, $y_j = a_j / (a_B + a_C)$, k_{jAi}^+ — кинетические коэффициенты встраивания каждого из компонентов в соответствующую грань, отношение которых определяет коэффициент распределения при бесконечно большой скорости роста $K_{\infty j} = k_{BAi}^+ / k_{CAi}^+$. Величины L_{jAi} представляют собой отношения частот отрыва и встраивания атомов данного сорта j на грани i , и по порядку величины близки к произведениям растворимости чистых компонентов jA . Равновесный захват компонентов в торце ступени описывается коэффициентом распределения, отличным от равновесного

коэффициента распределения $K_{eq-i} = \frac{x_{BAeq-i}}{x_{CAeq-i}} \cdot \frac{y_C}{y_B} = \frac{L_{CAi}}{L_{BAi}}$ для объема кристалла K_{eq} , дополнительный подстрочный индекс eq обозначает равновесное значение переменной. Для граней разных простых форм K_{eq-i} различны, что приведет к различиям в составе поверхностных слоев граней разных простых форм.

При стационарном росте уравнения для потоков компонентов должны быть дополнены уравнением баланса массы

$$\frac{J_{BAi}}{J_{CAi}} = \frac{x_{BAi}}{x_{CAi}}.$$

С учетом очевидных соотношений $y_C = 1 - y_B$ и $y_{CAi} = 1 - x_{BAi}$ для граней каждой простой формы i можно получить одно уравнение

$$K_{\infty j} = \left[\frac{y_B(1 + \xi)^2}{x_{BAi}} - y_B - \frac{1 - y_B}{K_{eq-i}} \right] = \frac{1 - y_B}{1 - x_{BAi}} (1 + \xi)^2 - 1 + y_B K_{eq-i}, \quad (1)$$

которое и определяет закономерности секториального захвата компонентов.

Если состав кристалла не меняется при изменении пересыщения (скорости роста), то есть $x_{BAeq-i} = x_{BAi}$, тогда

$$K_{eq-i} \cdot \frac{1 - x_{BAeq-1}}{x_{BAeq-1}} = K_{eq-2} \cdot \frac{1 - x_{BAeq-2}}{x_{BAeq-2}} = \frac{1 - y_B}{y_B}.$$

В этом случае возникающая секториальность связана только с избирательной адсорбцией компонентов. Знак Δx всегда одинаков ($\Delta x = x_{BA1} - x_{BA2} > 0$ при $K_{eq-1} > K_{eq-2}$ и наоборот), и имеет место вариант, аналогичный описанному для случая ростовой диссимметризации [14,15] — параболическая зависимость с максимумом в середине ряда. Смещение максимума в этом случае может быть вызвано неидеальностью двумерного (одномерного для торца ступени) твердого раствора.

Если коэффициенты распределения одинаковы для граней разных простых форм $K_{eq-1} = K_{eq-2} = K_{eq}$, то есть избирательная адсорбция отсутствует, то секториальность может возникнуть только за счет кинетических эффектов [10]. В этом случае также величина $\Delta x = 0$ для крайних членов изоморфного ряда и достигает максимума для промежуточных членов. Для всего изоморфного ряда знак Δx всегда одинаковый, но не обязательно такой же, как в случае избирательной адсорбции. Форма кривой соответствует параболе с максимумом в середине ряда при больших скоростях роста, когда коэффициент распределения не зависит от состава кристалла, а зависит только от соотношения кинетических коэффициентов. При меньших пересыщениях кривая становится асимметричной. Для оценки вклада данного механизма для ряда $(\text{NH}_4)_2(\text{Zn}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нами рассчитана зависимость $\Delta x(\bar{x})$ теоретически (растворимости твердых растворов и кинетические константы граней $\{110\}$ и $\{001\}$ взяты из работ [21] и [22] соответственно). Величина Δx растет при увеличении пересыщения, поэтому мы сравнивали экспериментальные данные с расчетом для максимального используемого пересыщения $\xi = 0,2$ (см. рис. 1б). Как следует из сопоставления, наблюдаемая величина Δx значительно превосходит расчетную, а положение максимумов на кривых сильно различается. То есть, если вклад данного механизма и присутствует, то он весьма незначителен.

Наконец, в общем случае возможно получение более сложных зависимостей $\Delta x(\bar{x})$ с инверсией знака Δx . Инверсия возникает, если знаки Δx , обуславливаемые избирательной адсорбцией и кинетическими эффектами, различны, а скорость роста имеет промежуточное значение, не позволяя полностью доминировать ни одному из этих механизмов. Мы провели моделирование кривой $\Delta x(\bar{x})/\Delta x(\bar{x})$ для изоморфного ряда $(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{NO}_3)_2$ с учетом вкладов обоих механизмов. Из соотношения растворимостей [2,23] следует, что $K_{eq} \approx 0,2$, а определенное из эксперимента приближенное соотношение кинетических коэффициентов равно $K_{\infty\{111\}} = k_{\text{Sr}\{111\}}^+ / k_{\text{Pb}\{111\}}^+ \approx 80$. Хотя величина $K_{\infty\{100\}}$ экспериментально не определялась, но порядок ее должен быть сходным. Не сильно отклоняясь от этих величин (были использованы значения $K_{eq-\{111\}} = 0,21$, $K_{eq-\{100\}} = 0,17$, $K_{\infty\{111\}} = 10$, $K_{\infty\{100\}} = 40$), нам удалось практически точно воспроизвести экспериментальную зависимость $\Delta x(\bar{x})$ для пересыщения $\xi = 0,1$, которому соответствует значительная часть экспериментальных данных (см. рис. 6), что подтверждает данную гипотезу. Однако в этом варианте минимум Δx должен исчезать для роста при малых пересыщениях, что противоречит экспериментальным наблюдениям (рис. 2б, 4), то есть теория формирования секториальности нуждается в дальнейшей разработке.

Межсекториальные различия в концентрациях компонентов Δx могут по-разному зависеть от валового состава кристалла. В частности, возможна практически параболическая кривая $\Delta x(\bar{x})$ (ряд $(\text{NH}_4)_2(\text{Co}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), зависимость с сильно смещенным

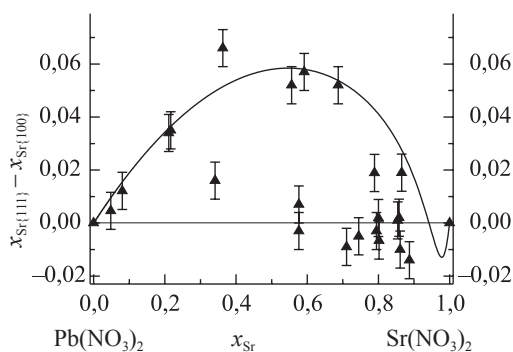


Рис. 6. Зависимость межсекториальной разницы в концентрациях компонентов твердого раствора $(\text{Sr}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{NO}_3)_2$ от состава кристалла (см. рис.2).

Показаны только точки, полученные при относительно высоких пересыщениях $\xi = 0,02-0,2$. Сплошная линия — результаты моделирования по уравнению (1) для пересыщения $\xi = 0,1$

максимумом (ряд $(\text{NH}_4)_2(\text{Zn}, \text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и даже с инверсией знака Δx (ряд $(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{NO}_3)_2$). Такое сложное поведение, по-видимому, связано с конкуренцией избирательной адсорбции компонентов и кинетики их встраивания в грани разных простых форм кристалла.

Полученные результаты показывают, что существует сильная зависимость секториальной селективности компонентов при кристаллизации от валового состава кристалла (а значит, и от состава маточной среды) и условий кристаллизации. Это позволяет объяснить наблюдающиеся большие вариации Δx в кристаллах одного и того же минерала, выросших в близких условиях. Например, в кристаллах пирита некоторые зоны одного кристалла могут обладать секториальностью в распределении Ag, Cu, As, а другие нет [24]. Кристаллы пирохлора, извлеченные из одной жилы на расстоянии 0,75 метра друг от друга, могут обнаруживать или не обнаруживать секториальность при схожем валовом составе [25]. В кристалле керстутита при переходе от внутренних зон к внешним секториальность усиливается [26], а в кристалле ставролита, наоборот, ослабляется [11]. В кристаллах амазонита в пределах одной и той же пегматитовой жилы секториальность возникает в ранних генерациях, но не возникает в поздних [27]. Значительные колебания межсекториальных различий в концентрациях компонентов в разных кристаллах при схожем валовом составе отмечаются и у пироксенов [28,29], причем сильные различия могут иметь место даже для кристаллов, извлеченных из одного образца. Все эти особенности поведения секториальности вполне укладываются в схему конкуренции двух механизмов ее формирования: избирательной адсорбции компонентов и кинетики их встраивания в грани разных простых форм кристалла.

Summary

Shtrukenberg A. G., Punin Yu. O. On relationship between sector zoning in isomorphic mixed crystals, crystal composition and growth rate.

Composition and growth rate effects on the sector zoning in crystals of solid solutions are considered. The Tutton salts and nitrates of divalent metals whose crystals were grown from low-temperature aqueous solutions are studied. The complicated relationships found between sector zoning and crystal composition can reflect competition between kinetic and adsorption nature of sector zoning.

Key words: sector zoning, solid solution, distribution coefficient, aqueous solution.

Литература

1. Леммлейн Г. Г. Секториальное строение кристалла. М.-Л., 1948.
2. Азимов П. Я., Штукенберг А. Г. Расчет фазовых диаграмм водно-солевых систем с твёрдыми растворами // Журн. неорг. химии. 2000. Т. 45, № 8.
3. Жмурова З. И., Хаимов-Мальков В. Я. Распределение изоморфных примесей при кристаллизации из водных растворов // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 1.
4. Wu L. J., Chen W. C., Li C. R. et al. Crystallization of $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{NO}_3)_2$ solid solutions from aqueous solutions // Cryst. Res. Technol. 2000. Vol. 35, N 5.
5. Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P. The distribution of solute in crystals grown from the melt // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21, N 11.
6. Albarede F., Bottinga Y. Kinetic disequilibrium in trace element partitioning between phenocryst and host lava // Geochim. Cosmochim. Acta. 1972. Vol. 36, N 2.
7. Tiller W. A., Ahn K.-S. Interface field effects on solute redistribution during crystallization // J. Cryst. Growth. 1980. Vol. 49, N 3.
8. Tiller W. A. The role of strongly interface/surface adsorbed impurities on the purification process via crystallization methods // J. Cryst. Growth. 1986. Vol. 75, N 1.
9. Пунин Ю. О., Сметанникова О. Г., Жогина А. Н., Артамонова О. И. Секториальность и двойникование кристаллов твердых растворов // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 7: Геология, география. 1999. Вып. 3 (№ 21).

10. Таусон В. Л. О формировании ростовой секториальной неоднородности изоморфно-смешанных кристаллов // Геохимия. 2005, № 4.
11. Hollister L. S. Origin, mechanism, and consequences of compositional sector zoning in staurolite // Amer. Mineral. 1970. Vol. 55, N 5/6.
12. Hollister L. S., Gancarz A. Compositional sector-zoning in clinopyroxene from the Narce Area, Italy // Amer. Mineral. 1971. Vol. 56, N 5/6.
12. Hollister L. S., Gancarz A. Compositional sector-zoning in clinopyroxene from the Narce Area, Italy // Amer. Mineral. 1971. Vol. 56, N 5/6.
13. Dowty E. Crystal structure and crystal growth II. Sector zoning in minerals // Amer. Mineral. 1976. Vol. 61, N 5/6.
14. Штукенберг А. Г., Пунин Ю. О. Оптические аномалии в кристаллах. СПб., 2004.
15. Штукенберг А. Г., Пунин Ю. О., Франк-Каменецкая О. В. Кинетическое упорядочение и ростовая диссимметрия кристаллических твердых растворов // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 12.
16. Sánchez-Pastor N., Pina C. M., Fernández-Díaz L. Relationship between crystal morphology and composition in the (Ba, Sr) SO₄-H₂O solid solution-aqueous solution system // Chem. Geol. 2006. Vol. 225, N 2.
17. Kerestedjian T. Chemical and morphological features of arsenopyrite, concerning its use as a geothermometer // Mineral. Petrol. 1997. Vol. 60, N 3/4.
18. Hanchar J. M., Finch R. J., Hoskin P. W. O. et al. Rare earth elements in synthetic zircon: Part I. Synthesis, and rare earth element and phosphorous doping // Amer. Mineral. 2001. Vol. 86, N 5/6.
19. Ченуров А. И., Жимулев Е. И., Федоров И. И. и др. Включения металла-растворителя и окраска в боросодержащих монокристаллах искусственного алмаза // Записки Всеросс. Минерал. Общ-ва. 2006. Ч. 135, № 6.
20. Shtukenberg A. G., Punin Yu. O., Azimov P. Crystallization kinetics in binary solid solution — aqueous solution systems // Amer. J. Sci. 2006. Vol. 306, N 7.
21. Hill A. E., Taylor W. J. Jr. Ternary systems. XXIII. Solid solutions among the picromerite double salts at 25 °C. The zinc, copper and nickel ammonium sulfates // J. Amer. Chem. Soc. 1938. Vol. 60, N 5.
22. Kuschel F., König A. N., Gropp R. Crystal growth in magnetic field (I). Crystallization of Me (NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O (Me = Zn, Cu, Ni, Fe) from aqueous solutions in moderate magnetic fields // Cryst. Res. Technol. 1982. Vol. 17, N 7.
23. Справочник химика. Т. 2, 3. М.-Л., 1965.
24. Chouinard A., Paquette J., Williams-Jones A. E. Crystallographic controls on trace-element incorporation in Auriferous pyrite from the Pascua epithermal high-sulfidation deposit, Chile-Argentina // Can. Mineral. 2005. Vol. 43, N 3.
25. Hodgson N. A., Le Bas M. J. The geochemistry and cryptic zonation of pyrochlore from San Vicente, Cape Verde Islands // Mineral. Mag. 1992. Vol. 56, N 1.
26. Mokhtari A., Velde D. Sector-zoned kaersutite in camptonites from Morocco // Mineral. Mag. 1987. Vol. 51, N1.
27. Вохменцев А. Я., Остроумов М. Н., Марин Ю. Б., Платонов А. Н. и др. Амазонит. М., 1989.
28. Downes M. J. Sector and oscillatory zoning in calcic augites from Mt. Etna, Sicily // Contrib. Mineral. Petrol. 1974. Vol. 47, N 3.
29. Ramløv J., Dymek R. F. Compositional zoning in hydrothermal aegirine from fenites in the Proterozoic Gardar Province, south Greenland // Eur. J. Mineral. 1991. Vol. 3, N 4.