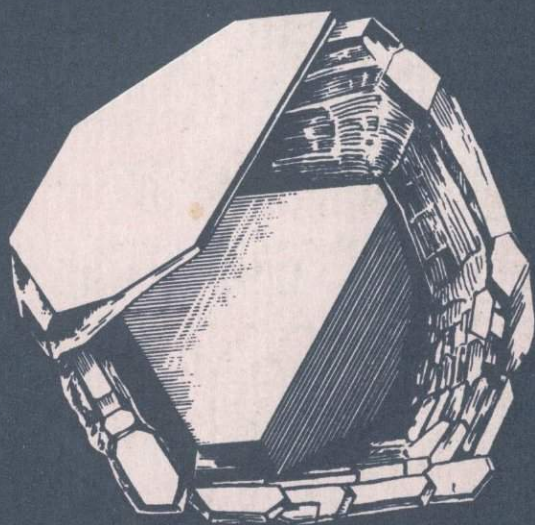


В. А. ПЕТРОВСКИЙ

# РОСТ КРИСТАЛЛОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ РАСТВОРАХ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КОМП ФИЛИАЛ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

В. А. ПЕТРОВСКИЙ

# РОСТ КРИСТАЛЛОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ РАСТВОРАХ

Ответственные редакторы

Н.П. ЮШКИН, А.М. АСХАБОВ



ЛЕНИНГРАД  
«НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1983



3967

Петровский В.А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах. -  
Л.: Наука, 1983. - 144 с.

В книге приводятся результаты экспериментальных исследований процессов кристаллогенезиса в условиях фазовой и концентрационной гетерогенизации растворов. Впервые систематически рассматривается природа и генезис концентрационной гетерогенности раствора, генерируемой растущим (растворяющимся) кристаллом. Особое внимание уделяется влиянию кристаллогенетического расслоения растворов на рост и морфологию кристаллов. Приводятся экспериментальные данные по взаимодействию растущих кристаллов с частицами различной природы. Обсуждаются вопросы формирования включений при взаимодействии кристалла с гетерогенной фазой в растворе. Специально рассматриваются морфологоанатомические следствия гетерогенизации минералообразующих растворов. Лит. - 188 назв., ил. - 62, табл. - 8.

Рецензенты

А.Г. ЖАБИН, В.И. СИЛАЕВ

В и т а л и й   А л е к с а н д р о в и ч   П е т р о в с к и й

РОСТ КРИСТАЛЛОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ РАСТВОРАХ

Утверждено к печати

Институтом геологии Коми филиала АН СССР

Редактор издательства Т.Н. Токарева

Художник Г.В. Смирнов

Технический редактор В.В. Шиханова

Корректоры Г.А. Александрова и О.В. Олендская

ИБ № 20574

Подписано к печати 07.07.83. М-28022. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,00. Усл. кр.-отт. 9,18. Уч.-изд. л. 10,23. Тираж 900. Тип. зак. № 255. Цена 1 р. 60 к.

Ленинградское отделение издательства „Наука“  
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

Ордена Трудового Красного Знамени  
Первая типография издательства „Наука“  
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

П  $\frac{1904020000-670}{042(02)-83}$  209-83-III

Издательство „Наука“, 1983

## ВВЕДЕНИЕ

Растущий (растворяющийся) кристалл (сообщество кристаллов) оказывает значительное влияние на кристаллообразующую среду. Кристаллогенетические эксперименты и практика выращивания монокристаллов дали определенный материал об этом влиянии, однако общая картина состояния среды около растущего кристалла остается еще во многом неясной. Дело в том, что характерной особенностью подавляющего большинства ростовых экспериментов является стремление создать условия, наиболее благоприятные для роста кристаллов, т.е. наиболее близкие к идеальным. Но результаты таких „чистых“ экспериментов далеко не всегда пригодны для расшифровки природных процессов кристаллообразования по особенностям форм и строения кристаллов. На рост реальных кристаллов оказывает влияние большое число самых разнообразных и подчас неожиданных факторов. Поэтому представлялось целесообразным экспериментально исследовать кристаллизационные процессы, протекающие в основном в усложненных условиях с точки зрения экспериментатора.

Во многих случаях природного и искусственного минералообразования в качестве фактора, искажающего идеальную картину роста кристаллов, выступает гетерогенность самой кристаллизационной среды. В гетерогенных растворах существенно изменяется механизм роста кристаллов, аномально искажается их форма. Особенности взаимодействия растущих кристаллов с твердофазными и газообразными частицами отражаются в анатомии кристаллов, морфологии и наполнении включений в кристаллах.

В настоящей работе приводятся результаты многолетних экспериментальных исследований различных процессов кристаллогенезиса в условиях естественной и искусственной гетерогенизации растворов. Причем впервые обращается внимание на кристаллогенетическое значение концентрационной гетерогенности раствора, вызванной самими растущими (растворяющимися) кристаллами. На процессы, происходящие в гетерогенных растворах, существенно влияет земная гравитация. Поэтому много внимания в работе уделено росту кристаллов в направленном гравитационном потоке частиц различной природы. Результаты экспериментальных исследований используются при интерпретации морфологоанатомических особенностей природных кристаллов, формирующихся в условиях гетерогенизации среды.

В проведении экспериментов автору большую помощь оказали канд. геол.-минер. наук Т.Г. Петров, канд. физ.-мат. наук В.П. Рузов, а также студенты Сыктывкарского университета В.Ф. Михайлов, В.И. Ракин и В.А. Силин, которые выполняли дипломные проекты под руководством автора. Весьма полезным стало сотрудничество с канд. геол.-минер. наук В.И. Силаевым, А.М. Асхабовым, А.Б. Макеевым и научными сотрудниками Г.Н. Боболовичем и Т.М. Туркиной. В процессе подготовки рукописи к печати положительную роль сыграли консультации профессоров Н.Н. Шефталя, Д.П. Григорьева, В.С. Балишкого, М.И. Самойловича, А.Г. Жабина, Д.А. Минеева и канд. геол.-минер. наук К.П. Янулова и С.К. Кузнецова. За оказанную помощь и содействие автор выражает всем свою искреннюю благодарность. Особую признательность автор выражает своему научному руководителю профессору Н.П. Юшкину.

## Глава 1

### ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАСТВОРЫ КАК КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИЕ СРЕДЫ

#### 1.1. Факторы гетерогенизации растворов

В условиях природного минералообразования фазово-гомогенные кристаллообразующие растворы - явление гораздо более редкое, чем фазово-гетерогенные растворы. Предположение о гомогенности природных растворов является неоправданной идеализацией. Избавление от гетерогенности раствора даже в искусственно созданных условиях становится исключительно трудным делом. Гетерогенизация минералообразующих растворов происходит в результате следующих процессов:

- а) эволюции структурных изменений среды кристаллизации, которая приводит к гомогенному или гетерогенному зарождению в растворе кристаллических частиц;
- б) высаливания кристаллообразующих растворов;
- в) механического диспергирования кристаллообразующего материала;
- г) вскипания растворов, сопровождающегося газированием растворов;
- д) полимеризации высококонцентрированных растворов;
- ж) микробиологического зарождения кристаллических частиц;
- з) зарождения новой фазы при встречной диффузии реагентов;
- и) высвобождения труднорастворимых минералов при выщелачивании вмещающих пород.

Можно назвать и ряд других способов, вызывающих фазовую гетерогенность минералообразующих растворов.

Кроме того, гетерогенность раствора может быть связана с существованием различий в составе раствора в разных частях объема. В поле силы тяжести области раствора, различающиеся по плотности (концентрации), пространственно разделяются. Концентрационная гетерогенность раствора, как будет показано в дальнейшем, является в определенных случаях неизбежным следствием процесса роста кристаллов.

Из процессов фазовой гетерогенизации с кристаллогенетической точки зрения наибольший интерес представляют те, которые приводят к образованию в растворе: 1) частиц (микрочастиц), непосредственно участвующих в росте кристалла в качестве его строительных единиц; 2) чужеродных твердофазных и газообразных частиц, взаимодействие которых с растущим кристаллом приводит к изменению поверхностного рельефа и формированию в кристалле объемных дефектов.

Вопросы взаимодействия растущего кристалла с частицами различных типов, присутствующих в гетерогенных растворах, и рассматриваются в настоящей работе. Различным аспектам кристаллогенезиса в гетерогенных растворах посвящена огромная литература. Обзор наиболее важных работ дается в соответствующих разделах книги.

## 1.2. Расслоение как фактор концентрационной гетерогенизации раствора

Еще в конце XVIII в. французский естествоиспытатель Н. Леблан впервые ввел в науку новое понятие о „структуре раствора” и обратил внимание на неоднородность раствора по высоте столба. Было замечено, что быстрота нарастания кристаллов тем больше, чем ближе ко дну сосуда подвешен кристалл. Основным фактором, влияющим на структурную неоднородность раствора, он считал силу тяжести, однако механизм влияния не был вскрыт и судьба достижений Н. Леблана вплоть до появления замечательной книги по истории кристаллографии И.И. Шафрановского (1978) оказалась в полном забвении.

Установленное Н. Лебланом явление лишь через сто с лишним лет было вновь отмечено и описано профессором П.А. Земятченским (1914), не знавшем о работах своего предшественника. П.А. Земятченский установленное явление назвал „расслоением растворов”. Сущность расслоения он связывал с тем, что „пересыщенные водные растворы солей под влиянием силы тяжести распадаются на отдельные слои, расслаиваются” (Земятченский, 1914, с. 13). Полученные результаты подтверждались измерениями удельных весов растворов с кристаллами и без них (?) на разных гипсометрических уровнях сосуда. Однако природа установленного расслоения П.А. Земятченским, так же как и Н. Лебланом, не была раскрыта до конца. Так, при измерениях удельного веса растворов с разных глубин в его работе не говорится, присутствовали ли во втором растворе кристаллы-затравки. А последнее является важным фактором для аргументаций и установления генетической природы расслоения. Если в растворе нет кристалла и его удельный вес нарастает с глубиной, то расслоение описывается законом Лапласа-Перрена. В случае нахождения в растворе растущего кристалла, вероятно, механизм расслоения может быть связан с иными факторами.

На незаконченность работы П.А. Земятченского обратил внимание профессор Ленинградского горного института А.К. Болдырев, который предположил, что „расслаивание растворов ... происходило в результате действия концентрационных токов, появляющихся, как известно, при кристаллизации. Это объяснение предполагало, что во втором опыте П.А. Земятченского в растворе также имелись кристаллы...” (Михеев, 1930, с. 304). В 1930 г. опыты П.А. Земятченского были продолжены по предложению А.К. Болдырева студентом Ленинградского горного института В.И. Михеевым.

В результате опытов было сделано весьма важное заключение, что „непосредственной причиной расслоения являются концентрационные токи: в пересыщенном растворе с кристаллами растущие кристаллы пускают концентрационные токи более слабой концентрации, чем сам раствор, сверху, благодаря чему вверху образуется более слабый раствор, в середине крепче, а внизу еще крепче, т.е. происходит расслоение” (Михеев, 1930, с. 306). Приведенная цитата говорит о том, что В.И. Михеев существенно конкретизировал представления П.А. Земляченского о расслоении и впервые связывал его генезис с ростом кристалла. Однако достижения В.И. Михеева вплоть до наших дней не находили должного внимания у практиков, так как полученные выводы нельзя было подтвердить существующими методами наблюдений за состоянием околокристалльной среды. Они были несовершенны и имели малую разрешающую способность.

Появление оптических квантовых генераторов вызвало бурное развитие методов голографии и применение ее в науке и технике. Методы голографии оказались перспективны и для изучения процессов кристаллогенезиса. Так, метод голографической интерферометрии был применен для наблюдения за процессами роста и растворения кристаллов из раствора (Шефер и др., 1975; Антонов и др., 1978; Blodgett e. a., 1974; Seyfarth e. a., 1976; Bedarida e. a., 1977). Первые исследования, проведенные в этом направлении, показали их перспективность. В частности, в 1972 г. был обнаружен феномен расслоения раствора (Гинзбург и др., 1972). Однако несовершенство методики (состояние кристаллообразующей среды регистрировалось при неконтролируемых изменениях температуры раствора, окружающего растущий кристалл) затрудняло объяснение генезиса зафиксированного расслоения и тем более не давало возможности для установления количественных взаимоотношений кристалла со средой.

Эксперименты, проведенные нами (Петровский и др., 1979; Petrovsky e. a., 1982) по более совершенной методике, показали, что на голографических интерферограммах действительно фиксируется расслоение раствора, вызванное концентрационными потоками поднимающимися от растущих кристаллов. Аналогичное расслоение раствора имеет место и при растворении кристалла и вызывается потоками, опускающимися от растворяющегося кристалла. Надо заметить, что расслоение раствора, о котором идет речь, априорно зафиксировано на знаменитых фотографиях Г. Вульфа (1952), где впервые визуализировались концентрационные потоки с помощью теневого метода.

Рассматриваемое расслоение раствора происходит лишь в условиях роста (растворения) кристалла благодаря силе тяжести, неизбежно действующей в земных условиях. В дальнейшем расслоение раствора, вызываемое растущими (растворяющимися) кристаллами, в отличие от стоковского и других видов гравитационного расслоения называется кристаллогенетическим расслоением.

### 1.3. Микроблочный рост кристаллов в фазово-гетерогенных растворах

В природном минералогенезисе и при выращивании монокристаллов большое значение имеет образование вблизи поверхности кристалла и в самой среде трехмерных зародышей и микрокристаллов (Шефталь, 1974). Предположения о возможности формирования кристаллов в результате параллельного срастания множества мелких кристалликов выдвигались еще на рубеже XVIII-XIX вв. М.В. Ерофеевым, А.Н. Карножишким, А. Задебеком, И.А. Скополи. Несколько позднее, в 1916 г., Е.С. Федоров впервые дал достаточно четкое даже по современным понятиям представление о микроблочном росте.<sup>1</sup> Е.С. Федоров считал, что рост реального кристалла при незначительных пересыщениях осуществляется за счет молекулярных частиц, а при больших – за счет мелких кристаллических блоков, возникающих в растворе, т.е. характер роста кристаллов выступает как функция состояния среды, являющейся поставщиком строительного материала. В 1930–1940 гг. интенсивно накапливался фактический материал о несовершенном строении реальных кристаллов и федоровские идеи микроблочного роста повторялись в работах О.М. Аншелеса, Я.Р. Гольдштейна, М.П. Шаскольской и А.В. Шубникова, А. Траубе, Н.П. Вильямса и др. В этот период создается феноменологическая теория роста кристаллов Федорова-Траубе-Баларева (ФТБ-теория), которая объяснила природу мозаичности, наличие включений раствора, предельную толщину слоев роста и др. Основная идея теории заключалась в том, что рост кристалла осуществляется путем ориентированного соединения мелких частиц-субмикрон (*"кирпичиков"*). Активными центрами роста являются ребра и вершины кристалла, а также различные несовершенства граней (торцы слоев роста, ступени, двойниковые ступени и т.п.). Однако ряд положений теории, такие как формирование кристалла лишь частицами кубической формы, меньшая растворимость мелких частиц по сравнению с крупными и др., не выдержали критики, и в настоящее время ФТБ-теория является почти забытой. Из рассматриваемых работ в этом направлении можно выделить экспериментальные исследования М.П. Шаскольской и А.В. Шубникова (1933), П.С. Вадило (1949). Они установили, что мелкие кристаллики алюмокалиевых квасцов (менее 0.1 мм) прирастают к граням большого кристалла квасцов в основном в параллельном положении и очень редко – в двойниковом по шпинелевому закону. Вместе с тем факты о росте кристаллов за счет возникающих около них мелких кристаллов продолжают привлекать внимание минералогов и кристаллографов (Шефталь, 1957, 1974; Капустин, Ковалюнайте, 1959; Гриздейл, 1962; Чжан Юань-лун, Чжан Гуй-фень, 1965; Польшев, 1967; Петров и др; 1967; Осинский,

---

<sup>1</sup> Обзор представлений о микроблочном росте кристаллов дан в работе Н.П. Юшкина (1971).

1968; Строителев, 1969; Смирнова, 1971; Kawatsu, Sunagawa, 1964). Однако проведенные исследования еще не достигли достаточного уровня проработанности. На онтогенетическую важность изучения механизма микроблочного роста кристаллов неоднократно обращалось внимание в работах Н.П. Юшкина (1968, 1971, 1977). Он, в частности, выявил один из способов кристаллизации из гетерогенных растворов, для которых характерен относительно крупный, более чем ионный размер „кирпичиков”, строящих кристалл, и показал возможные случаи векториального развития кристаллов, форма которых является индикатором не только симметрии кристаллогенетической среды, но и первичной ориентировки кристалла относительно вектора силы тяжести.

Заметим, однако, что рост кристалла-субстрата по данному механизму может происходить не по всей поверхности, а только лишь в местах „активных центров дальнего действия” — в основном по вершинам и ребрам. В природных же условиях (Осинский, 1968; Смирнова, 1971; Erppler, 1974) и в эксперименте (Петровский, 1972; Булах, 1974; Шефталь, 1974; Joschi, Kotru, 1976, 1977) поступление и присоединение относительно крупных кристалликов нередко происходит одновременно ко всей поверхности грани макрокристалла. При этом специфические изменения форм кристаллов, растущих в потоке кристалликов, по отношению к вертикали не могут быть объяснены только лишь с позиций эффективности ван-дер-ваальсовых (Юшкин, 1971) или электрических сил (Nielsen, Hill, 1976). В связи с этим совершенно справедливо отмечает Н.Н. Шефталь (1974), что теория пока не находит механизма, с помощью которого связь между кристаллом-субстратом и микрокристалликами могла бы действовать в растворе не только на субмикроскопическом уровне, но и на макроскопических расстояниях с такой же ясностью, с какой мы видим это в работах Г.И. Дистлера.

Таким образом, теория микроблочного роста кристаллов до сих пор остается незавершенной и требует не только широкого обобщения и глубокого анализа всего эмпирического материала, но и продолжения экспериментальных исследований.

#### 1.4. Взаимодействие кристаллов с гетерогенной фазой в растворе и образование включений

Гравитационное перемещение чужеродных твердых частиц и газо-паровой фазы в минерализационных полостях приводит к засорению и соответственно к частичному (Григорьев, 1961; Григорьев, Жабин, 1975) или полному (Cecil, Heald, 1971) экранированию поверхности растущего кристалла от питающего ионно-молекулярного раствора. При этом происходит неизбежное вхождение среды (дисперсной фазы и раствора) в состав кристалла с одновременным нарушением его однородности и формы (Козловский, 1958; Мокиевский, Ян Фэн-цзюнь, 1961; Скропышев, 1961; Шефталь, Гаврилова, 1964; Коробко, 1966; Ермаков, 1972; Еременко,

1973; Клешев и др., 1974; Шубников, 1975). Как известно, такие искаженные кристаллы имеют определенные особенности распределения дефектов, которые хранят информацию об истории его возникновения и являются минералогическими отвесами и уровнями, фиксирующими горизонталь и вертикаль минералообразования, и имеют большое значение для расшифровки минеральной истории (Григорьев, 1948, 1961; Юшкин, 1968, 1977; Григорьев, Жабин, 1975; Жабин, 1979).

Большая роль в реконструкции условий формирования природных объектов принадлежит объемным дефектам — включениям фазово-гетерогенных сред. Современные представления о включениях в кристаллах слагаются из диагностических признаков, механизма образования и их генетической информативности. Определяющим при изучении включений является не только установление соответствия содержимого включений в среде минералообразования, но и выявление способа кристаллографической индивидуализации включений (Калужный, 1978). Последнее позволяет выявлять сингенетично образованные с этими включениями зоны роста кристалла. На основе данных по изучению форм, характера заполнения и распределения полостей включений в пирамидах нарастания кристалла выясняется история роста индивида и восстанавливаются тончайшие детали взаимоотношений кристалла со средой (Мокиевский, Ян Фэн-Цзюнь, 1961; Куршев, Труфанов, 1964; Юшкин, 1968, 1977; Гигашвили, 1969; Журавель, 1971; Мартьянова, 1971; Ермаков, 1972; Лазаренко, 1973; Петровский, 1977; Ермаков, Долгов, 1979; Калужный, 1979; Deicha, Sella, 1961; Bergmann, Blankenburg, 1964; Cunnigham, 1977, и др.). Однако получение минералогенетической информации по форме кристаллов и генетической связанности с ними внутркристаллическим полостям до последнего времени основывается преимущественно на анализе природного материала без должного учета экспериментальных данных об особенностях взаимосвязей кристалла и среды. Последнее, вероятно, послужило причиной неадекватных выводов о многообразии включений в кристаллах, формирующихся в однотипных по составу средах, и связи их морфологии с особенностями роста (Барабанов, 1958; Клия, Леммлейн, 1961; Ермаков, 1972; Алидодов, Искандаров, 1975; Coveney, Kelly, 1970; Liddicoat, 1973; Babcan, 1975).

Особенно много неясности связано с объяснением контрастно различного наполнения соседних синхронных включений и с образованием сложных трубчатых „пустотелых“ каналов. Очевидно, что диагностические признаки (ксеногенность или аутигенность) и информативность включений заключаются прежде всего в механизме их образования, а точнее в процессе кристаллизации из растворов в присутствии механических частиц.

В серии работ (Шубников, 1935; Хаймов-Мальков, 1959а, 1959б; Чернов, Мельникова, 1965; Зубко и др., 1973; Korrens, 1939), посвященных взаимодействию кристалла с посторонней фазой и изучению механизма образования включений гетеро-

генного происхождения, установлено, что „чистый“ захват или отталкивание чужеродных частиц растущим кристаллом из раствора определяется в основном разностью в питании участков грани вблизи частицы и под ней. Питание, в свою очередь, лимитируется давлением, пересыщением, гидродинамическими явлениями, поверхностным натяжением, структурой грани и другими факторами. Однако большинство этих исследований велось в отрыве от явлений, происходящих в объеме раствора и на границе фаз кристалл-частица-раствор. Первые наши эксперименты (Bobolovich, Petrovsky, 1973; Петровский, Боболович, 1975) позволили выявить совершенно не учитываемые ранее особенности во взаимодействиях растущего кристалла и потока газовых пузырьков. Так, например, оказалось, что кристалл, находящийся в интенсивном потоке, искажался намного сильнее, чем кристалл в ослабленном потоке. Первый кристалл рос без захвата газовых пузырьков, в то время как второй эффективно их захватывал.

Таким образом, несмотря на большое число работ, условия, при которых растущие кристаллы встречают имеющиеся в растворе чужеродные частицы и впоследствии захватывают или оттесняют их, все еще остаются малоисследованными.

## Г л а в а 2

### МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения многоцелевых кристаллогенетических экспериментов использовался комплекс аппаратуры (Петровский и др., 1979, и др.), позволяющей на примере водно-солевых систем моделировать процессы роста кристаллов в различных усложненных условиях (рис. 2.1). Комплекс аппаратуры включал следующие основные компоненты: микрокиноустановку и голографическую установку УИГ-12(И), термостатируемые цельносварные кварцевые и стеклянные кюветы, кристаллизаторы, изготовленные из оргстекла с приспособлениями для генерирования в них потоков газовых пузырьков и твердых частиц. Применявшиеся кюветы и кристаллизаторы в зависимости от задач экспериментов могли быть различного размера и формы.

Большинство кристаллогенетических наблюдений проводилось на кристаллах алюмокалиевых квасцов, растущих в режиме свободной конвекции раствора. Пересыщение задавалось через переохлаждение ( $\Delta T$  °С). Растворы готовились из реактивов марки ЧДА или ХЧ.

Процесс роста (растворения) при одновременном голографическом контроле осуществлялся в кристаллизационных камерах с плоскопараллельными стеклянными стенками. Термостатирование с точностью до 0.01 °С при температуре, близкой к комнатной, достигалось установкой UR=10 (ГДР) по схеме, предложенной Т.Г. Петровым (1957). Термостатирующей жидкостью служила дистиллированная вода. На отдельных этапах эксперимента термоста-

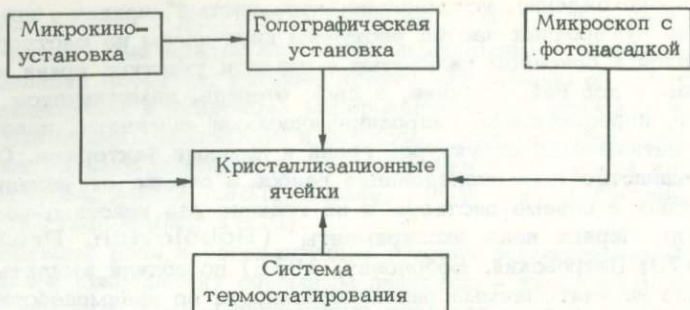


Рис. 2.1. Блок-схема комплекса аппаратуры для исследования роста в гетерогенных растворах.

тирование отключалось, и кристаллизация проходила при термостатировании кабины с точностью до  $0.1^{\circ}\text{C}$ . Точка насыщения раствора определялась по методу рост-растворение с точностью  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ . В ряде экспериментов проводились наблюдения в отраженном свете — изучался рельеф граней, определялось количество и распределение центров роста и образование включений. В проходящем свете изучалось расположение включений, измерялись скорости роста граней, принадлежащих к различным простым формам. Скорость роста граней кристаллов разной глубины погружения определялась с помощью киносъемки. Киносъемка проводилась с помощью неподвижно закрепленной на основании голографической установки камеры КСР-1М (ширина пленки 35 мм). Прирост грани определялся путем построения кинограмм, по которым рассчитывались скорости роста. Инструментальная ошибка измерения скоростей роста находилась в пределах 15–20%.

Для решения ряда вопросов проводились опыты по измененным схемам. Их описание дается в соответствующих разделах.

Рассмотрим здесь более подробно методы голографических исследований кристаллогенетических процессов, широко использованные нами для изучения изменений в растворе, происходящих при росте и растворении кристаллов.

В последние годы для наблюдения медленно протекающих процессов широко используются методы голографии (Гинзбург и др., 1972, 1974; Кольер и др., 1973; Голография, 1974; Гусева и др., 1975; Шефер и др., 1975; Антонов и др., 1978). Большой интерес представляют обладающие высокой чувствительностью методы голографической интерферометрии. В отличие от классической голографической интерферометрии не требует высокого качества оптических поверхностей, отражающих или пропускающих световой луч, и позволяет проводить исследования процессов кристаллизации не только микро-, но и макрообъектов. Сам метод базируется на возможности регистрировать и восстанавливать световую волну, несущую информацию об объекте. Получаемые интерферограммы дают принципиально новые качественные сведения о процессах и в то же

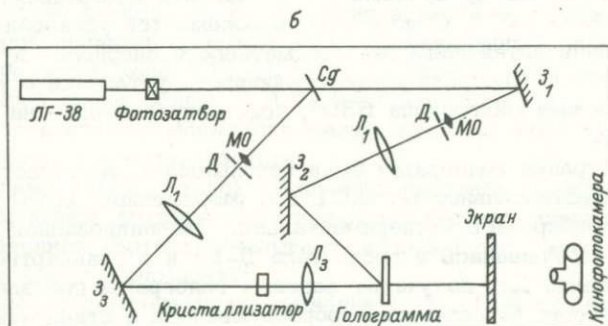
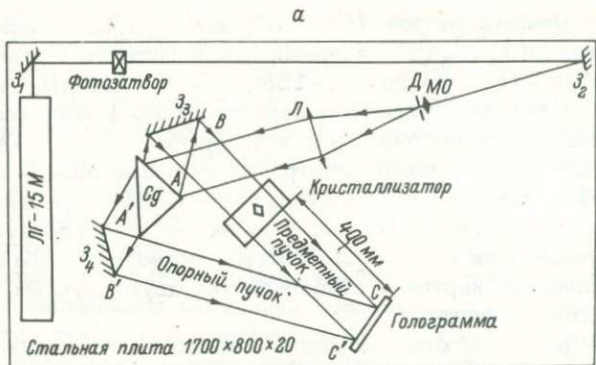


Рис. 2.2. Схемы установок для интерференционно-голографического исследования концентрационных неоднородностей раствора в процессе роста (растворения) кристаллов методом двух экспозиций (а) и методом наблюдения интерферограмм в реальном времени (б).

время позволяют определить и их количественные характеристики. В настоящей главе приводится описание лишь методов голографической интерферометрии. Эти методы уже рассмотрены нами достаточно подробно (Петровский и др., 1979; Petrovsky e.a., 1982), поэтому здесь дается лишь краткое их описание.

Метод двух экспозиций использовался для распределения концентрации раствора в объеме кристаллизационной ячейки (Петровский и др., 1979). Особое внимание было уделено совершенствованию метода с целью достижения воспроизводимости экспериментов и наиболее корректной расшифровки фиксируемых явлений. Метод двух экспозиций позволяет регистрировать изменения, происшедшие с объектом за время между экспозициями. По интерференционным полосам можно определить, как изменялся объект за время  $\Delta t = t_2 - t_1$ . В случае прозрачного объекта, у которого меняется показатель преломления (например, раствор алюмокалиевых квасцов), интерференционным полосам будут соответствовать точки, в которых одинаково меняется показатель преломления раствора. Схема экспериментальной установки показана на рис. 2.2, а.

С помощью микрообъектива (МО-10<sup>X</sup>, апертура 0.3) через поворотные зеркала (3<sub>1,2,3,4</sub>) лазерный пучок (источник света одномодовый He-Ne лазер ЛГ-15М,  $\lambda = 632.8$  нм, мощность излучения 8 мВт, диаметр лазерного пучка 1 мм) расширялся от 1 до 70 мм. Система МО-Д (Д - диафрагма  $\varnothing 1.5$  мкм) представляет собой оптический фильтр. Из системы МО-Д-Л (Л - длиннофокусная линза,  $F = 400$  мм) выходит однородный параллельный пучок света диаметром 70 мм. В качестве светоделиителя в установке используется призма Сд, которая позволяет избавиться от интерференционной картины, обусловленной двумя лучами, возникающими в плоском делителе.

Оптическая разность хода опорного и предметного пучков близка к нулю. Угол между пучками 30°. Частота интерференционных полос равна 800 мм<sup>-1</sup>. С помощью фотоэлементов установлено, что соотношение интенсивностей предметного и опорного пучков составляет 1:9. Контроль виброустойчивости установки осуществлялся с помощью микроскопа 630<sup>X</sup>, сфокусированного на зону интерференции.

Для регистрации голограмм были использованы фотопластинки типа ВР-Л чувствительностью 0.01 и с разрешением 1000 мм<sup>-1</sup>. Экспозиция подбиралась экспериментально. Экспонированная фотопластинка обрабатывалась в проявителе Д-19 и в стандартном кислом фиксаже. Для получения фазовых голограмм проявленная и отфиксированная фотопластинка обрабатывалась в стандартном отбеливателе для цветных обрабатываемых фотопленок. После отбеливания фотопластинка промывалась в проточной воде 5 мин при  $T = 15 \pm 3$  °С. Действительное изображение восстанавливалось излучением того же лазера.

Как отмечалось выше, двухэкспозиционный метод голографической интерферометрии позволяет регистрировать изменения объекта лишь за промежуток времени между экспозициями. Для того чтобы проследить динамику процесса, необходимо многократно менять фотопластинку, всякий раз регистрируя два волновых фронта. Наибольший интерес представляют интерферограммы, показывающие концентрационные изменения относительно однородного раствора. В дальнейшем будем называть их реперными. Мы снимаем две реперные интерферограммы: одну в начале эксперимента, другую - в конце. Первая реперная интерферограмма получалась при регистрации волны, прошедшей через раствор без кристалла, и волны, прошедшей сквозь раствор через 15 мин после того, как в него помещался кристалл. Реперная голограмма в конце эксперимента получалась несколько искусственно. В начале на фотопластинке регистрировалась волна, прошедшая через раствор с кристаллом. Затем кристалл извлекался из кристаллизатора, раствор тщательно перемешивался тefлоновой палочкой, и снималась вторая экспозиция. Таким образом, на второй реперной голограмме регистрировалось распределение концентраций, создаваемое кристаллом за все время наблюдений.

Разновидностью метода двойной экспозиции является метод наблюдения интерферограмм в реальном времени (Шефер и др., 1975; Антонов и др., 1980). Метод основывается на эффекте совмещения реального объекта с его мнимым изображением. Изменяющиеся во времени интерференционные картины записываются в этом методе с помощью фото-киноаппаратуры, что позволяет изучать в динамике нестационарные процессы. Схема экспериментальной установки показана на рис. 2.2,б.

При построении графиков изменения концентрации раствора по голографическим интерферограммам необходимо помнить, что:

1) точка наименьших изменений концентрации раствора за время получения голограммы находится при растворении кристалла в верхней, а при росте – в нижней области раствора;

2) изменение показателя преломления в растворе максимально в направлении, перпендикулярном к интерференционным полосам; изменение разности хода ( $\Delta n \cdot l$ ) при движении от одной полосы к другой равно длине волны ( $\lambda$ ), т.е.  $\Delta n \cdot l = \lambda$ , где  $\Delta n$  – изменение показателя преломления между двумя полосами,  $l$  – толщина кюветы – кристаллизатора;

3) во время съемки второй экспозиции реперной голограммы в конце эксперимента фиксируется однородный раствор, следовательно, интерференционная картина показывает истинное расслоение раствора за все время наблюдений;

4) изменение показателя преломления ( $\Delta n$ ) за промежутки времени между экспозициями характеризуется расстоянием между точками кривых по горизонтальному уровню;

5) совпадение предпоследней кривой с последней (реперной) служит критерием истинности построения графиков по данному эксперименту.

Для выявления наиболее оптимальных условий экспериментальных наблюдений проведено исследование влияния искажающих факторов, вызванных внешними воздействиями. Прежде всего была изучена возможность изменять пересыщения за счет изменения температуры раствора с помощью термостата. Наш опыт работы показал, что при резких изменениях температуры раствора в кристаллизаторе форма интерференционных полос получается самая разнообразная. При этом очень трудно выделить закономерности в интерференционной картине.

В качестве примера на рис. 2.3,а приведена интерферограмма роста трех кристаллов при резком охлаждении кристаллизатора разовой подачей дистиллированной воды с температурой 12 °С. Видно, что наибольшему охлаждению подверглись те части кристаллизатора, которые ближе к отверстию для подачи охлажденной воды. Оказалось, что даже при медленном изменении температуры не удастся избавиться от температурных градиентов (рис. 2.3,б). На рис. 2.3,в приведена фотография, выполненная с голограммы пересыщенного раствора алюмокалиевых квасцов без нахождения в нем кристалла. На время экспозиции, согласно методике, термоста- тирование отключалось. В этих условиях интерференционная картина

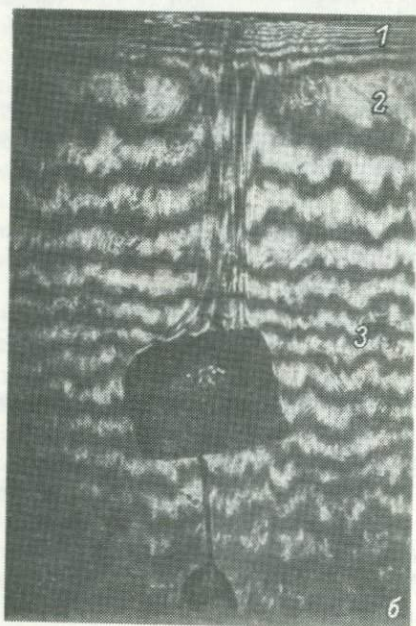
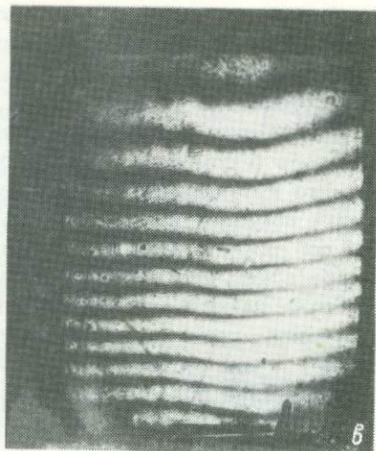


Рис. 2.3. Интерферограммы раствора вокруг растущих кристаллов при охлаждении стенок кристаллизатора (а), при наличии температурного градиента по высоте столба раствора (б) и без кристалла (в).

б: 1 - зона расслоения, генерируемая кристаллом; 2 - зона, образованная при наложении температурного и концентрационного градиентов; 3 - зона интерференционных полос, фиксирующая температурный градиент; „гофрировка“ интерференционных полос обусловлена действием концентрационных потоков от паразитических кристалликов.

(Кристаллизация осуществлялась в ковчеге объемом  $250 \text{ см}^3$  в течение 15 мин и пересыщении  $1.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

характеризуется постепенным изменением плотности интерференционных полос по высоте кристаллизационной камеры с нарастанием ее в нижних слоях. Такое плавное изменение оптической неоднородности раствора в герметично закрытом кристаллизаторе связано с температурным градиентом, возникающим при термостатировании ввиду конструктивных особенностей ковчег. В процессе циркуляции термостатирующей жидкости наибольшие изменения (нагрев или

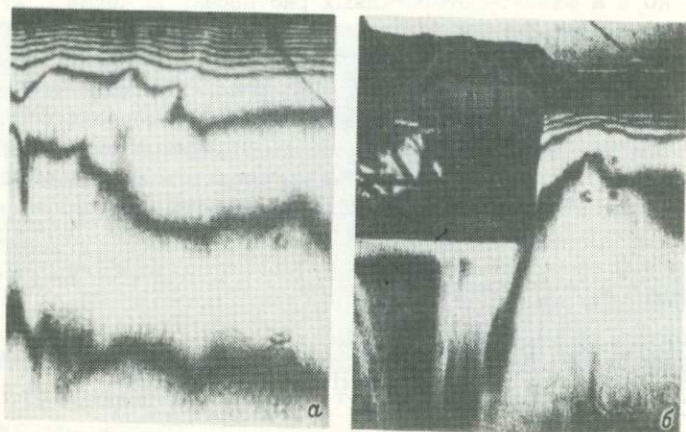


Рис. 2.4. Интерферограммы раствора, полученные при испарении верхних слоев раствора (а) и через 24 ч после начала роста кристалла (б).

3967  
 охлаждение) претерпевают нижние слои раствора, что приводит к появлению градиента (порядка  $0,02-0,1$  °С и более) по высоте столба. Чтобы выравнять заданную температуру во всем объеме кристаллизатора, требуется длительное время. Следовательно, традиционная техника регулирования переохлаждения раствора привносит в систему определенный фон, затрудняющий не только расшифровку голограмм, но и влияющий на качество полученных кристаллов. В связи с этим основные эксперименты осуществлены при постоянно́й температуре в термостатированной кабине, в которой смонтирована установка.

Вторым искажающим фактором оказалось испарение раствора с поверхности. На рис. 2.4,а приведена интерферограмма, показывающая, что в результате испарения в верхних слоях раствора образуется градиент показателя преломления. Это явление полностью устранялось в закрытом кристаллизаторе.

Исследование показало, что при постоянной температуре в термостатированной кабине и при закрытом кристаллизаторе не наблюдаются какие-либо оптические неоднородности в растворе (без нахождения в нем кристалла), даже за 3 ч между экспозициями. Последнее удовлетворяло условиям эксперимента, так как для получения голограммы обычно требовалось не более получаса.

Третьим искажающим фактором является выпадение паразитических кристаллов, которые создавали дополнительную неоднородность раствора (рис. 2.3,б). В связи с этим основные модельные эксперименты были проведены при незначительном пересыщении порядка ( $\Delta T \approx 0,5-3$  °С).

Таким образом, разработанная методика является достаточно универсальной и соответствовала нашим экспериментальным задачам. Представляется возможным вести исследования не только в



истинных, но и в фазово-гетерогенных растворах. В связи с этим существенно расширен и модернизирован ассортимент средств исследований (кювет и кристаллизаторов), обычно рекомендуемых для практики кристаллогенетического изучения. Определяющая черта методики заключается в обеспечении строго контролируемых условий, в точном измерении и фиксации параметров экспериментов, а также в прямом наблюдении процессов кристаллизации с помощью разных средств наблюдений и в воспроизводимости опытов.

## Глава 3

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАСТВОРОВ И РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛОВ

Процессы роста, изменения и растворения кристаллов являются, по сути дела, процессами взаимодействия кристалла и среды. Различные аспекты этого взаимодействия рассматриваются в ряде работ таких известных авторов, как Д. П. Григорьев, Н. П. Ермаков, Т. Г. Петров, Е. Б. Трейвус, И. И. Шафрановский, Н. Н. Шэфталь, А. В. Шубников, Н. П. Юшкин и др. Современные кристаллогенетические теории, как правило, учитывают в полной мере лишь одну сторону этого взаимодействия – влияние среды на растущий кристалл. Ответной реакции кристалла в виде его влияния на среду уделяется все еще неоправданно мало внимания. Учитывая острую необходимость в получении таких данных, мы провели комплексные исследования особенностей взаимодействия кристалла и среды (Петровский, Ракин, 1979; Петровский, Туркина, 1980; Петровский и др., 1980; Petrovsky *et al.*, 1980, 1982; Петровский, 1981а, 1981б), результаты которых приводятся в данной главе. Основным вопросом наших исследований являлось выяснение влияния расслаивающего действия на раствор растущих кристаллов и выявление особенностей роста кристаллов в расслоенных растворах.

#### 3.1. Кристаллогенетическое расслоение растворов

В результате наших исследований получено не только подтверждение гипотезы о расслаивающем действии на раствор кристаллов, но я выявлен ряд новых особенностей во взаимодействии кристалла и среды. Обедненный, а следовательно, более легкий раствор, поднимающийся от растущего кристалла, накапливается в верхней части кристаллизационной камеры и образует здесь особый слой, концентрационно резко отличный от нижележащего объема раствора. Интерферограмма, на которой изображено кристаллогенетическое расслоение (рис. 3.1, а), получена следующим образом. Во время первой экспозиции на голограмме был зафиксирован однородный раствор в кювете до начала процесса кристаллизации, затем в раствор вводился кристалл и через 60 мин снималась вторая экспо-

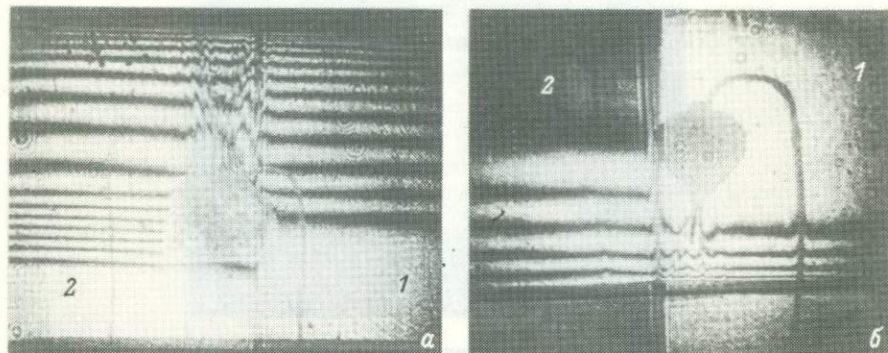


Рис. 3.1, Влияние растущего (а) и растворяющегося (б) кристалла на раствор.

а - правая половина через 1 ч, левая - через 2 ч от начала роста.

зиция правой половины коветы; при этом левая часть опорного пучка была закрыта экраном, и на правой половине голограммы интерференционная картина не фиксировалась. По истечении следующих 60 мин снималась вторая экспозиция на левой половине голограммы. Так, на одной фотопластинке были зарегистрированы две интерферогаммы состояний раствора на 60-й и 120-й минутах от начала роста кристалла относительно первоначально однородного раствора. Рост кристалла происходил в растворе объемом  $1000 \text{ см}^3$  при пересыщении  $3^{\circ}$ .

По интерферогаммам видно, что граница образовавшегося слоя (будем называть его зоной расслоения) движется вниз к кристаллу. Обращает на себя внимание впервые установленный нами эффект относительной „стабилизации“ границы зоны расслоения на уровне нижних граней кристалла (Петровский и др., 1979). Ниже зоны расслоения в растворе фиксируется зона, в которой изменение концентрации происходит благодаря диффузионным явлениям (эту зону назовем зоной гомогенного раствора). В дальнейшем кристалл наиболее эффективно вырабатывает избыток концентрации в зоне расслоения. На границе между зонами (граница расслоения) устанавливается значительный градиент концентраций, что обеспечивает диффузионный перенос вещества из зоны гомогенного (однородного) раствора в зону расслоения. Этот процесс много слабее процесса переноса вещества к кристаллу путем конвекции.

Аналогичные явления происходят и при растворении кристалла. Интерферогамма на рис. 3.1, б получена по аналогии с интерферогаммой на рис. 3.1, а. Растворение кристалла в первые минуты вносит возмущение в нижние слои раствора, где формируется зона расслоения, граница которой поднимается до верхней граней кристалла и впоследствии „останавливается“. Сравнивая правую и левую интерферогаммы на рис. 3.1, б, можно заключить, что кон-

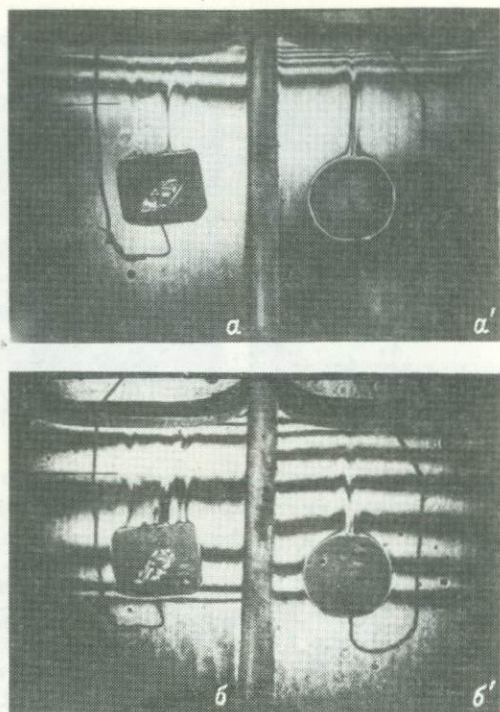


Рис. 3.2. Реперные интерферограммы раствора вокруг растущего кристалла.

а, а' - через 15 мин.; б, б' - через 1 ч 45 мин после начала роста.

центрация в зоне расслоения растет по мере растворения кристалла. В данном случае при растворении также осуществляется перенос вещества диффузией из зоны расслоения в зону гомогенного раствора.

Таким образом, в условиях постоянной температуры раствора в процессе роста или растворения кристалла в закрытой системе формируется кристаллогенетическое расслоение раствора. При этом расслоение не компенсируется процессами релаксации. Кристалл со временем оказывается погруженным в зону расслоения, концентрация в которой в результате роста кристалла стремится к концентрации насыщения. Зона расслоения вызывает соответствующую перестройку структуры раствора вблизи кристалла. Структура гомогенного раствора нарушается. Расположение интерференционных полос в интерферограмме обуславливается распределением показателя преломления в объеме раствора, а следовательно, и связанной с ним концентрацией раствора. Таким образом, по голографическим интерферограммам можно измерять распределение концентрации в плоскости изображения интерферограммы и определять динамику концентрационных изменений.

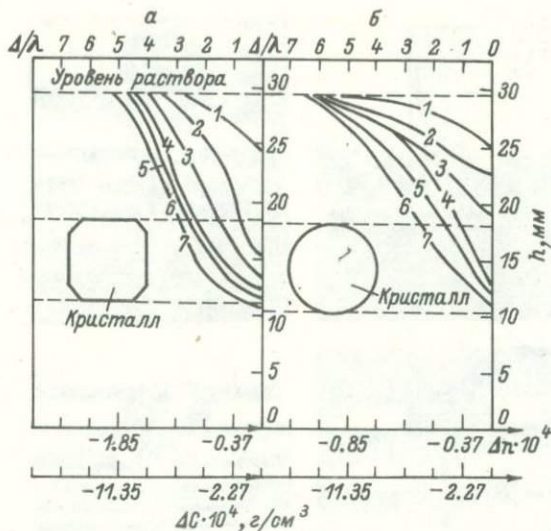


Рис. 3.3. Изменение показателя преломления и концентрации раствора, рассчитанное по интерферограммам на рис. 3.2.

Расшифровка голографических интерферограмм. При изучении концентрационных изменений в растворе вокруг растущего кристалла (рис. 3.2, а) за время эксперимента (1 ч 45 мин) было получено семь интерферограмм. Из них первая и последняя – реперные, фиксирующие состояние системы „кристалл–раствор” относительно гомогенного раствора. Как уже отмечалось, метод двух экспозиций позволяет получать информацию о последовательных относительных изменениях состояния раствора. В той же последовательности строятся и графики.

Кривая 1 на рис. 3.3, а строится по первой реперной голограмме (рис. 3.2, а) и отражает изменения показателя преломления ( $\Delta n$ ) по высоте столба относительно начального показателя преломления ( $n_0$ ) гомогенного раствора. Кривая 2 построена по второй интерферограмме и фиксирует изменения, происшедшие в последующее время относительно кривой 1, кривая 3 соответственно характеризует последующие изменения относительно кривой 2 и т.д. до построения кривой со второй реперной голограммы (рис. 3.2, б). Реперная кривая 7 совпадает с кривой 6. Это означает, что данное построение кривых хода эксперимента на графике отражает действительность. График построен так, что ось концентраций совпадает с осью  $\Delta n$ .

Аналогично расшифровываются интерферограммы и в случае растворения (рис. 3, 4). Графики строились следующим образом (рис. 3.5). Кривая 1 фиксирует изменение показателя преломления по высоте столба вдоль оси  $h$  и построена по первой реперной голограмме (рис. 3.4, а). Предполагается, что выше кристалла

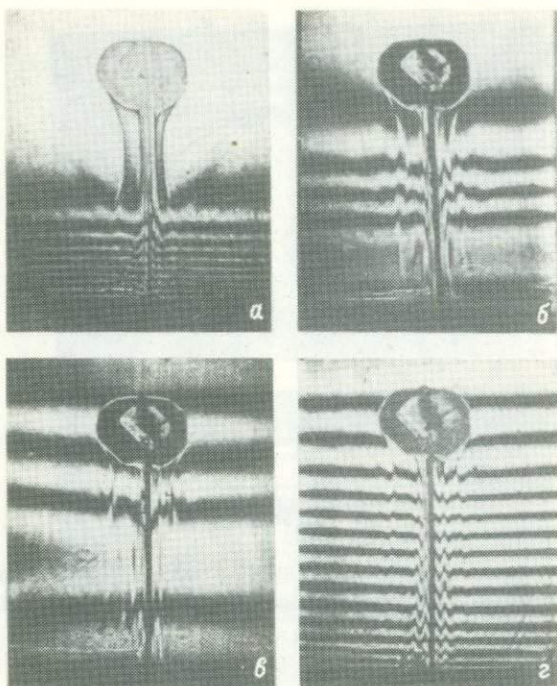


Рис. 3.4. Интерферограммы раствора вокруг растворяющегося кристалла.

а - реперная через 15 мин; б - через 30; в - через 35 мин; г - реперная, в конце эксперимента.

никаких изменений не происходит. Интерференционная картина на рис. 3.4, б показывает изменения, происшедшие с раствором за следующие 15 мин. Кривая 2, отражающая эти изменения, построена уже относительно первоначальных изменений (кривая 1) и характеризует состояние раствора на 30-й минуте от начала эксперимента. Следующая кривая 3, построенная таким же образом по интерферограмме (рис. 3.4, в), характеризует состояние раствора на конец эксперимента, т.е. на 45-минуте от начала эксперимента. Кривая 4, полученная со второй реперной интерферограммы (рис. 3.4, г), совпадает с кривой 3, что служит доказательством правильного отражения состояний раствора в процессе эксперимента.

Для расшифровки интерферограмм нами была экспериментально определена также связь между изменениями показателя преломления и концентрации. С этой целью в кристаллизаторе создавались два слоя с заданными пересыщениями  $C_1$  и  $C_2$ . При этом между  $C_1$  и  $C_2$  появляется переходная зона - искусственно созданное расслоение. Наблюдаемое расслоение фиксировалось на голограмму (первая экспозиция), затем раствор доводился до гомогенного состояния

Рис. 3.5. Кривые распределения концентрации по высоте столба раствора, построенные по интерферограммам рис. 3.4.

и снималась вторая экспозиция, т.е. была получена реперная голограмма (рис. 3.6). По числу полос в переходной зоне можно говорить о связи  $\Delta n$  и  $\Delta C$  по уравнению

$$\Delta C = \frac{dn}{dC} \Delta n. \quad (3.1)$$

В наших условиях инкремент показателя преломления  $\frac{dn}{dC}$  величина постоянная и вычисляется по формуле

$$\frac{dn}{dC} = \frac{(C_1 - C_2)l}{N\lambda}, \quad (3.2)$$

где  $l$  - толщина кюветы;  $\lambda$  - длина волны (632,8 нм);  $C_1$  и  $C_2$  - задаваемые концентрации;  $N$  - число полос.

По данной методике при фиксированной температуре проведены эксперименты и определено изменение концентрации, соответствующее изменению разности хода лучей на одну длину волны ( $\Delta C'$ ) в кюветах разной толщины, применяемых в наших исследованиях.

Первый эксперимент проведен в кювете объемом 48 см<sup>3</sup> с толщиной 17,6 мм при температуре растворов 19±0,01 °С. Раствор  $C_1$  брался с концентрацией 0,105 г/см<sup>3</sup>,  $C_2$  - 0,100 г/см<sup>3</sup>. На интерферограмме в переходной зоне в первые 3 мин наблюдалось 22 полосы. В соответствии с этим для данной кюветы

$$\Delta C' = \frac{C_1 - C_2}{N} = 2,27 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3.$$

Второй эксперимент проведен в кювете того же объема, толщиной 11,8 мм, при той же температуре и тех же исходных концентрациях  $C_1$  и  $C_2$ . На полученной интерферограмме наблюдалось 13 полос и  $\Delta C' = 3,85 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ .

Инкремент показателя преломления  $\frac{dn}{dC}$ , рассчитанный по формуле (3.2), для обоих экспериментов с растворами алюмокалиевых квасцов при температуре насыщения 18 °С - величина постоянная и составляет 7,56±0,2 г/см<sup>3</sup>.

Разработанный метод измерений применялся при изучении концентрационных изменений в процессе эволюции кристаллогенетичес-



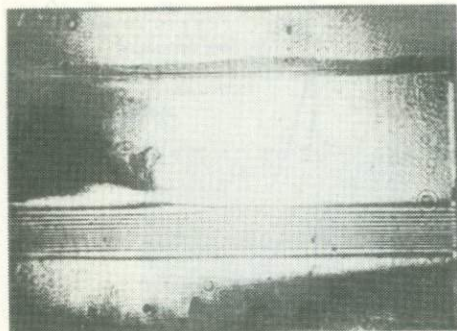


Рис. 3.6. Интерферограмма искусственно расслоенного раствора.

кого расслоения. Исследования проводились при постоянной температуре, что позволило полностью устранить температурные градиенты, возникающие в растворе, и выделить в „чистом“ виде влияние растущего кристалла на раствор.

Рассмотрим результаты исследования (методом сравнения) процесса роста двух разных по форме кристаллов, начавшегося в одинаковых условиях (рис. 3.2 и 3.3). В данном эксперименте в левой кювете помещался полногранный кубооктаэдрический параллельно ориентированный тройной осью симметрии относительно вертикали кристалл, а в правой – выточенный из кристалла шар. Пересыщение раствора, его уровень, вес кристаллов (по 0,65 г), их размещение в обоих случаях были идентичными. Исходные затравочные кристаллы одновременно погружались в раствор и состояние раствора в обеих кюветах одновременно регистрировалось на одну фотопластинку. Кристаллизация осуществлялась в кювете объемом 24 см<sup>3</sup> в течение 1 ч 45 мин при заданной  $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ , время между экспозициями на каждой интерферограмме 15 мин. За время эксперимента отснято семь голограмм. В работе приводятся только две интерферограммы – первая реперная и седьмая реперная (рис. 3.2), полученные с этих голограмм. По интерферограммам строились кривые на рис. 3.3.

Интерферограммы (рис. 3.2, а, а') и кривые (рис. 3.3, кривые 1) свидетельствуют о различных концентрационных изменениях в растворе уже в первые минуты кристаллизации. При этом концентрационный поток кристалла-шара за равные промежутки времени формирует менее пересыщенную зону (рис. 3.3, б – кривые 1–7), чем концентрационный поток полногранного кристалла (рис. 3.3, а – кривые 1–7). В этой ситуации мощности концентрационных потоков выравниваются, однако конечные картины расслоений отличаются. В зоне движения струй концентрационного потока над кристаллом  $\Delta C$  имеет неупорядоченный характер.

На основе построенных графиков можно получить количественные величины, характеризующие некоторые стороны процесса.

Так, представляется возможным оценить соотношение скоростей роста кристаллов,<sup>1</sup> находящихся в равнозначных условиях (пересы-

<sup>1</sup> Скорость роста равна приращению массы в единицу времени на единичную поверхность граней кристалла.

шение и т.п.), за время перемещения границы расслоений до верхних граней кристаллов по формуле

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} \cdot \frac{S_2}{S_1}, \quad (3.3)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  - площади поверхностей кристаллов;  $\Delta m_1$  и  $\Delta m_2$  - приращение масс кристаллов за одно и то же время, которое рассчитывается по формуле

$$\Delta m = S' \int_0^H \Delta C(h) dh. \quad (3.4)$$

Здесь  $S'$  - площадь сечения кюветы по горизонтальному уровню;  $\Delta C(h)$  - функция изменения концентрации раствора по высоте;  $H$  - высота всего столба раствора.

Для оценки соотношения скоростей роста кристаллов воспользуемся кривыми 1 на рис. 3.3. Используя формулу (3.4), получаем отношение масс:  $\Delta m_\alpha / \Delta m_\beta = 1/1.14$ . Отношение площадей поверхностей данных кристаллов  $S_\beta / S_\alpha = 1/1.17$ . Следовательно,  $V_\alpha / V_\beta = 1/1.34$ .

Таким образом, кристалл-шар в первые 15 мин растет несколько быстрее полногранного кристалла. Однако полный прирост, подсчитанный по формуле (3.4) на основе реперных кривых 7 (рис. 3.3), одинаков для обоих кристаллов и равен  $7.6 \cdot 10^{-3}$  г.

Кроме того, расслоение оказывает существенное влияние на размер исходных кристаллов. Наблюдения велись одновременно за двумя одинаковыми по форме кристаллами, растущими в двух одинаковых кюветах объемом по  $24 \text{ см}^3$ . Кристаллы размещались на одном уровне. При этом вес одного из кристаллов брался вдвое большим, чем другого ( $m_1 = 0.17$  г,  $m_2 = 0.34$  г). Кристаллизация осуществлялась в течение 2 ч 50 мин при исходном  $\Delta T = 0.5$  °C. За это время, согласно характеру реперных кривых в конце эксперимента (рис. 3.7, кривые 1, 2), в зоне расслоения изменение концентрации тем сильнее, чем больше масса кристалла (для удобства сопоставления кривые построены на одном графике). По кривым 1, 2 можно оценить скорости роста кристаллов за первые 15 мин эксперимента, воспользовавшись формулами (3.3) и (3.4). В результате получаем

$$\frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} = 1.62, \quad \frac{S_1}{S_2} = \left( \frac{m_1}{m_2} \right) = 1.63, \quad \frac{V_1}{V_2} = 1.02.$$

Отсюда следует, что скорости роста разновеликих, но одинаково погруженных кристаллов на данном этапе практически совпадают, тогда как приращение масс отличается в 1.6 раза.

Рассмотрим некоторые общие закономерности расслоения при росте и растворении кристаллов.

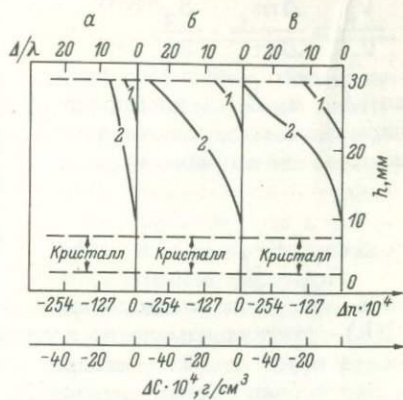
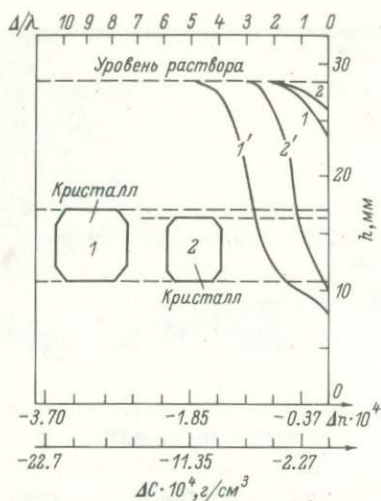


Рис. 3.7. Графики распределения концентрации в зависимости от величины затравки.

Концентрационные изменения, вызванные кристаллом 1, соответствуют кривым 1-1', кристаллом 2 - кривым 2-2'.

Рис. 3.8. Кривые распределения концентрации раствора при росте кристалла при разных переохлаждениях.

а -  $\Delta T = 1.5^\circ$ ; б -  $\Delta T = 2.5^\circ$ ; в -  $\Delta T = 4.5^\circ$ .

Кристаллогенетическое расслоение в условиях разных пересыщений. Для изучения расслоения в условиях разных пересыщений были проведены синхронные наблюдения за ростом трех кристаллов квасцов, находящихся в отдельных кристаллизаторах. Различие экспериментов заключалось лишь в пересыщенности растворов. Вес исходных кристаллов составлял по  $320 \pm 5$  мг. Объем растворов по  $30 \text{ см}^3$ ,  $\Delta T = 1.5^\circ$ ,  $2.5^\circ$  и  $4.5^\circ \text{C}$  соответственно. Кристаллы размещались в кристаллизаторах на одном уровне. Эксперимент длился 1 ч. По кривым рис. 3.8 видно, что граница зоны расслоения перемещается в направлении кристаллов с одинаковой скоростью, не зависящей от степени пересыщения растворов. При этом зоны расслоения отличаются между собой концентрационными градиентами: с пересыщением перепад концентраций по высоте столба раствора увеличивается.

Специальных кинетических исследований по этому вопросу нами не проводилось, но, как известно, скорость роста кристаллов увеличивается с пересыщением. Следовательно, на кристалл с единицы объема раствора в единицу времени выпадает тем больше кристаллизующегося вещества, чем больше пересыщение. Отсюда ясно, что насыщенность струй концентрационного потока будет

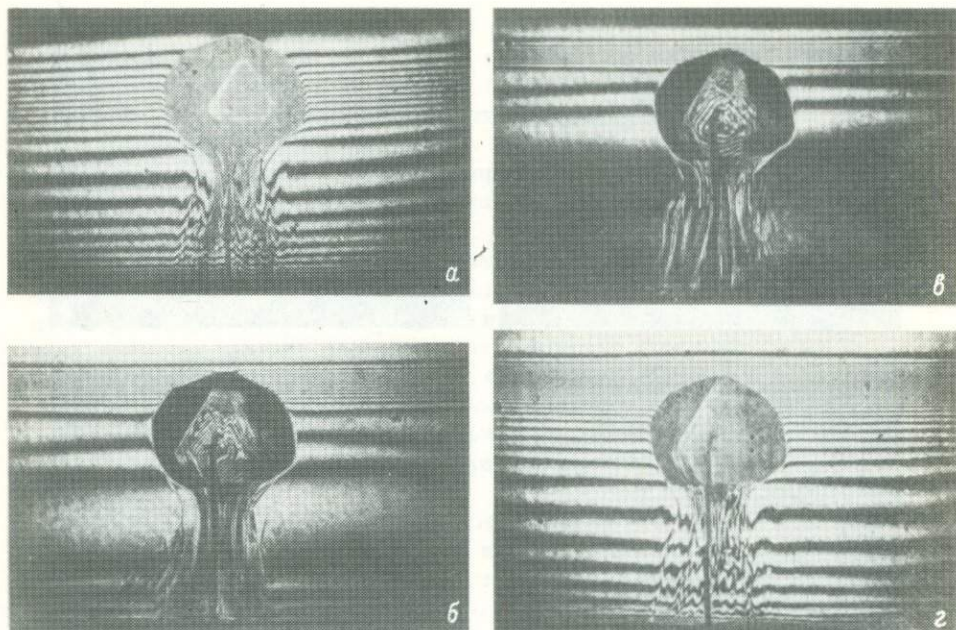
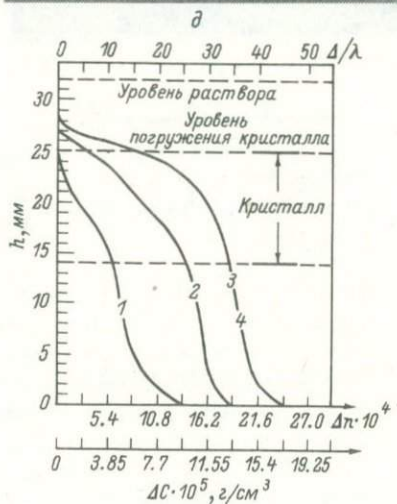


Рис. 3.9. Интерферограммы раствора вокруг растворяющегося кристалла.

а, г – реперные, в начале и в конце эксперимента; б – через 30 мин; в – через 45 мин после начала растворения; д – график распределения концентраций, построенный по интерферограммам а–г (недосыщение  $7^\circ\text{C}$ ).



падать с пересыщением. Этим и объясняется увеличение градиента концентраций в зоне расслоения. Тем не менее изменение пересыщения не оказывается пропорциональным первоначальному пересыщению раствора. Последнее можно связать с движением концентрационного потока. С увеличением скорости движения потока увеличивается гидродинамический захват основного раствора. Кроме того, насыщенность концентрационного потока, отрывающегося от кристалла в условиях больших пересыщений, по-видимому, должна быть выше, чем при малых пересыщениях.

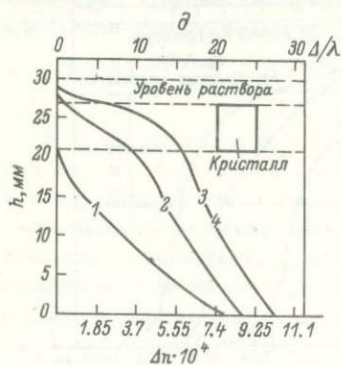
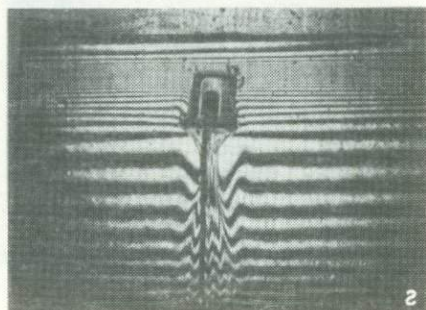
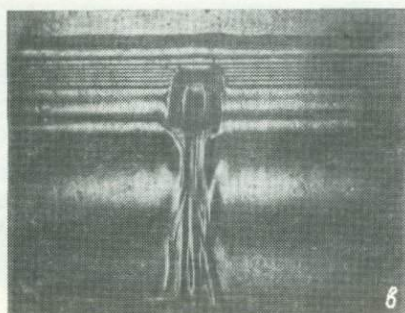
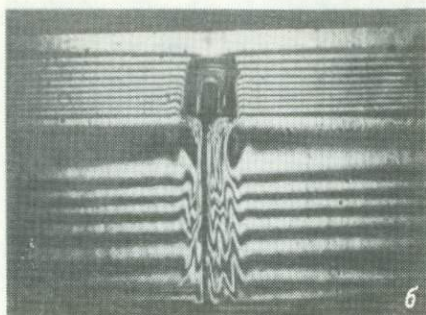
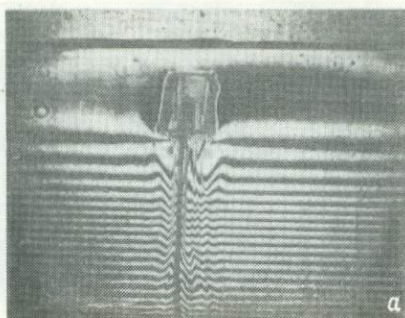


Рис. 3.10. Интерферограммы раствора в последовательные этапы растворения кристалла  $\text{NaCl}$ .

а, г – реперные, в начале и конце эксперимента; б – через 30 мин; в – через 45 мин после начала растворения; д – изменения показателей преломления раствора, рассчитанные по интерферограммам а–г.

Расслоение раствора при растворении кристаллов. Рассмотрим растворение одиночных кристаллов в условиях разного недосыщения раствора. В начале наблюдения велись при недосыщении  $7^\circ\text{C}$  (рис. 3.9, а). Кристалл весом  $1.3\text{ г}$  вводился в кристаллизатор с объемом  $43\text{ см}^3$ . Кристалл ориентирован параллельно тройной осью относительно вертикали. Эксперимент длился 45 мин до извлечения кристалла. На первых трех интерферограммах зарегистрированы изменения раствора за каждые последовательные 15 мин эксперимента. Последняя интерферограмма, реперная, отражает общие изменения, происшедшие в растворе за все время растворения кристалла.

Динамика изменения концентрации в растворе (рис. 3.9, б) полностью подтверждает заключение, сделанное в разделе 3.1. По формуле (3.4) получено изменение массы кристалла на величину  $\Delta M = 0,22$ , что составляет 17% от начальной массы.

В случае более слабого процесса растворения за то же время концентрационные изменения характеризуются иной геометрией кривых (рис. 3.5). Растворялся кристалл квасцов весом 0,34 г в недосыщенном на 2 °С растворе (объем раствора 48 см<sup>3</sup>). Эксперимент длился 45 мин. По серии полученных голографических интерферограмм (рис. 3.4) строился график изменений концентраций в растворе. На последней реперной интерферограмме зафиксирована конечная картина расслоения относительно гомогенного раствора за все время эксперимента, что позволяет убедиться в правильности построения графика. Хорошо заметно, что граница расслоения локализуется также на уровне верхней грани кристалла. Изменение массы кристалла за все время растворения составляет 0,105 г, или 30% от начальной массы.

Можно считать, что установленные закономерности формирования кристаллогенетического расслоения носят общий характер. Это подтверждается при аналогичных исследованиях растворения кристаллов  $\text{NaCl}$  в кристаллизаторе емкостью 48 см<sup>3</sup> в течение 45 мин (рис. 3.10, а-г). Кривые на рис. 3.10, д, построенные по интерферограммам, характеризуют концентрационные изменения в растворе по высоте столба и по своей геометрии подобны кривым на рис. 3.9, д.

Таким образом, динамика формирования кристаллогенетического расслоения при растворении кристаллического индивида, по аналогии с ростом, определяется интенсивностью процесса. Установленные закономерности проявляются при растворении различных кристаллов (кристаллов квасцов и поваренной соли), а также при электролизе (см. в разделе 3.11).

Рассмотренные выше особенности формирования зоны расслоения характерны для случая роста одиночных кристаллов. Однако в природе и зачастую в экспериментах приходится сталкиваться с явлением синхронной кристаллизации сообществ кристаллов (кристаллических агрегатов), определенным образом расположенных относительно друг друга в объеме раствора. В связи с этим проводились эксперименты по изучению концентрационной эволюции раствора при росте сообщества кристаллов.

Расслоение при коллективном росте кристаллов. В случае кристаллизации двух кристаллов, находящихся в одном и том же кристаллизаторе и закрепленных в положении веера на разных гипсометрических уровнях, наибольшие концентрационные изменения наблюдаются вокруг верхнего кристалла (рис. 3.11, в). Исходные кристаллы имели одинаковый вес (по 0,25 г). Кристаллизация проходила в кювете объемом 24 см<sup>3</sup> в течение 1 ч 45 мин при начальном  $\Delta T = 1,5$  °С. Согласно кривым (рис. 3.11, в), построенным по голографическим интерферограммам, в первые 15 мин от начала экс-

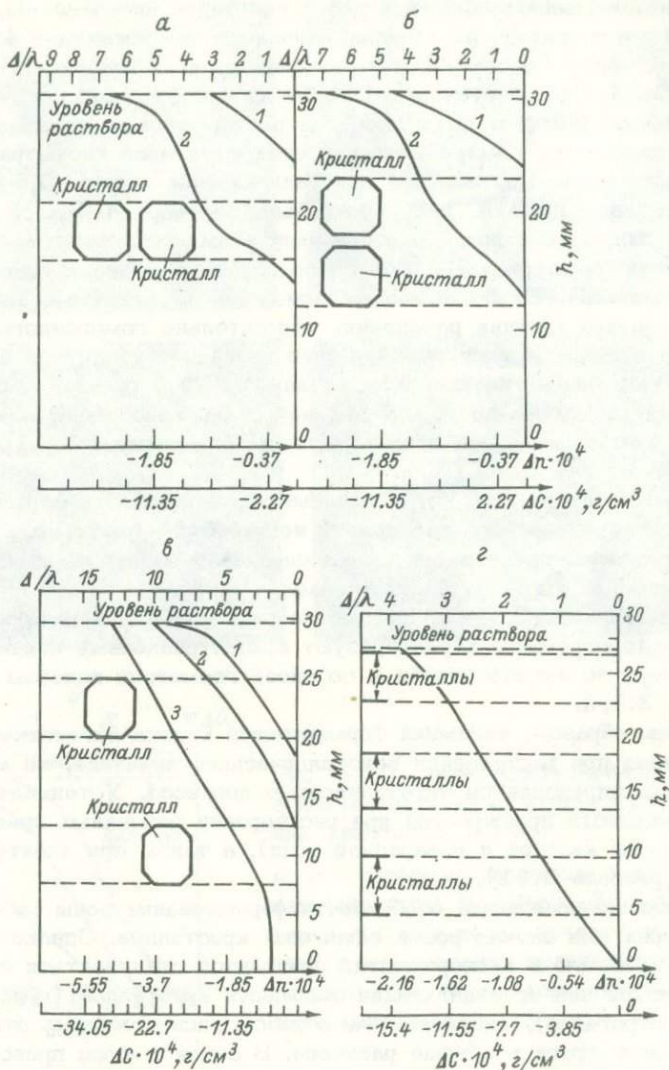


Рис. 3.11. Графики распределения концентрации вокруг растущих кристаллов с различным взаимным положением (а-в) и расслоение раствора в системе со множеством кристаллов (г).

перимента (кривая 1) в верхней зоне кристаллизатора (до уровня нижних граней первого кристалла) происходили значительные концентрационные изменения. С течением времени (через 30 мин) эти изменения достигали верхних граней второго кристалла (кривая 2). При дальнейшем росте распределение концентрации по высоте носит линейный характер.

Характер концентрационных распределений в растворе изменялся даже при незначительном перемещении растущих кристаллов друг относительно друга (рис. 3.11, а, б). Наблюдения за процессом кристаллизации велись одновременно в двух кюветах в течение 1 ч 45 мин при начальном  $\Delta T = 1^\circ \text{C}$ . Кристаллы ориентировались одинаково и подбирались одного веса (по 0.15 г). Объем кюветы составлял 24 см<sup>3</sup>.

При кристаллизации двух расположенных близко друг к другу кристаллов расслоение устанавливается на уровне нижних граней кристаллов. Картина расслоения выше этого уровня зависит от взаимного положения кристаллов (рис. 3.11, а, б) и определяется объемом раствора в этой зоне. Можно считать, что система из двух кристаллов, находящихся на одном уровне, тождественна одному кристаллу, имеющему ту же суммарную площадь граней и находящемуся на том же уровне в растворе, тогда как вертикальное положение тех же кристаллов — ситуация новая для образующегося расслоения.

В случае одновременного роста сообщества кристаллов, находящихся на разных уровнях от дна кристаллизатора до приповерхностной области раствора, устанавливается близкое к линейному увеличение концентрации с глубиной погружения. С этой целью в кювету объемом 48 см<sup>3</sup> помещали семь кристаллов (три — вблизи боковой стенки кристаллизатора и четыре — вблизи дна) и в течение 2 ч при  $\Delta T = 1^\circ$  наблюдали их рост. За указанное время общее распределение концентрации в растворе будет определяться реперной кривой (рис. 3.11, г).

Следовательно, динамика формирования кристаллогенетического расслоения в случае кристаллизации сообщества кристаллов определяется их количеством и характером размещения друг относительно друга.

### 3.2. Концентрационная гетерогенность раствора в условиях меняющейся температуры

В данном разделе приведены некоторые примеры взаимодействия изменяющегося температурного поля с концентрационно-конвекционными потоками в растворах при усложнении экспериментальных условий. Изучение влияния охлаждения и нагрева раствора на ход эволюции раствора проводилось методом голографической интерферометрии в реальном масштабе времени в кристаллизаторе с меняющимся диаметром по вертикали. Раствор алюмокалиевых квасцов, разогретый до  $35^\circ$ , заливался в сосуд. В дальнейшем температура раствора снижалась до комнатной. На рис. 3.12, а приведена одна из характерных для этой серии экспериментов интерферограмма, по которой устанавливается, что наиболее нагретая зона фиксируется на некотором расстоянии от поверхности раствора (рис. 3.13). При этом режим конвекции, температурный градиент и соответственно массоперенос контролируются формой кристаллизатора.

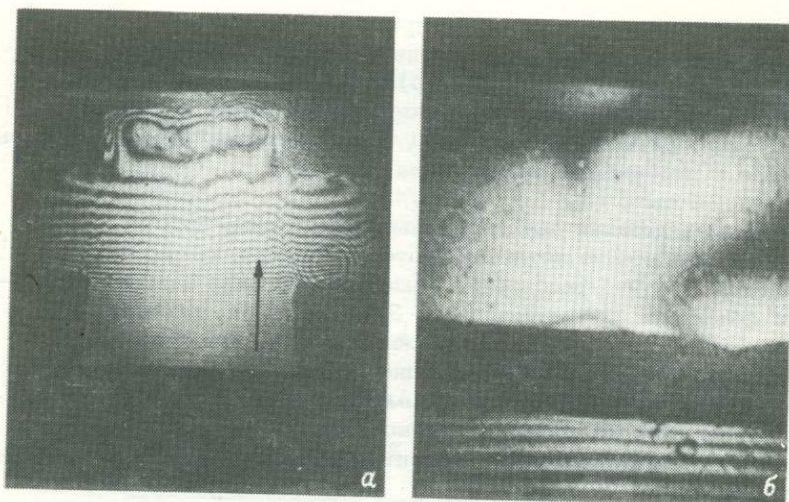


Рис. 3.12. Распределение температурных полей в кристаллизаторе в процессе охлаждения и нагревания раствора.

а - интерферограмма охлаждающего раствора алюмокалиевых квасцов в сосуде усложненной формы; б - интерферограмма нагреваемого раствора. Стрелкой указано направление перемещения интерференционных полос.

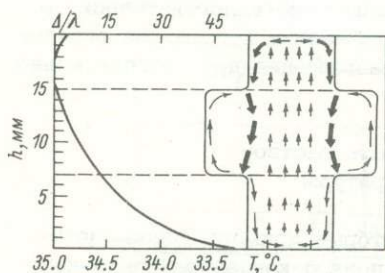


Рис. 3.13. Изменение температуры раствора, рассчитанное по интерферограмме рис. 3.12, а.

Стрелками показаны конвекционные перемещения в объеме раствора.

Аналогичные закономерности в распределении температурных зон проявляются при нагревании изначально гомогенного (рис. 3.12, б) и гетерогенного (концентрационно-неоднородного) растворов. Однако в зависимости от геометрии кристаллизатора, вязкости и характера физических неоднородностей растворов распределение температурных зон по вертикали в каждом конкретном случае может быть проявлено по-разному.

Следующие эксперименты в сосуде усложненной формы проводились в присутствии растущего (растворяющегося) кристалла (рис. 3.12, а) при температуре насыщения раствора  $20.5^\circ$  и температуре воздуха  $19^\circ$ . Кристалл размещался на дне кристаллизатора. Голографические наблюдения велись в реальном масштабе времени. Вначале кристалл находился в перегретом ( $21.5^\circ$ ) растворе (рис. 3.14, а). Состояние температурного поля в этот период

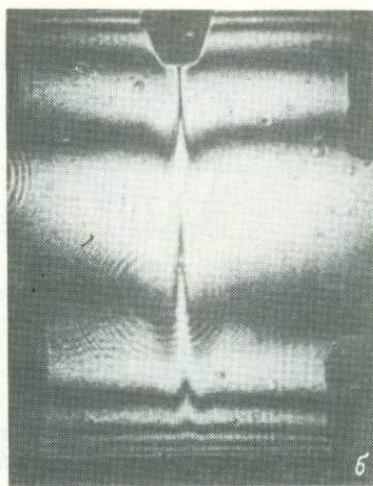
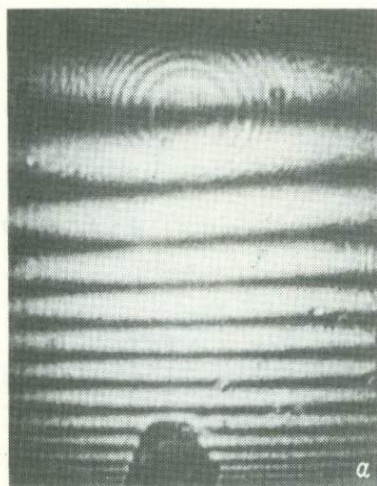
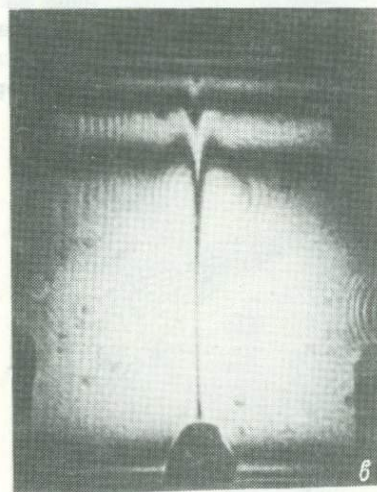


Рис. 3.14. Интерферограммы раствора квасцов вокруг кристалла при охлаждении кристаллизатора.

а - через 5 мин; б - через 25 мин; в - через 45 мин от начала эксперимента.



характеризуется кривой 1 (рис. 3.15, а). На зону расслоения, формируемую растворяющимся кристаллом, в нижней части раствора накладывается температурный градиент. В процессе охлаждения раствора до

комнатной температуры растворение сменяется ростом и одновременно генерируется зона расслоения в верхней части раствора (рис. 3.14, б, в). В середине кюветы, куда так и не „дошли“ обе зоны расслоения, в течение всего эксперимента фиксировались в основном температурные изменения раствора (рис. 3.15, б).

Учитывая возможный ход температурных изменений в зонах расслоения, несложно рассчитать значение концентраций в них (рис. 3.16, а, б). Вместе с тем установлено, что незначительное варьирование размеров сечения кристаллизатора по вертикали практически не сказывается на характере кривых распределения концентрации (рис. 3.16, а). Предполагается, что эффект может проявиться при разнице между сечениями на порядок.

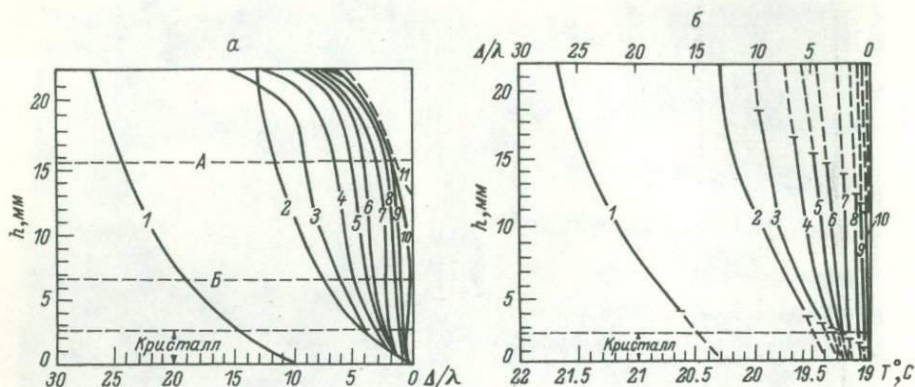


Рис. 3.15. Изменение показателя преломления (а) и температуры в растворе (б), рассчитанные по интерферограммам рис. 3.14.

Кривые 1-6 отражают состояние раствора через каждые 5 мин, 7-9 - через 10 мин, 10 и 11 - через 20 мин; А, Б - зоны расслоения; пунктирные линии по вертикали на рис. 3.15, б соответствуют возможному значению температур в зонах расслоения.

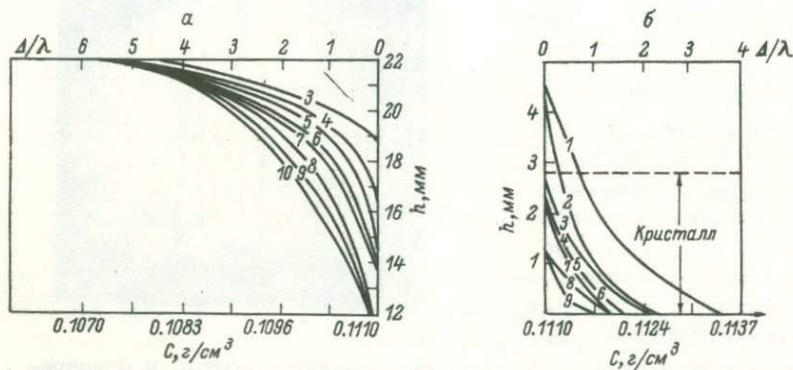


Рис. 3.16. Концентрационные изменения в зонах расслоения, рассчитанные по данным кривых рис. 3.15, а, б.

Изучение температурно-концентрационных изменений раствора при росте (растворении) сообщества кристаллов осуществлялось следующим образом. Вначале анализировались температурные изменения в кювете с раствором без кристаллов. Затем в охлаждающийся, но еще перегретый раствор ( $26^{\circ}$ ) в центре, а также вдоль боковых и нижних стенок кюветы помещались кристаллы. Все боковые кристаллы, кроме центрального, «экранировались» от основного объема раствора мембраной - фильтровальной бумагой. Концентра-

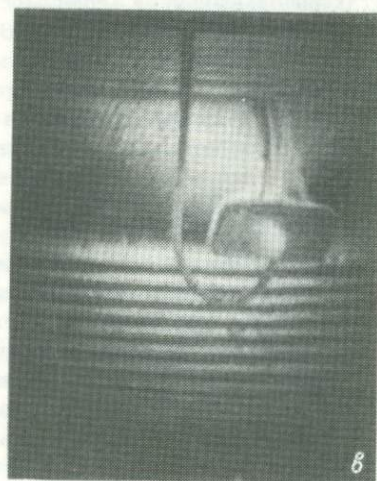
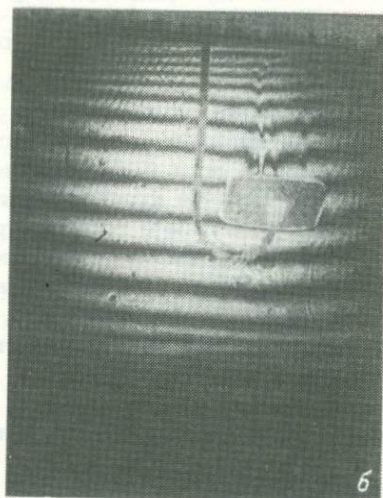
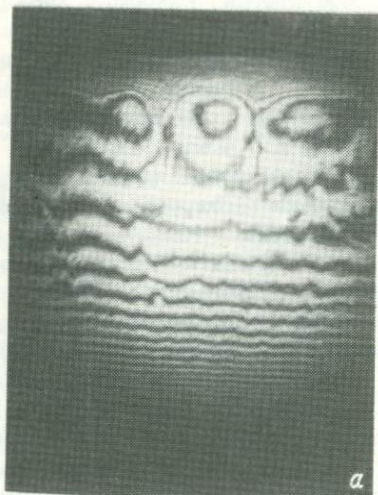
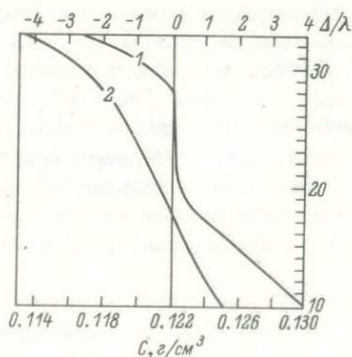


Рис. 3.17. Интерферограммы температурно-концентрационных изменений охлаждающего раствора.

а - раствор без кристалла,  $T_p = 35^\circ\text{C}$ , 5 мин от начала эксперимента; б, в - в присутствии кристаллов: б -  $T_p = 21^\circ\text{C}$ , 70 мин от начала эксперимента; в -  $T_p = 20.7^\circ\text{C}$ , 130 мин от начала эксперимента.

Рис. 3.18. Концентрационные изменения в растворе, рассчитанные по данным интерферограмм рис. 3.17.



ционные изменения фиксировались по обе стороны бумажной мембраны. Объем раствора составлял  $50 \text{ см}^3$ , температура насыщения —  $23^\circ$  и температура воздуха —  $20^\circ$ . Голографические наблюдения велись в реальном масштабе времени.

Распределение температуры в растворе без кристаллов характеризуется интерферограммой на рис. 3.17, а. Кривая состояния температурного поля имеет вид аналогичный кривой на рис. 3.12, б. С момента введения кристаллов они вначале растворялись, а затем после охлаждения ниже температуры насыщения начали расти (рис. 3.17, б, в; кривая 1 на рис. 3.18). На этом этапе температурные изменения раствора практически прекратились. Под мембраной, где много кристаллов, раствор относительно быстро достигал точки насыщения, и впоследствии происходил перенос массы вещества через мембрану.

### 3.3. Инерционная „память“ кристаллообразующей среды

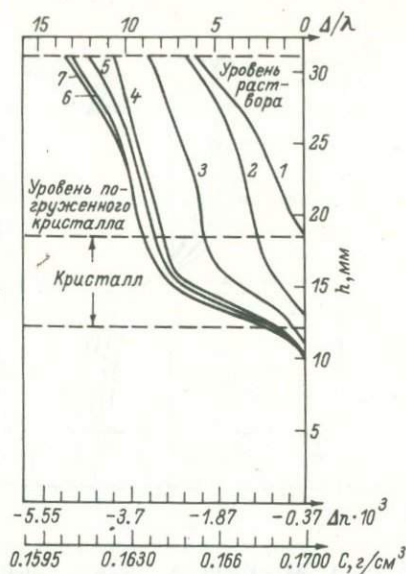
Одной из наиболее интересных, но слабо разработанных проблем генетики информации минералогии является проблема минералогической „памяти“ (Юшкин, 1976, 1977). Под минералогической „памятью“ понимается способность минеральной системы инерционно сохранять определенные элементы структуры исходного состояния при переходе в новое состояние в результате изменившихся условий. Явление минералогической „памяти“ — это следствие минералогического закона инерции, собственно оно и определяет возможность хранения минералами информации о событиях геологического прошлого (Юшкин, 1976).

В большинстве минералогических работ, с тех или иных позиций обсуждавших проблему минералогической „памяти“,<sup>2</sup> в качестве носителя памяти рассматривается только минерал. Минералообразующая же среда как система быстрорелаксационных явлений считается системой с очень кратковременной „памятью“ и не привлекает внимания. Наши кристаллогенетические эксперименты с голографическим контролем состояния раствора вокруг растущего кристалла показывают ошибочность этого мнения и свидетельствуют о длительном сохранении кристаллообразующей средой „памяти“ о ростовых процессах. Кристалл, растущий в условиях фиксированной температуры, в режиме естественной конвекции вызывает концентрационное расслоение раствора и создает через определенный промежуток времени градиент концентрации по высоте столба раствора. Эффект „памяти“ раствора о влиянии на него растущего кристалла заключается в довольно длительном сохранении этого градиента после удаления кристалла.

В качестве модельных объектов в экспериментах использованы кристаллы алюмокалиевых квасцов. Вначале осуществлялись наблюдения за концентрационными изменениями в растворе вокруг расту-

<sup>2</sup> Обзор этих работ приведен в монографии Н.П. Юшкина (1977).

Рис. 3.19. Кривые изменения концентрации растворов по высоте кристаллизатора в различные моменты времени.



шего кристалла в течение 1 ч 45 мин в кювете объемом 24 см<sup>3</sup> при температуре 27 °С. Затем кристалл извлекался и впоследствии фиксировались концентрационные изменения, обусловленные диффузией.<sup>3</sup> Начальное переохлаждение  $\Delta T = 1.5$  °С, начальная концентрация раствора у дна кюветы составляла 0.17 г/см<sup>3</sup>, вес исходной затравки — 0.75 г. Интерферограммы снимались через каждые 15 мин.

За время наблюдения, как показывают кривые, построенные по голографическим интерферограммам, концентрационные изменения, происходившие в основном в верхней зоне раствора, достигли уровня нижних граней кристалла (рис. 3.19, кривые 1–6). По истечении 1 ч 45 мин получена интерферограмма, фиксирующая состояние раствора при установившемся взаимодействии „кристалл–раствор”. При этом роль концентрационных потоков на фиксированном отрезке времени сведена к минимуму, и рост кристалла осуществляется в основном за счет диффузионного поступления вещества, обусловленного наличием градиента концентрации. В данном случае первая экспозиция сделана в присутствии кристалла, вторая — после его извлечения без дополнительного механического перемешивания раствора.

Согласно кривой 7 (рис. 3.19), построенной по соответствующей интерферограмме, извлечение кристалла привело лишь к незначительным концентрационным изменениям, преимущественно в приповерхностной части раствора. На интерферограмме отчетливо просматривается граница расслоения между зонами с различной концентрацией.

После извлечения кристалла раствор сохраняет о нем „память” в виде бывшего градиента концентрации по высоте столба. Уменьшение градиента во времени вследствие диффузии вызывает последующее выравнивание концентрации и стирание „памяти”.

На рис. 3.20 представлены кривые диффузионных изменений в растворе, построенные по интерферограммам, и соответствующие им

3

Изучение процессов диффузии голографическим методом впервые рассмотрено в работе О.А. Шустина с соавторами (1975).

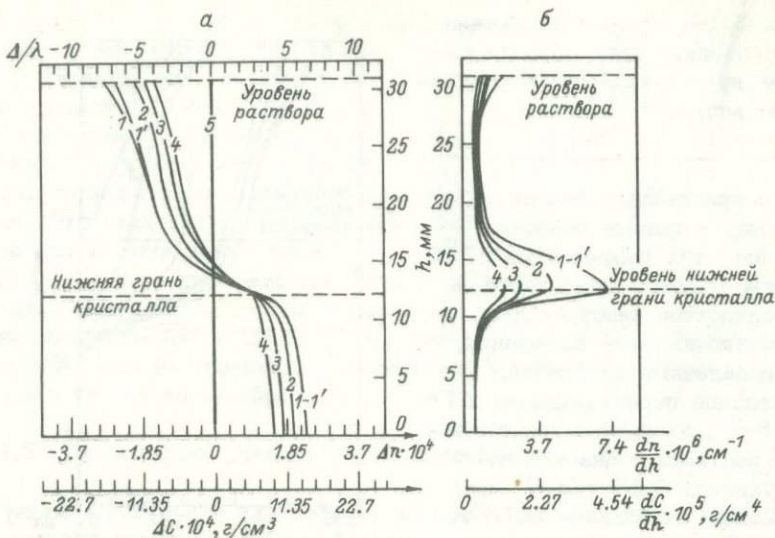


Рис. 3.20. Кривые диффузионных изменений (а), построенные по интерферограммам рис. 3.19, и построенные по ним дифференциальные кривые градиента  $dC/dh$  (б).

кривые градиента  $dC/dh$ . Кривая 1 (рис. 3.20, а) отражает характер концентрационных изменений к моменту извлечения кристалла и соответствует кривой 7 (рис. 3.19). Кривые 2–4 (рис. 3.20), построенные по интерферограммам, характеризуют диффузионные изменения через каждые 15 мин в последующие 45 мин с момента извлечения кристалла.

На основе анализа интерферограмм и построенным по ним кривым можно заключить, что диффузионные изменения наблюдаются одновременно по обе стороны от границы расслоения. Диффузия приводит к уменьшению градиента концентрации по высоте столба. Наибольшие изменения градиента во времени происходят на уровне бывшего положения нижней грани кристалла. После перемешивания раствора, находящегося в состоянии расслоения (кривая 4 на рис. 3.20, а), получаем однородный раствор (прямая 5 на рис. 3.20, а).

Для оценки величины градиента концентрации и изменения его во времени по кривым графика, приведенного на рис. 3.20, а, строились соответствующие кривые зависимости  $dC/dh$  от  $h$  (рис. 3.20, б), анализ которых подтверждает охарактеризованные выше закономерности.

На основе анализа последовательных изменений концентраций (рис. 3.20) на высоте  $h$  в момент времени  $t$  можно вычислить значение коэффициента диффузии алюмокалиевых квасцов для

наших условий эксперимента. Коэффициент диффузии рассчитывался на основе второго уравнения Фика:

$$C(h, t) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \sin \frac{k\pi h}{H} \exp \left\{ -\frac{k^2 \pi^2 D t}{H} \right\}, \quad (3.5)$$

где  $A_k$  - коэффициенты, зависящие от начальных условий;  $k$  - индекс суммирования;  $H$  - высота всего столба раствора;  $D$  - коэффициент диффузии.

Коэффициенты  $A_k$  вычислялись по формуле

$$A_k = -\frac{2}{H} \int_0^H C(h) \sin \frac{k\pi h}{H} dh, \quad (3.6)$$

где  $C(h)$  - состояние раствора, соответствующее кривой 1 (рис. 3.20, а), т.е. начальным условиям второй части эксперимента.

При расчетах применялся метод последовательных приближений. В качестве рабочей формулы использовалось уравнение градиента концентрации, полученное дифференцированием уравнения (3.5):

$$\frac{dC}{dn}(h, t) = \sum_{k=1}^{20} \frac{k\pi}{H} A_k \cos \frac{k\pi h}{H} \exp \left\{ -\frac{k^2 \pi^2 D t}{H} \right\}. \quad (3.7)$$

Для оценки значения коэффициента диффузии мы ограничились первыми двадцатью слагаемыми суммы. Вычисления проводились на ЭВМ „Мир-1“. Установленное значение коэффициента диффузии  $D = (1.24 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Погрешность эксперимента, точность вычислений, учет порядка суммирования входят в погрешность коэффициента диффузии.

Если использовать методику этого эксперимента, то появляется возможность априорно определить режим роста кристалла. Для этого необходимо сопоставить эффективности процессов диффузии и кристаллизации за один промежуток времени. Зная коэффициент диффузии, можно оценить перенос массы из зоны гомогенного раствора в зону расслоения за 15 мин, пренебрегая изменением градиента концентраций за это время. На основании первого закона Фика

$$\Delta M_D = -D \frac{dC}{dh} S \Delta t, \quad (3.8)$$

где  $D = 1.24 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с - коэффициент диффузии;  $\frac{dC}{dh} = 4.1 \times 10^{-3}$  г/см<sup>4</sup> - градиент концентрации раствора на уровне нижней грани кристалла;  $S = 4.1$  см<sup>2</sup> - площадь сечения раствора по этому уровню;  $\Delta t = 900$  с - временной интервал. Подставив эти

величины в формулу (3.8), получаем  $\Delta M = 1.9 \cdot 10^{-3}$  г. Этот результат сопоставим с вычисленным приростом массы кристалла за предыдущие 15 мин. Для этой цели в формуле (3.4) надо взять интеграл по площади, заключенной между кривыми 6 и 7 на рис. 3.19. Подставляя значения  $S = 4.4 \text{ см}^2$  и  $\Delta t = 900 \text{ с}$ , получаем  $\Delta M_{\text{к}} = 2.4 \cdot 10^{-3}$  г.

Следовательно, процессы роста кристалла и перенос массы вещества в растворе диффузией по эффективности практически равнозначны, т.е. кристалл в последние 15 мин перед извлечением рос в диффузионно-контролируемом режиме.

### 3.4. Влияние глубины погружения на рост и форму кристалла

Известны работы, в которых изучались зависимости скоростей роста кристаллов от глубины их погружения в раствор (Михеев, 1930; Семенова, Гусарова, 1964). Полученные зависимости одни авторы (Семенова, Гусарова, 1964) связывают их с „тяговой силой“ (по аналогии с печной трубой) концентрационного потока, другие (Михеев, 1930) – с наличием кристаллогенетического (гравитационного) расслоения по высоте столба раствора. Природа зависимости скорости роста кристаллов от глубины их погружения в раствор не выяснена. Особенности роста кристаллов становятся понятными, если принять во внимание наличие и эволюцию зоны расслоения в объеме раствора.

Как уже отмечалось, при росте кристалл использует лишь ту часть раствора (без учета диффузии между зонами), которая находится выше его нижних граней. Поэтому даже при одинаковой скорости роста кристалл, погруженный на меньшую глубину, окажется раньше в насыщенном растворе и прекратит свой рост. Если бы кристаллы, размещенные в одном сосуде, росли достаточно долго, то приращение масс было бы пропорционально использованным „объемам“, т.е. глубине погружения. Этот вывод подтверждается экспериментально.

Проводились исследования синхронного роста кристаллов, погруженных в раствор на разную глубину (рис. 3.21, а, б). Эксперименты велись в разных кюветах. При этом в левой кювете кристалл размещался вблизи дна, в правой подобный же кристалл размещался вблизи поверхности раствора. Исходные кристаллы подбирались одного веса (по 0.48 г). Кристаллизация осуществлялась в кюветах объемом  $24 \text{ см}^3$  в течение 2 ч 15 мин при заданной  $\Delta T = -1 \text{ }^\circ\text{C}$ . За время эксперимента получено шесть голографических интерферограмм. Построенные по ним кривые (рис. 3.21, а, б, кривые 1) указывают на незначительные различия в концентрационных изменениях раствора по высоте столба в первые минуты кристаллизации. Однако со временем кристалл, находящийся у дна, способствует концентрационным изменениям практически во всем объеме. Изменения носят приблизительно линейный характер (рис. 3.21, а, кривые 2–6). В то же время кристалл, находящийся в приповерхностной части раствора, порождает зону расслоения

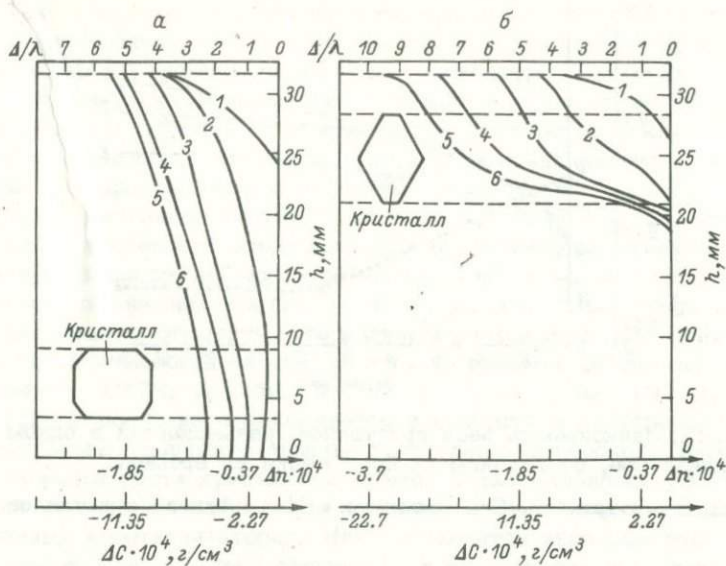


Рис. 3.21. Графики распределения концентрации в зависимости от глубины погружения кристалла в раствор.

гораздо меньшего объема (рис. 3.21, б, кривые 2-6). Небольшие концентрационные изменения ниже этой зоны обусловлены в основном диффузией.

Для этих двух кристаллов, находящихся в первые минуты в равнозначных условиях (пересыщение и т.п.), по кривым 1 (рис. 3.21, а, б), используя формулы (3.3) и (3.4), получаем отношение скоростей роста:  $V_{\alpha} / V_{\beta} = 1.35$ . Но на последующих этапах существует и более важное отличие в процессах роста кристаллов: кристалл в правой кювете быстрее сменит конвекционный режим роста на диффузионный, так как падение концентрации в зоне расслоения, генерируемой этим кристаллом, происходит быстрее, чем в зоне, генерируемой кристаллом в левой кювете (рис. 3.21, а). Аналогичный принцип достижения диффузионного режима использовали А.М. Асхабов и Г.Н. Лысюк (1980) в работе, посвященной сравнительному изучению кинетики роста и растворения кристаллов в конвективном и диффузионном режимах.

Нетрудно представить, что при продолжении роста до полного истощения раствора размеры кристаллов окажутся все-таки очень близкими, поскольку в обоих случаях им необходимо „переработать“ одинаковый объем раствора. Однако на переработку в конвекционном и „диффузионном“ режимах кристаллам потребуется различное время.

В следующем эксперименте изучался одновременный рост нескольких кристаллов, размещенных на разных гипсометрических уровнях. Эксперимент проводился как при постоянной температуре,

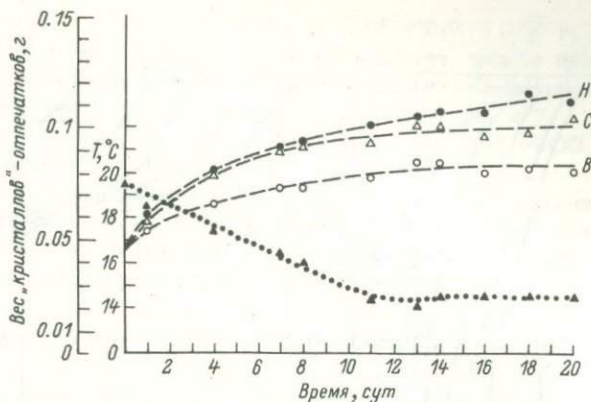


Рис. 3.22. Зависимость веса кристаллов, размещенных в одном кристаллизаторе, от глубины их погружения во времени.

Кривые: В – верхнего, С – среднего и Н – нижнего кристаллов.

так и в режиме снижающейся температуры кристаллизации. Эксперимент показал, что при кристаллизации близких по размеру затравок квасцов кристаллы верхних уровней при постоянном пересыщении, поддерживаемом постепенным снижением температуры, как правило, отстают в весовой скорости роста от кристаллов нижних уровней (рис. 3.22). Причем верхний кристалл, погруженный на небольшую глубину (0.2 см), уже в самом начале (первые сутки) отстает в росте от нижнего, в то время как у среднего, погруженного на относительно большую глубину (1.2 см), заметное отставание в росте наметилось только на девятые сутки (нижний кристалл погружен на 2.5 см). В условиях же постоянной температуры увеличивается разброс весовых скоростей роста от уровня к уровню.

Полученные кристаллы различаются также и морфологически. Верхний кристалл огранен гранями  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{100\}$ , имеющими почти одинаковые площади. У среднего кристалла грани  $\{110\}$  и  $\{100\}$  имеют вдвое меньшее развитие, нижний кристалл огранен в основном гранями  $\{111\}$ . Следует указать, что у кристаллов каждого уровня по аналогии с данными В.А. Мокиевского (1953) площади граней  $\{110\}$  и  $\{100\}$ , обращенных вверх, больше площади тех же граней, обращенных вниз. Наблюдаемое снижение геометрической симметрии одновозрастных форм кристаллов в одном сосуде, таким образом, связано с пространственным изменением концентрационных условий в растворе. И как это будет показано ниже, в соответствии с представлениями И.И. Шафрановского (1968) среда „навязывает“ растущему кристаллу несвойственную его внутренней структуре форму не мгновенно, а с определенной последовательностью, с поэтапной сменой механизмов взаимодействия в системе кристалл–раствор.

Таким образом, увеличение веса кристаллов с глубиной их погружения в одном сосуде проявляется не только в условиях постоянного, но и меняющегося режима температуры. На основании анализа кривых (рис. 3.22) можно заключить, что увеличение веса кристаллов с глубиной их погружения в условиях меняющейся температуры зависит не от изначального расслоения раствора, а от изменения скорости роста с падением пересыщения во времени, вызванного расслоением за счет концентрационного потока. Отсюда вытекает постановка следующей задачи: установить возможную связь флуктуаций скоростей роста разнопогруженных кристаллов при постоянных внешних условиях с наличием зоны расслоения.

Необходимо отметить, что удовлетворительного объяснения особенностей изменения скорости роста во времени до сих пор нет (Трейбус, 1979; Асхабов, 1979, б; Chen e. a., 1979). Одна из причин последнего заключается в отсутствии достоверных экспериментальных данных о влиянии кристаллогенетического расслоения на скорости роста кристаллов. С этой целью оказалось удобным вести синхронные наблюдения за разнопогруженными кристаллами в разных кристаллизаторах. Ниже приводятся экспериментальные результаты, по которым строились и анализировались кривые „скорость роста–время“.

Опыты, проводившиеся в качестве примеров, были довольно длительными (до 9 ч), а кубоктаэдрические кристаллы–затравки квасцов достигали примерно 7 м. Для того чтобы пересыщение длительное время было относительно постоянным (до достижения зоной расслоения растущего кристалла), использовались коветы–кристаллизаторы с объемом раствора 1000 см<sup>3</sup>. Наблюдения (киносъемка) осуществлялись в условиях статического режима выращивания с одновременным голографическим контролем в реальном времени концентрации вокруг кристаллов. Температура насыщения составляла 21.5 °С, переохлаждения – 3 °С, глубина погружения верхнего кристалла – 2.5 см, нижнего – 10 см.

На рис. 3.23, а, б показано изменение скорости роста граней (100) и (111) в зависимости от глубины погружения растущего кристалла. На начальном этапе (1) в течение первых двух часов происходит наиболее эффективное снижение скорости роста кристаллов. На втором этапе (2) в обоих случаях процесс можно считать стационарным. На третьем же этапе (3) кривые (В) характеризуют флуктуации, превосходящие ошибки измерений, характерные для третьего этапа, и одновременно происходит падение скорости роста кристаллов. В то же время кривые (Н) свидетельствуют о постоянстве скорости роста до окончания эксперимента. Как видно из рисунков, чем меньше глубина погружения кристалла в раствор, тем больше абсолютная величина колебания скорости. Наблюдаемая неустойчивость скорости роста кристаллов легко объясняется с привлечением эффекта кристаллогенетического расслоения. Падение скорости роста на первом этапе тривиально и связывается (Трейбус, 1979) с самоочищением кристалла в процессе роста.

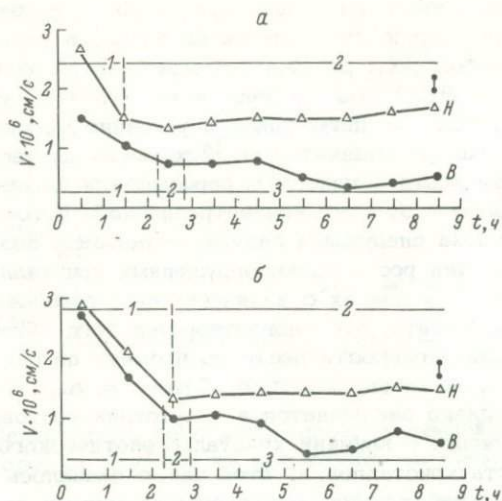


Рис. 3.23. Поведение скоростей роста кристаллов во времени.

Кривые: В - для верхнего и Н - нижнего кристаллов; а - грани (111), б - грани (100); отдельный вертикальный отрезок - инструментальная ошибка.

Поведение скорости роста на втором этапе тесно связано с кристаллогенетическим расслоением. Скорость роста кристалла резко уменьшается, когда граница расслоения доходит до верхних граней кристалла (рис. 3.23). Обращает на себя внимание сходство в поведении разноименных граней кристалла с одного уровня, а также различие интервалов времени наблюдаемого этапа для кристаллов разных уровней. Для верхнего кристалла (В) этот интервал составляет около 1 ч. Затем граница зоны расслоения перекрывает верхние грани, и последующий рост кристалла (третий этап) генетически связан с эволюцией зоны расслоения: в условиях больших концентрационных градиентов в зоне расслоения режим роста кристалла становится очень неравномерным. До нижнего кристалла (Н) зона расслоения за время наблюдений так и не дошла.

Нетрудно представить, что уменьшение объема и соответственно высоты столба раствора приведут к быстрейшему достижению третьего этапа роста кристалла.

Отсюда следует, что поведение скоростей роста кристаллов в условиях как постепенного снижения температуры кристаллизации, так и постоянной температуры определяется глубиной погружения кристаллов в раствор. Полученные графики свидетельствуют, что за время передвижения границы расслоения к кристаллу скорость роста практически не изменяется, т.е. пересыщение в течение этого времени сохраняется относительно стабильным. Это обстоятельство позволяет измерять и сравнивать значения скоростей

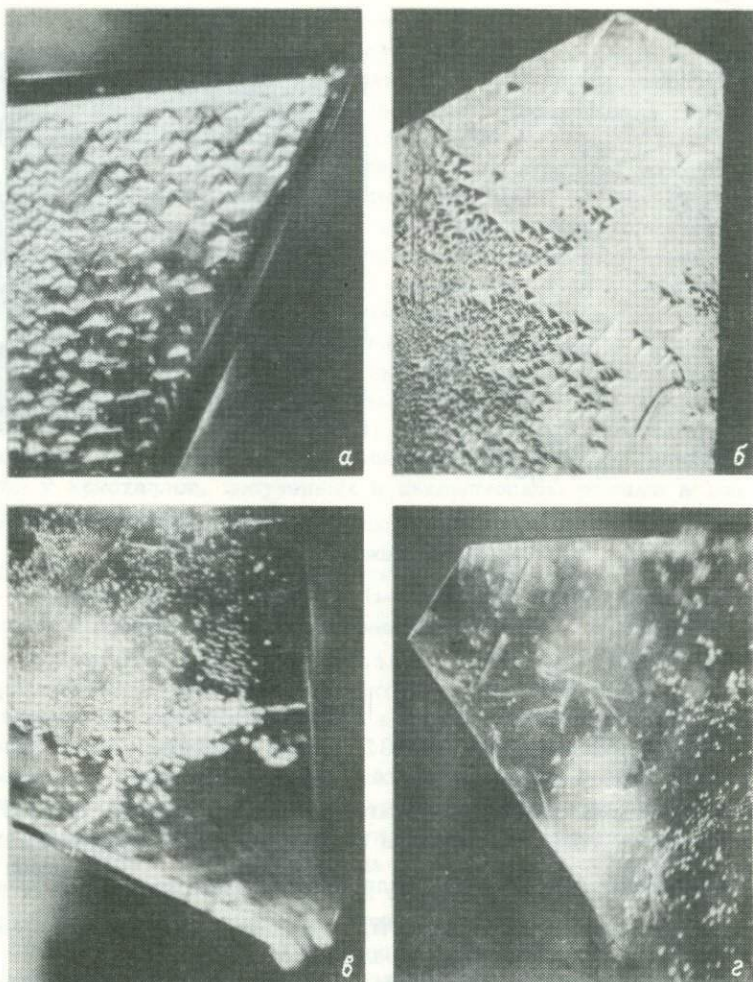


Рис. 3.24. Дефектность кристаллов, выращенных при различных глубинах погружения в раствор в режиме естественной конвекции (а, б) и в динамическом режиме (в, г).

а, в - в зоне расслоения; б, г - в зоне гомогенного раствора.

роста кристаллов при разных пересыщениях раствора. В соответствии с установленными явлениями наличие зоны расслоения следует учитывать при кинетических исследованиях, что обычно до сих пор не делалось.

В случае отсутствия или невозможности применения оптического метода фиксирования зоны расслоения можно достаточно корректно определить время ( $t$ , мин), за которое граница расслоения достигнет верхней грани кристалла, по формуле

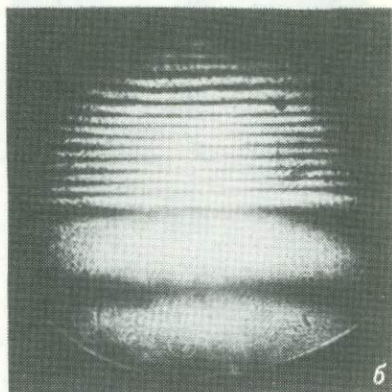
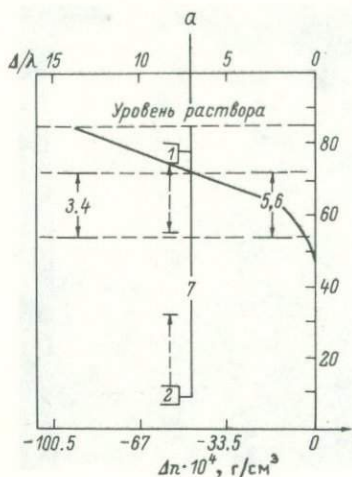


Рис. 3.25. Распределение неоднородностей раствора при выращивании кристаллов в динамическом режиме.

а: 1, 2 – кристаллы-затравки, 3–6 – кристаллы-генераторы, 7 – кристаллоносец; б – структурная неоднородность раствора в конце эксперимента.

$$t = \alpha \frac{v}{\Delta T \cdot d^2}, \quad (3.9)$$

где  $v$  – объем раствора над верхней гранью кристалла,  $\text{см}^3$ ;  $\Delta T$  – переохлаждение, град;  $d$  – длина ребра кристалла (октаэдра),  $\text{см}$ ;  $\alpha$  – эмпирическая постоянная (для квасцов  $\alpha = 4.8 \frac{\text{мин} \cdot \text{град}}{\text{см}}$ ).

Расчетные данные и результаты, полученные при прямых измерениях в наших экспериментах, оказались сопоставимы.

В заключение рассмотрим вопрос о связи качества кристаллов с глубиной их погружения. Для верхнего и нижнего кристаллов характерны значительные скопления ямок травления (3.24, а, б). Вместе с тем имеются и существенные отличия. У кристалла, выросшего в зоне расслоения (рис. 3.24, а), ямки травления распределены почти равномерно и плотно по всей периферийной площади грани. В то же время у кристалла, полученного в зоне гомогенного раствора (рис. 3.24, б), по периферии плотность ямок резко падает, имеются значительные участки, полностью лишенные дефектов. Таким образом, наиболее дефектны кристаллы, выращенные в зоне расслоения.

Аналогичная закономерность установлена при выращивании разнопогруженных кристаллов в режиме возвратно-поступательного движения (рис. 3.25, а). Опыты проводились в растворе квасцов объемом 0.8 л. Исходный размер затравок 0.5 см. Затравки получали массовой кристаллизацией из раствора. Стбирались затравки

визуально одинакового качества. Амплитуда перемещений затравок составляла 2 см, частота колебаний в разных экспериментах варьировала от 0,1 до 1 Гц. Температура насыщения раствора  $21^{\circ}$ ,  $\Delta T = 3^{\circ}$ . Опыты длились 5–6 ч. Создание и поддержание значительного концентрационного градиента в зоне расслоения достигалось путем введения в раствор дополнительных кристаллов – „кристаллов-генераторов“. Кристаллы-генераторы укреплялись стационарно на уровне, близком к нижнему положению верхнего кристалла-затравки (рис. 3.25, а). Наблюдения за концентрационными изменениями раствора (рис. 3.25, б) велись методом наблюдения в реальном времени. Установлено, что возвратно-поступательное движение затравок не препятствует образованию зоны расслоения. Однако динамический режим выращивания повышает качество кристаллов по сравнению со статическими условиями. На основе сопоставления кристаллов из зон расслоения (рис. 3.24, а, в) и зон гомогенного раствора (рис. 3.24, б, г) выявляется, что качество наиболее высокое у кристаллов, полученных в динамическом режиме в зоне гомогенного раствора.

### 3.5. Концентрационные изменения в электролите при электролизе

При формировании месторождений и образовании минералов электрохимические процессы, происходящие по принципу гальванических элементов, осуществляются в микро- и макросистемах (Хайретдинов, 1980; Нюссик, Комов, 1981). Так, например, кристаллы минералов и горные породы под действием естественного облучения могут накапливать объемный заряд (электрическое поле), удерживая его длительное время в окружающем пространстве (Сальников и др., 1981). В случае, когда разные концы рудных тел, полостей и т.д. приобретают свойства электродной пары, возникает эффект гальванической системы. Единого мнения об интенсивности таких процессов еще нет, но реальное существование их доказано однозначно. В связи с этим представляется актуальным решить ряд вопросов, касающихся особенностей структурных изменений в электролитах.

Экспериментально решался лишь один из возможных природных вариантов – процесс электролиза в гальваностатических условиях. Известно, что в процессе электрохимических реакций происходят качественные и количественные изменения в электролите, в частности концентрационные изменения и изменения pH прикатодного слоя (Кублановский и др., 1978). Так, при отборе проб электролита по горизонтали от вертикально расположенного катода отмечен незначительный перепад pH, в то время как при отборе проб с верхней, средней и нижней частей катода результаты сильно отличались (Read, Graham, 1940). Такое явление расслоения электролита широко использовалось в промышленности (так называемые „колокольные“ и близкие к ним по типу ванны для электролитического производства хлора и щелочей). Конкретно для изу-

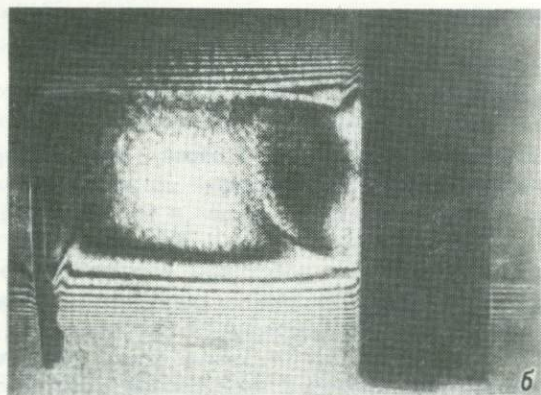
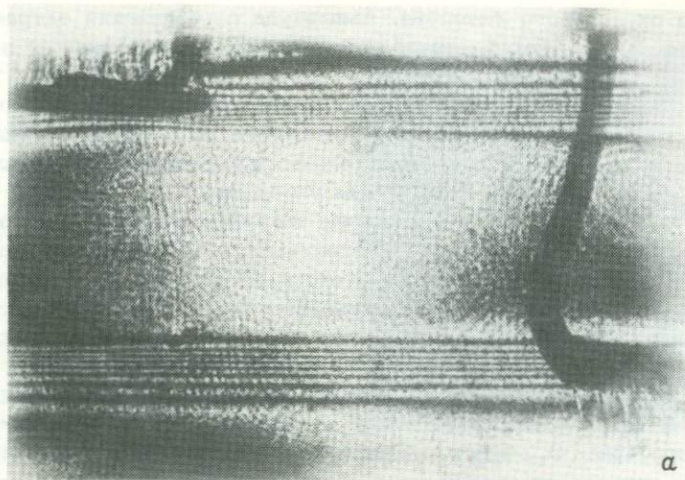


Рис. 3.26. Голографические интерферограммы электролита вокруг электродов (а, б) через 20 мин после начала электролиза.

чавшейся нами системы концентрационные изменения в ходе электролиза исследовались А.Г. Самарцевым с применением поляризационного интерферометра А.А. Лебедева (Самарцев, 1933) и позднее Н. Иблом и Р. Мюллером (Ibl, Müller, 1955). Однако при использовании этого метода в поле зрения находилось лишь околокатодное пространство, что естественно затрудняло установление истинной природы фиксируемого расслоения.

Для выяснения масштабов расслоения электролита нами с помощью голографической интерферометрии изучалось распределение концентраций  $\text{CuSO}_4$  в объеме электролизной ячейки.

В качестве электролизной ячейки использовалась герметически закрывающаяся плоскопараллельная стеклянная кювета объемом  $30 \text{ см}^3$ . Кювета заполнялась раствором  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией  $0,001 \text{ г/см}^3$ , процесс проходил при силе тока  $60 \text{ мА}$ . Постоянная

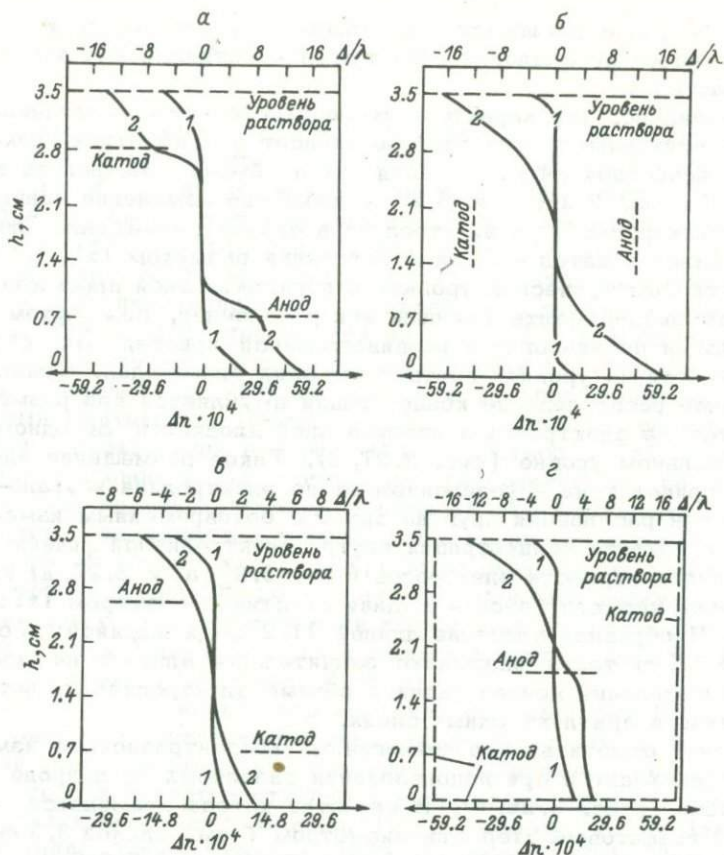


Рис. 3.27. Графики изменения показателя преломления ( $\Delta n$ ) электролита  $\text{CuSO}_4$  при электролизе (а-г), рассчитанные по интерферограммам.

Кривые 1 фиксируют 5 мин от начала эксперимента; кривые 2 – 20 мин (кривая 2 на рис. 3.27, а построена по интерферограмме рис. 3.26, а).

температура ( $25^\circ\text{C}$ ) в кювете обеспечивалась термостатированием кабины эксперимента. Электролиз проводился в гальваностатических условиях.

В начальный момент (до пропускания тока) показатель преломления или концентрация электролита, а следовательно, и ионов каждого вида во всех точках пространства имели одинаковое значение. С момента прохождения тока концентрация раствора вблизи электродов и в объеме изменяется во времени. Изменение концентрации приводит к изменению плотности раствора и появлению восходящих и нисходящих потоков жидкости, и раствор расслаивается по вертикали (рис. 3.26, а, б). При этом анод генерирует по

аналогии с растворяющимся кристаллом зону расслоения у дна кюветы, катод по аналогии с растущим кристаллом – у поверхности раствора.

Установлено, что характер такого расслоения при одинаковых условиях опытов существенно зависит от геометрии электродов, особенностей размещения их в объеме электролита и т.п. На рис. 3.26, а и 3.27, а показано изменение концентрации электролита при электролизе в случае размещения электродов (анод и катод – медные пластинки размером 1x1 см) на разных гипсометрических уровнях в горизонтальной плоскости. В данном эксперименте границы зон расслоения, генерируемые электродами по аналогии с развивающимися кристаллами, стабилизируются на уровнях соответствующих электродов. Существенно иное распределение концентрации выявляется при размещении тех же электродов в вертикальной плоскости на одном горизонтальном уровне (рис. 3.27, б). Такое размещение электродов приводит на определенном этапе электролиза к „наложению” зон расслоения друг на друга с одновременным изменением градиента концентрации внутри электролизной ячейки. Изменение полярности электродов (рис. 3.27, а и 3.27, в) или их рабочей площади (анод – медная пластинка размером 1x1 см, катод – П-образная пластина длиной 11.2 см и шириной 1.7 см) (рис. 3.27, г) также оказывают значительное влияние на характер распределения концентрации в объеме электролита и соответственно в приэлектродных слоях.

Следует отметить, что аналогичные концентрационные изменения происходят и при использовании различных по природе электродов (рис. 3.26, б). В качестве катода применялся круглый графитовый стержень диаметром 1 см, длиной 3.3 см, в качестве анода – медная пластинка размером 1.7x3.3 см.

Макрорасслоение при электролизе влияет на концентрационные изменения в приэлектродных слоях, что соответственно сказывается на степени подщелачивания приэлектродного пространства, на кинетике электродного процесса и качестве получаемого материала. Варьируя геометрию и размеры системы, можно подобрать такие условия, при которых влияние расслоения на структуру раствора в приэлектродных слоях может практически не приниматься во внимание.

Полученные данные могут быть полезными для совершенствования теоретических расчетов электрохимических процессов, для оптимизации методов электролизных процессов, для управления течением электролиза и выяснения природы автоколебания при электроосаждении металлов, для получения осадков заданного состава и свойства, а также для минералогенетических реконструкций (Хайретдинов, 1980; Нюссик, Комов, 1981).

### 3.6. Особенности роста кристаллов в расслоенном растворе

Особого внимания заслуживает вопрос о связи между эволюцией зоны расслоения и особенностями искажения формы кристалла и изменения рельефа растущей поверхности.

В экспериментальных исследованиях использовались кристаллы алюмокалиевых квасцов предельно простой формы, т.е. такие, которые имели только грани  $\{111\}$ . Затравки выращивались в условиях возвратно-поступательного движения (Петров, и др., 1967). В центре каждой из граней  $\{111\}$  наблюдался наиболее активный центр роста - единичная висячая пирамида, расположение которой связано с регенерационными включениями (Николаева, Петров, 1973). Кристалл-затравка затем быстро переносился в пересыщенный раствор ( $\Delta T = 1.5^\circ \text{C}$ ).

На начальном этапе, когда зона расслоения еще не достигла верхних граней кристалла, плотность струй концентрационного потока оказывается наименьшей в сравнении с плотностью раствора. Растущий кристалл при этом окружен гомогенным раствором и в первые "мгновения" образования диффузионного пограничного слоя (до появления восходящих струй концентрационного потока) растет за счет вещества поступающего равномерно со всех сторон (рис. 3.28, а).

По истечению некоторого времени (обычно 1.5-2 с) толщина диффузионного пограничного слоя вблизи поверхности верхних граней увеличивается, что приводит к уменьшению градиента концентрации и соответственно к уменьшению скорости диффузии вещества к кристаллу (Вадило, 1938; Выродов, 1967; Попов, Покрывайло, 1968; Козлова, 1972; Трейвус, 1979). Резкая анизотропия в распределении питающего вещества около кристалла связана с обтеканием кристалла концентрационным потоком, по отношению к которому разные грани имеют разный угол атаки (Бадиков, Годовиков, 1966; Гюльцов, 1967; Ковалевский, 1970; Трейвус, 1979). Достигнув "критической" толщины, пограничный слой в самых верхних участках кристалла отрывается от его поверхности в виде струй концентрационного потока. Здесь же наблюдаются значительные флуктуации толщины дворика кристаллизации. Последнее обусловлено как природой концентрационного потока, так и характером обтекания им геометрического тела (Левич, 1959).

Следует отметить, что кристалл во время установления устойчивого конвекционного режима роста по-прежнему окружен гомогенным раствором. Однако в силу асимметрии дворика кристаллизации (Вадило, 1938) поступление вещества к нижним и боковым граням оказывается несколько более эффективным. В этих условиях ребра и вершины октаэдрического кристалла, обращенные вверх, со временем незначительно притупляются гранями  $\{110\}$  и  $\{100\}$ . На исследуемой поверхности октаэдрической грани (грань  $\{111\}$  ориентирована вертикально) воспро-

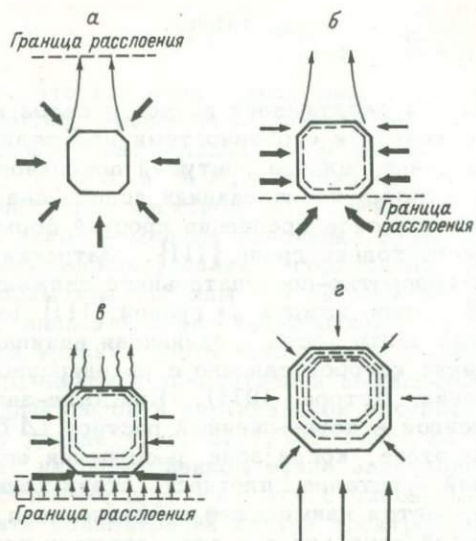


Рис. 3,28. Схема питания кристалла на различных этапах роста в статических условиях.

изводится единичный центр роста, имевшийся на затравочном кристалле. Слои, генерируемые вершиной центра, перекрывают всю поверхность грани. При этом вершина вицинальной пирамиды со временем смещается навстречу потоку в среднем на  $1/3$  от центра грани (рис. 3,29, а). Последнее приводит к изменению геометрии основания вицинальной пирамиды и наклона ее граней к плоскости октаэдра. Фронтальные „плоскости“ пирамиды оказываются более крутопадающими, чем тыловые и имеют ступенчатое строение. По мере удаления от вершины вицинали для тыловых плоскостей пирамиды наблюдается плавное увеличение высоты слоев по направлению потока с одновременным уменьшением плотности слоев.

Несмотря на разность пересыщения на поверхности растущих граней, кристалл вырастает визуально однородным и лишь в местах отрыва струй концентрационного потока однородность несколько нарушается за счет образования жидких включений.

Таким образом, появление дополнительных граней  $\{100\}$  и  $\{110\}$  и формирование специфических черт поверхностного рельефа грани связано с эволюцией толщины пограничного слоя в поле земного тяготения. Можно полагать, что изменение величины силы тяжести при прочих равных условиях приведет к изменению геометрии дворица кристаллизации и соответственно к степени искажения растущего кристалла.

Поскольку в процессе роста кристалла количество раствора с начальным пересыщением убывает, а обедненный раствор вытесняется вверх, то граница расслоения между слоями

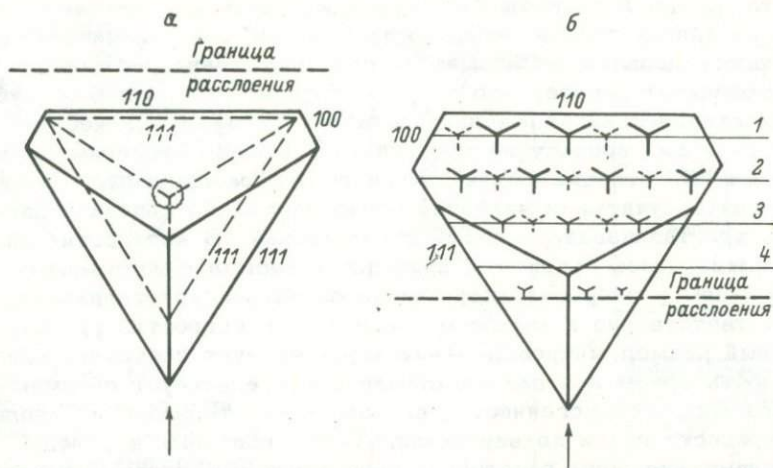
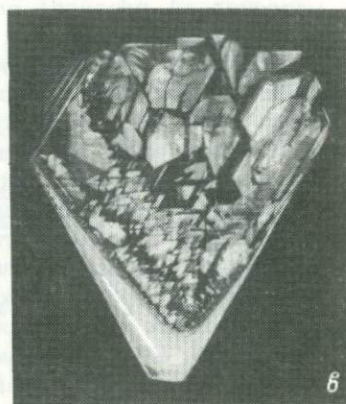


Рис. 3.29. Идеализированная схема расположения центров роста на грани (111) алюмокалиевых квасцов, ориентированной вертикально.

а - пунктиром показана вициальная пирамида, расположенная над регенерационными включениями, основным контуром - положение той же пирамиды через некоторое время; б - многочисленные центры роста, формирующиеся в "следу" передвижения границы расслоения; 1-4 - горизонтальные уровни бывшего положения границы расслоения; в - поверхностный рельеф вертикально ориентированной грани (111), сформированный в процессе эволюции зоны расслоения.



движется в направлении кристалла. Через некоторый промежуток времени она перекрывает верхние участки кристалла и одновременно на поверхности грани (по сторонам вициальной пирамиды) в "следу" движения границы расслоения появляются многочисленные вициальные микропирамидки (рис. 3.29, б). Природа этих центров роста тесно связана с расположением субмикроскопических жидких включений в пирамидах нарастания граней. Визуально установлено также, что высота образующихся микровициналей плавно уменьшается в направлении перемещения границы расслоения. Прямые наблюдения за поверхностью кристалла свидетельствуют об одновременном появлении разновеликих микровицинальных пирамидок вдоль вертикальной грани. Там, где высота микровициналей превышает толщину слоев

роста основной вицинальной пирамиды, последние огибают их и в изгибах торцов слоев роста в „тени“ микровициналей образуются мельчайшие изометрические включения раствора.

Возникает вопрос, что же способствует формированию субмикроскопических включений раствора? Специальных исследований по этому вопросу не проводилось. Однако экспериментальные факты, относящиеся к такого рода образованиям, можно объяснить, учитывая явления, происходящие на контакте двояка кристаллизации и границы расслоения. В частности, возникающие здесь градиенты приводят к весьма существенным аномалиям в скорости диффузии через двояк кристаллизации и соответственно к местным аномалиям в скоростях роста. Разный размер микровключений характеризует состояние однородности среды и в данном случае свидетельствует об имеющихся микрогетерогенностях в двояке кристаллизации вдоль поверхности грани по вертикали. Таким образом, в „следу“ передвижения зоны расслоения происходит эффективный захват микропорций раствора растущим кристаллом. Этот процесс усиливается при увеличении не только пересыщения, но и размера кристалла, так как на увеличенной поверхности по аналогии с постоянным пересыщением (Вадило, 1938; Шефталъ, Гаврилова, 1964) разность пересыщения в зоне расслоения возрастает. Это, в свою очередь, ведет к расчленению грани кристалла на отдельные участки.

Когда кристалл оказывается полностью погруженным в зону расслоения, плотность струй концентрационного потока уже в меньшей степени отличается от плотности окружающего кристалл раствора, и рост осуществляется за счет вещества, поставляемого к поверхности кристалла с боков и снизу (рис. 3.28, б). При этом обращенные вверх грани  $\{100\}$  и  $\{110\}$  еще больше разрастаются.

Данные об эволюции кристаллогенетически расслоенного раствора свидетельствуют о динамичном поведении раствора, окружающего растущий кристалл. Следствием из рассмотренных выше наблюдений является также изменение активности микроцентров роста на грани по вертикали. Со временем более активные центры роста перекрывают более слабые, и на грани остается ограниченное число центров роста.

В дальнейшем, до смены конвекционного режима роста „диффузионным“, кристалл растет в основном за счет снижения общей концентрации в зоне расслоения. При этом на границе расслоения устанавливается максимальный градиент концентрации и соответственно максимальный диффузионный перенос вещества из нижней зоны в верхнюю (рис. 3.28, в). Преимущественно по-прежнему разрастаются нижние грани.

Со временем градиент концентрации в объеме раствора уменьшается, что приводит к снижению перепада концентраций по высоте растущего кристалла и соответственно к смене режима его роста (рис. 3.28, г). Это легко объясняется частотой

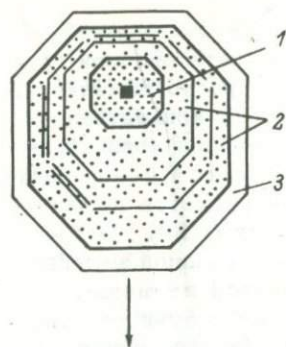


Рис. 3.30. Общий характер зонального строения кристалла, выросшего в кристаллогенетически расслоенном растворе.

1 - внутренняя макрозона, сформированная при росте индивида в зоне гомогенного раствора; 2 - макрозона, образованная при росте в зоне расслоения (внутри этой зоны всегда фиксируется тонкая зональность); 3 - макрозона, характеризующая кристаллизацию в диффузионном режиме.

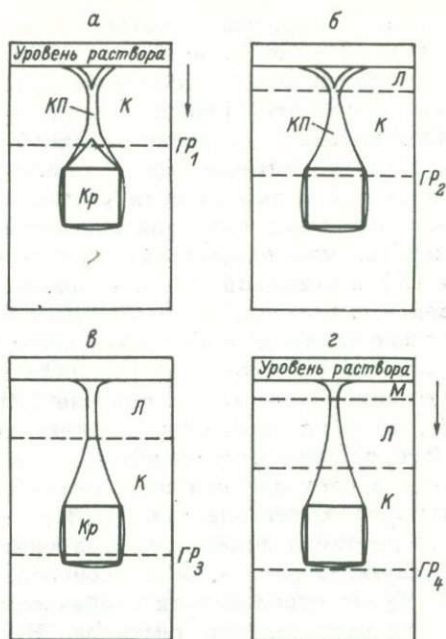


Рис. 3.31. Схема эволюции расслоения раствора в процессе роста кристаллического индивида.

Кр - кристалл; КП - концентрационный поток; К - зона расслоения; Л и М - подзоны расслоения, генерируемые растущим кристаллом. Стрелкой показано направление перемещения границы расслоения (ГР) во времени.

поступления строительных частиц к вицинальным субиндивидам, которая пропорциональна концентрации частиц в растворе. Пресыщение раствора возрастает вдоль грани в направлении сверху вниз.

Одним из характерных признаков кристалла, выросшего в кристаллогенетически расслоенном растворе, является наличие в нем макрозональности (рис. 3.30). Внутренняя однородная зона (1) формируется при росте индивида до „погружения“ его в зону расслоения (рис. 3.31, а). Зона расслоения (К) на данном этапе кристаллизации характеризуется плавным изменением концентрации по высоте столба. Зона (2) кристалла на рис. 3.30 свидетельствует о времени и особенностях его роста в расслоенном растворе. Внутри этой макрозоны всегда можно обнаружить очень тонкую зональность (или плавное изменение

окраски, содержания примесей и включений). В момент перекрытия поверхности верхней горизонтально ориентированной грани кристалла зоной расслоения (рис. 3.31, б) резко изменяется режим роста этой грани. Одновременно в трубке концентрационного потока происходит скачкообразное изменение концентрации и при устойчивом конвекционном режиме роста КП передает этот скачок к поверхности раствора, где генерируется подзона (Л) с несколько отличной концентрацией от зоны (К). Важно отметить, что концентрационное различие между зоной расслоения (К) и подзоной (Л) в основном определяется площадью поверхности грани, внезапно „выключаемой“ из состояния стационарного роста в зоне гомогенного раствора. Впоследствии, в процессе „погружения“ кристалла в зону расслоения (К), концентрация в зоне (К) и подзоне (Л) плавно изменяется (рис. 3.31, в) с одновременным увеличением объема подзоны (Л).

Второй концентрационный скачок в трубке концентрационного потока происходит при перекрытии зоной (К) нижней грани растущего кристалла (рис. 3.31, г). В этот момент у поверхности раствора появляется еще одна подзона расслоения (М). Последующая ритмичность процесса, по аналогии с рассмотренной, будет определяться особенностями взаимодействия кристалла и расслоенного раствора. Нетрудно представить, что число генерируемых подзон определяется сложностью огранки развивающегося индивида и характером его ориентировки в поле силы тяжести. Наружная зона (З) (рис. 3.30), как правило, без видимой микрizonaльности и характеризует рост кристалла в условиях, близких к равновесному состоянию кристалла и среды. Так как ввиду необратимого снижения концентрации в зоне расслоения колебательный режим постепенно изменяется, то через некоторое время система возвращается к монотонной кинетике.

Резкие изменения температуры раствора в процессе роста также приводят к ступенчатому распределению концентрации по вертикали (Гинзбург и др., 1974). Однако включение и выключение нагревателя термостата вызывают колебания не только температуры раствора, но и стенок кюветы (Букатина, Шноль, 1967). Последние также приводят к колебаниям высоты столба раствора и соответственно к изменению скорости роста кристалла. Подобные температурные флуктуации способствуют изменению анатомического строения индивидов, характерного для роста в кристаллогенетически расслоенном растворе при постоянной температуре. Прежде всего нарушается рисунок микрзон в макроzone 2 (рис. 3.30) и т. д.

Следовательно, характер дисимметризации, особенности внутреннего строения и поверхностного рельефа растущего кристалла зависят от эволюции кристаллогенетического расслоения во времени и определяются степенью устойчивости толщины и геометрии диффузионного пограничного слоя, окружающего кристалл. При этом кристалл, растущий в зоне гомогенного

раствора, оказывается более совершенным по форме и качеству, чем кристалл, рост которого происходит в зоне расслоения, расчлененной на подзоны. Полученные результаты могут быть полезными для объяснения морфологических и анатомических „аномалий“ природных кристаллов, например при установлении природы и зональности кристаллов, отобранных из одной полости.

## Выводы

Метод голографической интерферометрии раскрывает сложную картину концентрационной эволюции раствора в процессе роста кристалла. Концентрационный поток от растущего кристалла, поднимаясь вверх, генерирует зону расслоения. Поскольку в процессе роста кристалла количество раствора с начальным пересыщением убывает, а обедненный раствор вытесняется вверх, то граница раздела между зоной расслоения и основным объемом раствора движется в направлении кристалла. На определенной стадии процесса кристалл оказывается полностью „погруженным“ в зону расслоения. При этом граница зоны фиксируется на уровне нижних граней кристалла и весь объем раствора оказывается расслоенным на две зоны с плавным изменением концентрации между ними. В дальнейшем кристалл растет в основном за счет снижения общей концентрации в зоне расслоения. При растворении кристалла наблюдается обратная картина: более насыщенный концентрационный поток опускается вниз, наибольшие изменения в растворе происходят у дна кристаллизатора, а верхняя часть раствора практически не подвергается концентрационным изменениям.

В зоне расслоения скорость роста кристалла пульсирует во времени и одновременно падает. В зоне гомогенного раствора, ниже зоны расслоения, для кристалла характерен квазистационарный режим роста. В момент „погружения“ кристалла в зону расслоения на гранях кристалла появляются многочисленные вицинальные микропирамидки.

Одним из характерных признаков кристаллов, выросших в кристаллогенетически расслоенном растворе, является наличие в нем макро- и микрizonaльности. Макрizonaльность обычно представлена тремя зонами. Первая зона характеризует рост кристаллического индивида до погружения его в зону расслоения, вторая – рост в зоне расслоения, а третья – рост в диффузионно-контролируемом режиме. Микрizonaльность, характерная для второй макрозоны, связана с особенностями эволюции зоны расслоения.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРИСТАЛЛОВ  
С ГЕТЕРОГЕННОЙ ФАЗОЙ В РАСТВОРЕ

Гетерогенная фаза, присутствующая в растворе, оказывает существенное влияние на процесс роста кристаллов. Под ее воздействием меняется рельеф растущих граней, происходит ускорение или замедление роста, в кристаллах образуются характерные включения. Гетерогенная фаза подвержена влиянию силы тяжести, поэтому гравитационные эффекты в росте и формировании кристаллов в гетерогенных растворах проявляются наиболее эффектно.

В данной главе приводятся результаты исследования взаимодействия растущих кристаллов с гетерогенной фазой различной природы, искусственно вводимой в раствор. Рассматриваются также морфолого-анатомические следствия взаимодействия кристалла с открытой поверхностью раздела раствора с окружающей средой.

4.1. Рост кристаллов в потоке  
кристаллообразующих частиц

В условиях минералогенезиса, как и в условиях искусственного выращивания кристаллов, нередко возникают ситуации, когда растущий кристалл оказывается в потоке кристаллообразующих частиц — микрокристаллов, оседающих под действием силы тяжести (Вертушков, 1958; Юшкин, 1968, 1971, 1977; Балицкий и др., 1969; Yushkin e. a., 1975). Это направленное движение изофазных кристаллу частиц налагает определенный отпечаток на особенности роста и качество растущего индивида.

Известно, что скорость роста граней, встречающих поток кристаллообразующих частиц, может увеличиться в несколько раз по сравнению с "экранированными" гранями (Митич, 1966, 1969; Гюльцов, 1967). Изменение скоростей роста разноориентированных граней приводит к искажению формы кристалла. Степень искажения формы зависит от размера кристаллообразующих частиц. Будут ли при этом кристаллообразующие частицы преимущественно присоединяться к верхней части кристалла и стимулировать его аномальный рост вверх или, наоборот, к нижней, зависит от особенностей взаимодействия кристалла и частиц, от размера последних. Судить о том, каким может быть размер самых крупных частиц, присоединяющихся к поверхности кристалла и ориентирующихся параллельно, трудно, так как экспериментальные данные ограничены. В связи с этим наибольший интерес представляют не столько конкретные цифры, сколько экспериментальное установление тенденции изменения формы кристаллов с увеличением размера микрокри-

талликов (изотропный рост → анизотропный рост в направлении потока частиц → анизотропный рост навстречу потоку → агрегатный рост). Она представляет серьезный интерес для минералогенетических реконструкций.

Экспериментально эти вопросы решаются просто. В кристаллизаторе с растущим крупным кристаллом алюмокалиевых квасцов создавался поток мельчайших кристалликов тех же квасцов, очень неоднородных по размеру (Петровский, 1972; Yushkin e. a., 1975). В общих чертах схема экспериментов повторяла методику опытов М. П. Шаскольской и А. В. Шубникова (1933), исследовавших ориентирующее влияние кристалла на прилипающие к нему микрокристаллики. В наших экспериментах основное внимание обращалось не столько на характер ориентировки кристалликов на гранях кристалла-субстрата, сколько на взаимодействие растущего кристалла с гравитационным потоком микрокристалликов. Поэтому в методику были внесены соответствующие изменения, в частности использована „ловушка“ для определения плотности потока микрокристалликов.

Процедура эксперимента сводилась к следующему. В двухлитровый кристаллизатор наливался слегка перегретый раствор алюмокалиевых квасцов. Кристаллизатор закрывался резиновой пробкой с прикрепленным к ней на стеклянных палочках крупным кристаллом и стеклянной баночкой-ловушкой и затем автоматически переворачивался вверх дном (рис. 4.1, а). Ловушка во всех экспериментах применялась одна и та же, ее площадь составляла 253 мм<sup>2</sup>. Они монтировались так, чтобы одна из октаэдрических граней кристалла (размер кристаллов около 1.5 см) и дно ловушки находились на одном уровне и были ориентированы параллельно дну кристаллизатора. В приповерхностной части раствора на расстоянии 12 см над кристаллом неподвижно укреплялась полихлорвиниловая баночка с просушенными при комнатной температуре кристалликами алюмокалиевых квасцов. При установлении стационарного режима роста дно баночки раскрывалось и кристаллики оседали в направлении кристалла и ловушки. В процессе обработки результатов экспериментов изучалось распределение „прилипших“ кристалликов на кристалле-субстрате и отдельных его гранях и ориентировка этих кристалликов, а также некоторые морфологические особенности при последующем росте кристалла.

Кроме того, проведены дополнительные исследования влияния вязкости раствора на эффективность захвата кристалликов растущим кристаллом. С этой целью к одной части насыщенного при 18 °С раствора калиевых квасцов добавлялось три части глицерина.

Ввиду незначительного развития площадей граней  $\{110\}$  и  $\{100\}$  подсчет и ориентировка кристалликов проводились лишь на гранях  $\{111\}$ . Непосредственное измерение кристалликов проводилось с помощью окулярной сетки под микроскопом в отраженном свете после извлечения кристалла-субстрата.

## Распределение кристалликов по граням кристаллов алюмокалиевых квасцов

Но- мер эк- спе- римен- та	$\Delta T$ раст- во- ра, °C	Размер кристалли- ков, мм	Плот- ность по- тока кристал- ликов/ мм <sup>2</sup>	Плотность прилипших кристалликов на различных гранях кристалла (указана ориентировка граней к горизонтали)								Количе- ство кристал- ликов на кристал- ле ( $n$ )	Пло- щадь крис- талла ( $S_{кр}$ )	Кoeffици- ент захва- та кри- сталликов ( $K_3$ )			
				0°	68°	68°	76°	104°	113°	113°	180°						
1-5	8,5	0,01-0,03	0,36	0,66	0,44	0,47	0,48	0,02	0,33	0,01	0,22	319	250	3,54			
		0,03-0,05	0,10	0,30	0,08	0,09	0,06	0,01	0,12	Нет	0,18	94		3,76			
		0,05-0,08	0,20	0,32	0,16	0,14	0,20	Нет	0,17	Нет	0,30	147		2,94			
		0,08-0,10	0,15	0,25	0,05	0,08	0,05	0,01	0,08	"	0,12	75		2,00			
		0,10-0,20	2,19	0,71	0,03	0,19	0,17	0,03	0,26	0,02	0,28	229		0,42			
		0,20-0,30	1,14	0,15	0,05	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,06	35		0,11			
		0,30-0,40	0,20	0,04	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0,03	8		0,16			
		0,40-0,50	0,02	0,04	"	"	"	0,01	"	"	Нет	6		1,20			
		0,50-0,60	0,08	0,03	"	"	"	Нет	"	"	0,01	5		0,25			
		0,60-0,70	0,02	Нет	"	"	"	"	"	"	Нет	Нет		Нет			
		0,70-0,80	0,02	"	"	"	"	"	"	"	0,01	1		0,20			
		0,80-0,90	Нет	"	"	"	"	"	"	"	Нет	Нет		Нет			
		0,90-1,00	0,01	"	"	"	"	"	"	"	"	"		"			
1,00-1,10	0,07	0,02	"	"	"	"	"	"	"	2	0,11						
		Сумма	4,56	0,25	0,13	0,18	0,16	0,01	0,18	0,01	0,13	921		0,80			
6-10	8	0,01-0,03	0,91	2,05	1,80	1,35	1,34	Нет	Нет	Нет	Нет	878	295	3,27			
		0,03-0,05	1,21	2,85	1,94	1,30	3,77	"	"	"	"	1311		3,67			
		0,05-0,08	5,19	11,11	6,70	6,63	6,94	"	"	"	"	4361		2,84			
		0,08-0,10	0,7	2,03	1,79	1,56	3,20	"	"	"	"	1138		5,52			
		0,10-0,20	24,46	11,11	0,02	3,26	3,40	"	"	"	"	3010		0,41			
		0,20-0,30	11,15	0,29	Нет	0,05	0,09	"	"	"	"	76		0,02			
		0,30-0,40	2,88	0,05	"	0,01	0,02	"	"	"	"	14		0,01			
		0,40-0,50	Нет	Нет	"	Нет	Нет	"	"	"	"	Нет		"			
				Сумма	46,76	2,45	2,04	2,02	2,68	Нет	-	-		-	10808		0,78
				0,50-0,60	0,09	0,02	"	"	"	"	"	"		"	4		0,11
		0,60-0,70	0,04	0,02	"	"	"	"	"	"	"	5		0,42			
		0,70-0,80	0,09	0,01	"	"	"	"	"	"	"	2		0,09			
		0,80-0,90	0,09	0,01	"	"	"	"	"	"	"	2		0,09			
		0,90-1,00	Нет	Нет	"	"	"	"	"	"	"	Нет		Нет			
		1,00-1,10	0,04	0,03	0,02	"	"	"	"	"	"	9		0,77			
11-15	5,1	0,01-0,03	0,32	0,13	0,13	0,15	0,26	0,09	0,03	0,09	Нет	168	400	1,31			
		0,03-0,05	0,16	0,13	0,02	0,10	0,04	Нет	0,01	0,02	"	65		1,01			
		0,05-0,08	0,20	0,27	0,09	0,21	0,12	0,03	0,01	0,06	"	163		2,00			
		0,08-0,10	0,71	0,18	0,02	0,07	0,06	0,01	0,01	Нет	"	79		0,26			
		0,10-0,20	2,00	0,82	0,06	0,15	0,06	0,03	0,02	0,07	"	263		0,32			
		0,20-0,30	1,68	0,77	0,02	0,06	0,02	0,01	0,01	Нет	"	158		0,23			
		0,30-0,40	0,69	0,33	Нет	Нет	0,01	Нет	Нет	"	"	78		0,28			
		0,40-0,50	0,06	0,01	"	"	Нет	"	"	"	"	2		0,08			
		0,50-0,60	0,05	0,01	"	"	"	"	"	"	"	4		0,20			
		0,60-0,70	Нет	Нет	"	"	"	"	"	"	"	Нет		Нет			
		0,70-0,80	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		"			
		0,80-0,90	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		"			
		0,90-1,00	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		"			
1,00-1,10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"						
		Сумма	3,92	0,29	0,06	0,12	0,08	0,03	0,01	0,06	Нет	980		0,62			
16-20	8	0,01-0,03	0,62	0,12	0,07	0,05	0,11	Нет	0,06	0,07	0,21	138	438	0,51			
		0,03-0,05	0,47	0,14	0,07	0,01	0,11	0,04	0,12	0,09	0,82	321		1,56			
		0,05-0,08	0,56	0,46	0,20	0,10	0,21	0,23	0,24	0,29	1,38	672		2,74			
		0,08-0,10	1,05	0,38	0,18	0,11	0,18	0,16	0,44	0,31	0,11	342		0,75			
		0,10-0,20	15,67	4,73	1,41	1,46	1,66	2,60	3,11	3,14	4,30	4315		0,62			
		0,20-0,30	12,65	3,11	0,84	0,72	0,46	1,10	1,26	0,83	0,56	1761		0,32			
		0,30-0,40	2,34	0,86	0,16	0,13	0,02	Нет	0,24	0,48	0,02	328		0,37			

Т а б л и ц а 4.1 (продолжение)

Но- мер эк- пе- ри- мен- та	$\Delta T$ раст- во- ра, $^{\circ}C$	Размер кристалли- ков, мм	Плот- ность по- тока кристал- ликов/ мм <sup>2</sup>	Плотность прилипших кристалликов на различных гранях кристалла (указана ориентировка граней к горизонтали)								Количе- ство кристал- ликов на кристал- ле ( $n$ )	Пло- щадь крис- талла ( $S_{кр}$ )	Кoeffици- ент захва- та крис- талликов ( $K_3$ )	
				$0^{\circ}$	$68^{\circ}$	$68^{\circ}$	$76^{\circ}$	$104^{\circ}$	$113^{\circ}$	$113^{\circ}$	$180^{\circ}$				
16-20	8	0,40-0,50	0,03	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	2		0,15	
		0,50-0,60	0,14	0,07	"	"	"	"	"	"	"	"		21	0,34
		0,60-0,70	0,03	0,01	"	"	"	"	"	"	"	"		4	0,31
		0,70-0,80	Нет	0,01	"	"	"	"	"	"	"	"		3	Нет
		0,80-0,90	0,01	Нет	"	"	"	"	"	"	"	"		Нет	"
		0,90-1,00	Нет	"	"	"	"	"	"	"	"	"		1	"
		1,00-1,10	0,03	"	"	"	"	"	"	"	"	"		1	"
		Сумма	33,6	0,99	0,41	0,37	0,39	0,82	0,78	0,76	0,48	7967		0,54	

П р и м е ч а н и е. Каждое числовое значение в таблице - результат усреднения данных для пяти тождественных экспериментов.

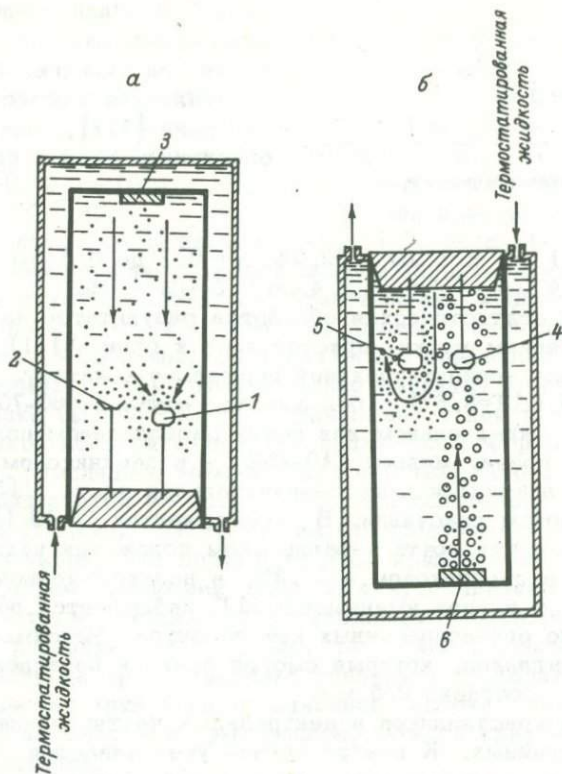


Рис. 4.1. Схемы установок для изучения взаимодействия растущего кристалла и дисперсной фазы.

а - с потоками чужеродных частиц и микрокристалликов (1 - кристалл-субстрат, 2 - ловушка, 3 - баночка с частицами); б - с потоками пузырьков газа (4 - кристалл, растущий в интенсивном потоке, 5 - кристалл, растущий в потоке „второй генерации“, 6 - баночка с гранулами цинка, генерирующими пузырьки водорода). Стрелкой указано направление перемещения дисперсной фазы.

Инструментальная ошибка измерения не превышала 5-10%. При заданном переохлаждении ( $\Delta T$  °C) каждый эксперимент повторялся по пять раз.

Плотность гравитационного потока кристалликов в различных экспериментах варьировала от 3.92 до 46.76 кристалликов/мм<sup>2</sup>; размер кристалликов в потоке - от 0.01 до 1.1 мм (табл. 4.1). По данным подсчета в потоке с плотностью 4.56 кристаллики менее 0.1 мм составили 18.2%; от 0.1 до 0.2 мм - 48.1%; от 0.2 до 0.3 мм - 35.1%; от 0.3 до 0.4 мм - 4.5%; от 0.4 до 0.5 мм - 0.5%. В потоке с плотностью 46.76 показатели оказались близкими, а именно: кристаллики менее 0.1 мм -



Рис. 4.2. Распределение микрокристалликов по граням кристалла кварцов. (Подсчет кристалликов осуществлялся на грани  $\{111\}$ , нормально ориентированной к потоку: эксп. 1-10).

17,3%; от 0.1 до 0.2 мм – 52,2%; от 0.2 до 0.3 мм – 23,8%; от 0.3 до 0.4 мм – 6%; от 0.4 до 0.5 мм – 0%.

Проведена статистическая обработка результатов наблюдений над расположением мелких кристалликов к грани (111) растущего кристалла, ориентированной нормально к потоку. В экспериментах 1-5 ( $\Delta T=8,5^\circ$ ) в большинстве случаев (60-70%) они находились в параллельном или почти параллельном положении относительно грани, меньше (10-25%) – в двойниковом (по шпинелевому закону) и лишь незначительная часть (15-30%) – в незакономерном сростании. В экспериментах 11-15 ( $\Delta T=5,1$ ) в параллельном или почти параллельном положении находилось лишь 31,5%, в двойниковом – 23,3%, в незакономерном сростании – 45,2%, т.е. при уменьшении  $\Delta T$  наблюдается рост числа незакономерно ориентированных кристалликов. Максимальный размер кристалликов, которые смогли принять параллельную ориентировку, составил 0,5 мм.

Плотности кристалликов в центральных частях граней выше, чем в периферийных. К центру граней увеличивается также удельное количество относительно крупных кристалликов (рис. 4.2). Плотность кристалликов на гранях резко уменьшается с увеличением угла наклона грани к потоку (табл. 4.1). Грани, обращенные вверх, оказываются покрытыми кристалликами наиболее густо, нижние грани практически свободны от них. Среди „прилипших“ к кристаллу кристалликов почти во всех случаях резко преобладают мелкие (менее 0,08 мм).

Для оценки эффективности присоединения кристалликов из гравитационного потока к растущему кристаллу был рассчитан коэффициент их захвата ( $K_3$ ). Этот коэффициент определялся как отношение эффективной площади потока ( $S_{\text{эфф}}$ ) к площади поперечного сечения кристалла ( $S_{\text{кр}}$ ) (Петровский, 1972). Эффективная площадь равна частному от деления количества кристалликов на кристалле ( $n$ ) к общей плотности. Следовательно,

$$K_3 = \frac{n}{\alpha \cdot S_{\text{кр}}} \quad (4.1)$$

В экспериментах 1-10 (табл. 4.1) суммарный  $K_3$  оказался близким к единице, что свидетельствует о высокой эффективности захвата кристалликов. Интересно, что для мелких кристалликов (менее 0,08 мм)  $K_3 > 1$ , т.е. на кристалле их больше,

чем в ловушке; для крупных (более 0.08 мм)  $K_3 < 1$ . Таким образом, мелкие кристаллики „притягиваются“ растущим кристаллом со значительной площадью. Расстояние от грани кристалла, на которое распространяется его влияние на кристаллики, находящиеся в растворе, соответственно оценивается для кристалликов размером до 0.05 мм в 8.1 мм, для кристалликов 0.05–0.08 мм – в 6.1 мм. При уменьшении пересыщения раствора ( $\Delta T = 5.3^\circ\text{C}$ )  $K_3$  для мелких кристалликов (менее 0.08 мм) резко уменьшается (табл. 4.1, эксп. 11–15).

Полученные количественные данные характеризуют процесс захвата растущим кристаллом кристалликов: коэффициент их захвата при  $\Delta T = 8^\circ\text{C}$  в среднем близок к единице, причем для мелких ( $< 0.08$  мм) он значительно превышает единицу, а для крупных ( $> 0.08$  мм) – менее единицы. При уменьшении пересыщения ( $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ )  $K_3$  уменьшается как в целом для кристалликов всех размеров, так и для каждого размера в отдельности. Последнее можно объяснить тем, что захват кристалликов определяется не столько „дальнодействием“ растущего кристалла (Юшкин, 1971), сколько гидродинамическими эффектами в растворе, что подтверждается прямыми наблюдениями за траекториями движения отдельных кристалликов под микроскопом, а также специально поставленными экспериментами в вязком растворе (эксп. 16–20, табл. 4.1). Снижение концентрации раствора при добавлении глицерина приводит к уменьшению мощности струй концентрационного потока, что в свою очередь сказывается на уменьшении захвата кристалликов в вязком растворе.

Прямые наблюдения под микроскопом показали, что в большинстве случаев дальнейшее разрастание мелких кристалликов ( $< 0.1$  мм) на кристалле осуществляется по схеме, описанной П.С. Вадило (1949). После прирастания кристалликов в параллельном положении они превращаются в видные пирамиды кристалл-субстрата, а затем – в рациональную грань последнего (Вадило, 1949). В случае непараллельного положения кристалликов (отклонение от параллельности было  $> 10^\circ$ ) последние вращались в кристалл как чужеродные частицы. Если же мелкие кристаллики прирастали к кристаллу в непараллельном положении ( $< 10^\circ$ ), то они не вращались полностью в кристалл и оставались на его поверхности в виде мозаичного участка. Из-за неровностей поверхности срастания кристалликов и кристалла-субстрата в месте их контакта образуются „пустоты“ – включения. Аналогичные включения образуются также на контакте срастающихся кристалликов между собой. С увеличением числа прилипающих к кристаллу частиц увеличивается доля кристалликов, прирастающих к кристаллу-субстрату в незакономерном положении.

Аналогичные результаты получены нами в процессе доращивания кристаллов  $\text{NaCl}$  в водном растворе, пересыщение в котором создавалось методом высаливания (Козлова, 1972).

Через 8-10 ч хорошо были видны выросшие параллельно граням {100} кристаллики. Подобное ориентированное прирастание кристалликов к кристаллу-субстрату  $\text{NaCl}$  ранее отмечал Л. Рой (Royer, 1928).

Рассмотрим возможный механизм гравитационного искажения формы кристаллов. Вероятное объяснение захвата кристалликов с большей площади, чем площадь кристалла-субстрата, по-видимому, следует искать в действии всасывающей силы, возникающей в растворе благодаря перепаду давления в концентрационном потоке и остальном объеме раствора (Петровский, 1981а). Оценку этой силы можно провести следующим образом. На кристаллики, находящиеся в непосредственной близости от концентрационного потока, действуют две силы - гидродинамическая (всасывающая в поток) сила  $F$  и сила тяжести  $f$ . По уравнению Бернулли для несжимаемой жидкости в точках, расположенных на одинаковой высоте, имеем

$$\Delta p = \frac{1}{2} \rho_1 u^2, \quad (4.2)$$

где  $\Delta p$  - перепад давлений в потоке и в спокойной области раствора;  $u$  - скорость концентрационного потока (при средних переохлаждениях раствора алюмокалиевых квасцов  $\Delta T = 1.5 \div 3$  °C скорость потока составляет около  $1 \div 2$  см/с);  $\rho$  - плотность потока ( $1.1$  г/см<sup>3</sup>).

Гидродинамическая сила, вызванная перепадом давления,

$$F = \Delta p \cdot S, \quad (4.3)$$

где  $S$  - площадь поперечного сечения кристаллика ( $S = \pi r^2$ , здесь  $r$  - линейный размер кристаллика).

Сила тяжести

$$f = mg = \rho_2 v g, \quad (4.4)$$

где  $v = \frac{4}{3} \pi r^3$  - объем кристаллика;  $\rho_2$  - плотность вещества частицы;  $g$  - ускорение свободного падения.

Для отношения сил получаем

$$\frac{f}{F} = \frac{8}{3} \cdot \frac{\rho_2 g r}{\rho_1 u^2}. \quad (4.5)$$

При прочих равных параметрах с увеличением скорости потока при увеличении пересыщения и с уменьшением размера кристаллика эффективность всасывания частиц в поток увеличивается.

Для  $u = 2$  см/с и  $\rho_2 = 1.76$  г/см<sup>3</sup> из соотношения (4.5) следует, что  $\frac{f}{F} \approx 10^5 \cdot r$ .

Предполагая, что эффективность всасывающей силы проявляется вплоть до  $\frac{f}{F} = 10$ , находим максимальный размер кристалликов, на которые действует абсорбирующая сила. Он состав-

плет около 0,1 мм, что вполне сопоставимо с экспериментальными данными.

Вместе с тем кристаллики крупнее 0,08 мм „отталкиваются“ растущим кристаллом ( $K_3 < 1$ ). Последнее, как оказалось, обусловлено в основном влиянием концентрационного потока на кристаллики. Так, при непосредственном кинематографическом наблюдении отчетливо видно, как в момент раскрытия баночки с кристалликами практически все они „соскальзывают“ по перпендикулярной потоку плоскости в стороны от него (действие ударной волны) и лишь немногие из них (размер которых превышает 0,1 мм) впоследствии достигают поверхности кристалла. Захват же мелких кристалликов ( $< 0,08$  мм) из искусственно созданного гравитационного потока происходит по механизму всасывания (рис. 4.3, а).

Чем же определяются различные искажения формы кристаллов, растущих в гравитационном потоке кристалликов?

Для объяснения этого явления с учетом наших экспериментальных наблюдений важно принимать во внимание то обстоятельство, что всасывание дисперсных частиц (кристалликов) до некоторого размера может происходить не только концентрационным потоком, но и дворином кристаллизации (рис. 4.3, а). Кроме того, скорость движения раствора у грани зависит от положения кристалла в поле силы тяжести (Трейбус, 1974, 1979). В этих условиях кристалл будет иметь асимметричный облик (анизотропный рост навстречу потоку; рис. 4.3, а). Суммарное всасывание в концентрационный поток всегда оказывается больше всасывания в диффузионный пограничный слой у отдельных участков кристалла. Через дворик же кристаллизации дисперсная фаза поставляется к поверхности граней (боковых и нижних) приблизительно одного размера. Вместе с тем в концентрационный поток кристаллики равного размера на разных гипсометрических уровнях от поверхности кристалла всасываются не одновременно. Если зафиксировать состояние системы в произвольный момент времени, то можно обнаружить, что одна и та же фракция оказывается в различных условиях. В этих условиях верхние грани растут за счет более крупных блоков и одновременно ухудшается качество пирамид роста верхних граней. Ухудшение качества, как известно, обусловлено скоплением между кристалликами обволакивающего их маточного раствора. В случае „погружения“ кристалла в зону расслоения эффективность всасывания кристалликов в концентрационный поток падает во времени и на определенной стадии процесса, когда устанавливается диффузионный перенос вещества из гомогенной зоны в зону расслоения (рис. 3.28, в), скорости нарастания верхних и нижних граней кристалла могут сивелироваться (изотропный рост). Когда же совсем иссякнет струя концентрационного потока и соответственно абсорбция в него кристалликов, преимущественное питание будет у нижних граней (анизотропный рост в направлении гравитационного потока частиц).

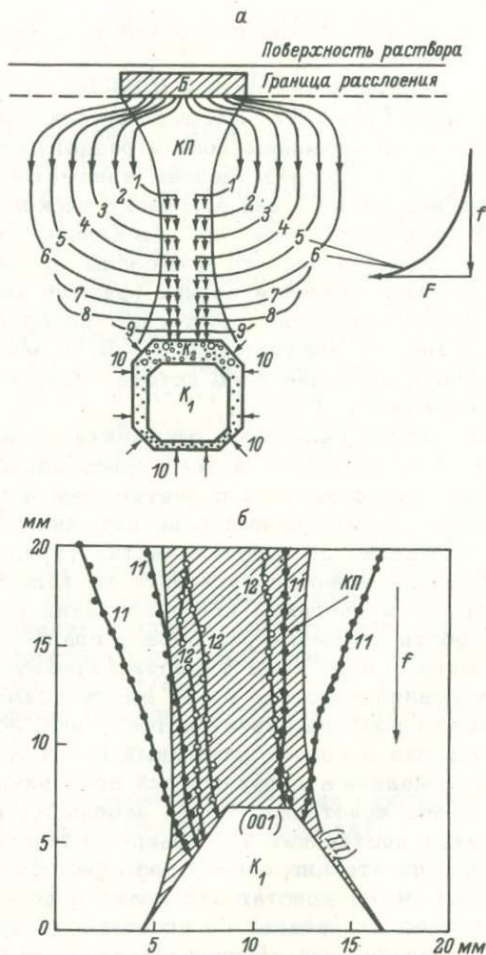


Рис. 4.3. Траектории поступления гравитационно осаждающихся частиц к растущему кристаллу в процессе абсорбции.

а - идеализированная схема:  $K_1$  - кристалл-затравка и его искажение ( $K_2$ ) в потоке кристалликов, генерируемых баночкой (Б); КП - концентрационный поток;  $F$  - гидродинамическая сила;  $f$  - сила тяжести, 1-10 - абсорбция кристалликов в КП и в дворик кристаллизации. б - траектории кристалликов, построенные по кинограммам;  $\Delta T = 4^\circ \text{C}$ ; 11 - размер кристалликов 0,06 мм, 12 - 0,1 мм. в, г - траектории частиц карборунда, построенные по кинограммам;  $\Delta T = 5^\circ \text{C}$ ; размер частиц: 13 - 0,04 мм, 14 - 0,08 мм, 15 - 0,02 мм; траектории строились с момента появления частиц в фокусе объектива.

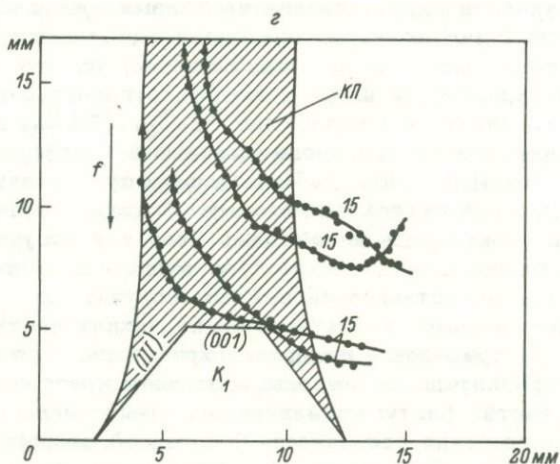
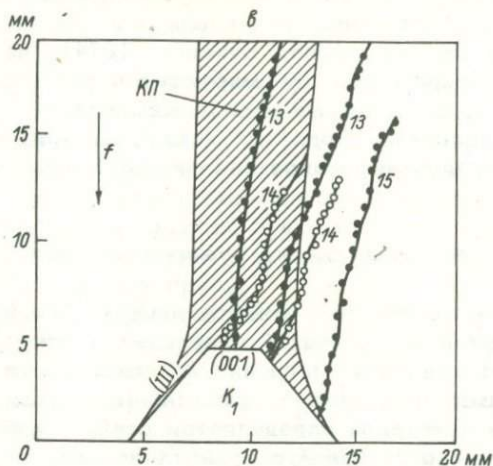


Рис. 4.3 (продолжение).

Таким образом, различные искажения облика кристаллов, растущих в гетерогенных растворах, тесно взаимосвязаны с эволюцией раствора во времени, обусловленной взаимодействием кристалла и среды. Если при кристаллогенетическом расслоении раствора характер искажения формы кристалла определяется в основном наличием градиента концентрации в зоне расслоения и носит односторонне направленный характер (ускоренный рост нижних граней), то при фазовой (фаза - микрокристаллики) гетерогенности тип искажения кристалла может трансформироваться в диаметрально противоположный (от ускоренного роста верхних граней до ускоренного роста нижних граней). Это обусловлено особенностями доставки дисперсной кристаллообразующей фазы к поверхности кристалла до и после его „погружения” в зону расслоения.

Вполне допустимо считать, что противоположные типы искаженных кристаллов, встречающиеся в одной и той же минерализованной полости (Юшкин, 1968; Буканов, 1974), но на разных гипсометрических горизонтах, формируются в растворе, характеризующемся одним и тем же нисходящим гравитационным осаждением кристалликов. Подобные искажения кристаллов могут быть проанализированы с позиций разобранных выше механизма,

#### 4.2. Рост кристаллов в потоке чужеродных частиц

Выше уже отмечалось, что в числе прочих факторов на соотношение скоростей роста граней природных и искусственных кристаллов может повлиять засорение их поверхности посторонними (чужеродными) твердыми частицами. При этом степень искажения формы кристалла определяется особенностями взаимодействия растущего индивида с гравитационным потоком частиц. В результате экранирования частицами поверхности кристалла от питающего раствора одни грани снабжаются материалом для роста лучше, чем другие. Установлено, что равномерное покрытие кристаллов кварца, например глинистым материалом (серицит, иллит, каолинит) или  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$ , в определенных условиях полностью предотвращает дальнейший рост кристаллов (Cecil, Heald, 1971). Однако судить даже в общих чертах о том, как происходит взаимодействие кристалла и потока частиц, оказалось невозможно, так как отсутствовали какие-либо количественные показатели этого взаимодействия. В связи с этим представлялось важным получить на основе экспериментов данные, характеризующие захват частиц и особенности их распределения на гранях кристалла. Это позволило бы сделать сравнительные выводы о захвате кристалликов и чужеродных частиц растущим индивидом. Выяснение этих кристаллогенетических особенностей, с одной стороны, представляет существенный интерес для генетической минералогии (Григорьев, 1948), а с другой – может дополнить представления об избирательном действии кристалла (Петровский, 1972; Юшкин, 1971).

В качестве модельных объектов для исследования были выбраны кристаллы алюмокалиевых квасцов и частицы карборунда ( $\rho_2 = 3.17 \text{ г/см}^3$ ). Гравитационный поток частиц создавался следующим образом. Частицы с размером зерен 0.10 или 0.18 мм вводились в раствор в небольшой полихлорвиниловой баночке, которая укреплялась над растущим кристаллом на высоте около 12 см, после установления стационарного режима роста баночка раскрывалась и частицы оседали в основном на верхнюю горизонтально ориентированную грань (111). На пути возникающего потока этих частиц, как и в экспериментах с кристаллообразующими частицами, рядом с кристаллом-субстратом помещалась ловушка (рис. 4.1, а). Измерение „прилипших“

частиц проводилось, как и в предыдущем случае, под микроскопом. При заданном  $\Delta T$  каждый эксперимент повторялся пять раз.

Результаты экспериментальных исследований взаимодействия растущего кристалла аломокалиевых квасцов с частицами карборунда сведены в табл. 4.2. Частицы „прилипают“ лишь к грани октаэдра, нормально ориентированной к потоку, нижние и боковые грани практически свободны от частиц. В распределении частиц по поверхности грани (111) статистически выявляется увеличение удельного количества частиц в направлении от периферии к центру грани.

Для выявления эффективности присоединения чужеродных частиц к растущему кристаллу определялся коэффициент захвата ( $K_3$ ) по формуле (4.1).

По данным экспериментов,  $K_3$  для частиц карборунда размером 0.1 мм растет с увеличением пересыщения раствора. Для частиц размером 0.18 мм также наблюдается увеличение захвата при возрастании пересыщения, однако величина его значительно меньше. На основании данных табл. 4.2 можно заключить, что достаточно близкий  $K_3$  для частиц карборунда разного размера почти полностью нивелируется при определенных величинах  $\Delta T$ .

Полученные экспериментальные данные также можно попытаться объяснить, оперируя явлениями, обусловленными эффективностью абсорбции. По формуле (4.5) отношение сил в заданных условиях (при  $V = 2$  см/с) в зависимости от размера частиц карборунда составит:

$$\frac{f}{F} = 2 \cdot 10^5 \cdot r.$$

Абсорбция соответственно должна проявляться, когда  $\frac{f}{F} \leq 10$  при максимальном размере частиц до 0.05 мм.

При сопоставлении данных (табл. 4.1 и 4.2) устанавливается, что коэффициент захвата кристалликов и чужеродных частиц с приблизительно равными размерами ( $\approx 0.1$  мм) значительно различается. Можно полагать, что в данном случае основным фактором, влияющим на поведение оседающей частицы карборунда, выступает ее плотность. Последнее подтверждается при анализе формулы (4.5): с увеличением плотности частицы эффективность всасывающей силы падает. Таким образом, на кристалл попадают лишь те частицы, которые находились в трубке концентрационного потока, т. е. с момента их внесения.

Вполне допустимо, что частицы карборунда размером около 0.05 мм и менее будут, так же как и мелкие кристаллики, захватываться растущим кристаллом. Это допущение подтверждается прямыми кинематографическими наблюдениями за поведением частиц карборунда размером от 0.02 до 0.08 мм. Частицы размером 0.04–0.08 мм абсорбируются в КП и достигают граней растущего кристалла (рис. 4.3, б, в). В то же время в аналогичных условиях частицы размером 0.02 мм

Т а б л и ц а 4.2

Распределение чужеродных твердых частиц по граням кристаллов алюмокалиевых квасцов

Номер эксперимента	Диаметр частиц, мм	Плотность потока частиц в растворе, частиц/мм <sup>2</sup>	Плотность прилипших частиц на грани (111), нормально ориентированной к потоку	Количество частиц на кристалле (n)	Площадь кристалла ( $S_{кр.}$ ), мм <sup>2</sup>	$\Delta T, ^\circ C$	Коэффициент захвата ( $K_3$ )
1-5	0,18	54,65	8,47	1510	289	5,5	0,10
6-10	0,18	36,19	13,30	889	87	8,0	0,29
11-15	0,10	2,20	0,96	115	200	1,0	0,26
16-20	0,10	3,80	6,62	644	205	2,0	0,32
21-25	0,10	2,40	1,75	169	164	5,5	0,43

П р и м е ч а н и е. Каждое числовое значение в таблице - результат усреднения данных для пяти экспериментов.

абсорбируются лишь в КП и, не достигая поверхности кристалла, увлекаются им в направлении потока (рис. 4.3, г). Концентрационный поток в данном случае выступает в роли сепаратора частиц, поступающих на поверхность кристалла. При "удалении" же из потока абсорбируемых частиц оказалось, что концентрационный поток не действует на процесс сепарации, а это существенно сказывается на режиме процесса кристаллизации. Природа последующих взаимодействий, в частности явление отталкивания растущей поверхностью кристалла чужеродных частиц, может в значительной степени повлиять на процессы захвата. Увеличение захвата относительно крупных частиц ( $>0.08$  мм) при увеличении пересыщения раствора (табл. 4.2) связано с механизмом их вращаения в тело кристалла (Хаймов-Мальков, 1959а, 1959б; Чернов, Мельникова, 1965; Чернов и др., 1976), а не с эффективностью всасывания. Более детально это явление рассматривается в разделе 5.2.

#### 4.3. Рост кристаллов в потоке пузырьков газа

В минералогической литературе приводятся данные о росте кристаллов минералов в потоках газовых пузырьков, образующихся при вскипании природных растворов (Калужный, Колтун, 1953; Калужный, Ковалишин, 1967; Ляхов, 1968; Гигашвили, 1969; Васильев и др., 1971; Алидов, Искандаров, 1975; Zafatero, 1976). Для изучения морфологических особенностей роста кристаллов в подобных условиях проведена серия экспериментов, моделирующих кристаллизацию в "кипящем" растворе (Петровский и др., 1974; Bobolovich, Petrovsky, 1973; Петровский, 1978).

Исследование проводилось на кристаллах алюмокалиевых квасцов, выращиваемых в режиме снижающейся температуры кристаллизации и одновременном генерировании в растворе потоков пузырьков водорода. Основное внимание уделялось искажению облика кристаллов при взаимодействии их с потоками газовых пузырьков различной интенсивности. Пересыщение раствора ( $\Delta T$ ) варьировало в разных экспериментах от 3,5 до 12 °С, температура насыщения раствора изменялась от 32 до 36 °С. Точность определения температуры насыщения  $\pm 0.05^\circ$ . Эксперименты осуществлялись в кристаллизаторе емкостью 2 л.

Поток газовых пузырьков водорода создавался непосредственно в кристаллизаторе и заключался в генерировании пузырьков со средним размером 0,01–0,35 мм в результате химической реакции между гранулированным цинком, помещенным на дно кристаллизатора, и подкисленным соляной кислотой раствором квасцов. С этой целью в растворе (рН=2,5±3,0) под кристаллом-затравкой на дне кристаллизатора устанавливалась стеклянная баночка с 10–20 гранулами цинка (рис. 4.1, б).

Кристаллы-затравки кубоктаэдрического габитуса размером 1 см монтировались на кристаллоносце таким образом, чтобы один из них находился непосредственно в интенсивном восходящем потоке пузырьков со средней скоростью  $1,0 \div 2,5$  см/с, а другой - в стороне от потока на 4-4,5 см. Затравочные кристаллы вводились в незначительно перегретый раствор ( $\approx 1^\circ\text{C}$ ) и укреплялись неподвижно. В обоих случаях кристаллы-затравки помещались в растворе на глубине 5 см. Расстояние между нижними гранями кристалла и чашечкой с цинком было близким к 12 см. Диаметр восходящего потока превышал поперечные размеры кристаллов в 1,3-1,5 раза. Однако в случае длительной кристаллизации запас гранул цинка в ходе реакции истощался, мощность потока постепенно „погасала“ и он мог „омывать“ лишь отдельные участки растущего кристалла. В таком случае эксперимент прекращался.

Наблюдения показывают, что восходящий поток из относительно крупных ( $0,1 \div 0,35$  мм и более) пузырьков газа в кристаллизаторе генерирует характерный гидродинамический поток. Последний захватывает мельчайшие пузырьки газа (0,01-0,1 мм). Эти пузырьки образуются в результате реакции и при делении на границе фаз в приповерхностном слое поднимающихся вверх крупных пузырьков. В результате конвекционных перемещений весь раствор в объеме кристаллизатора вне восходящего интенсивного потока насыщается мелкими пузырьками газа, размером 0,1-0,01 мм. Они хаотически перемещаются друг относительно друга и в то же время слабо движутся со средней скоростью  $0,1 \div 0,5$  см/с преимущественно снизу вверх, образуя слабый восходящий поток пузырьков „второй генерации“. Упорядоченное движение потока пузырьков второй генерации накладывается на хаотическое движение мельчайших пузырьков, из которых состоит поток. Неравномерное распределение пузырьков второй генерации по вертикали приводит к „расслоению“ раствора: число пузырьков на единицу объема по визуальным наблюдениям плавно изменяется от максимального до минимального в направлении дна кристаллизатора. В определенных условиях в верхних слоях образуется слой „динамической пены“. Высота „пены“ определяется временем существования отдельного пузырька и степенью коалесценции пузырей в верхних слоях пены. Увеличение концентрации раствора приводит к увеличению высоты пены. Кристаллы в наших экспериментах находились в области средней плотности газовых пузырьков, ниже „пенного“ слоя.

Таким образом, два одновременно растущих кристалла в одном и том же сосуде занимали разные положения в растворе и находились в различном взаимодействии с потоками газовых пузырьков. Один рос в интенсивном восходящем потоке пузырьков водорода, другой - в слабом потоке пузырьков второй генерации. А это не может не отразиться на особенностях роста кристаллов.

Следует отметить, что во всех проведенных экспериментах на дне кристаллизатора фиксировались паразитические кристаллы. Число их по визуальным наблюдениям возрастает с пере-сыщением. Этот феномен можно объяснить на основании следу-ющих представлений М.В. Товбина и З.М. Товбиной (1976). Спонтанная кристаллизация происходит лишь тогда, когда рас-твор имеет некоторый избыток свободной энергии. Повышение свободной энергии жидкости достигается не только ее переох-лаждением, но и при создании в ней пустоты. Разрыв сплош-ности раствора и создание в нем пустот приводит к увеличению поверхности раздела фаз и, следовательно, к возрастанию сво-бодной энергии системы. При появлении газового пузырька радиусом  $r$  свободная энергия жидкости увеличивается на  $4\pi r^2 Q_r$ , где  $Q_r$  - поверхностное натяжение на возникаю-щей границе раздела. С увеличением  $r$  величина  $Q_r$  воз-растает. Максимальный радиус пузырьков, при котором раствор еще представляет единую термодинамическую систему, состав-ляет:

$$r_{\text{макс}} = \frac{3Q}{P_1}, \quad (4.6)$$

где  $P_1$  - сила внутреннего давления.

При образовании в объеме  $V$  1 моля жидкости  $n$  пус-тот радиусом  $r_{\text{макс}}$  свободная энергия системы увеличи-вается на величину

$$\Delta F = \frac{36\pi Q^3}{P_1^2} n. \quad (4.7)$$

Значение  $\Delta F$  возрастает с увеличением в растворе коли-чества газовых пузырьков. В результате в сильно газирован-ных растворах вероятность „запаразичивания“ раствора увеличи-вается. Образование зародышей возможно также за счет кави-тационных эффектов в объеме у поверхности раствора.

Рассмотрим морфологические особенности кристаллов, расту-щих в интенсивном потоке газовых пузырьков. Движение пу-зырьков усиливают перемешивание раствора вокруг кристалла и связанное с ним поступление к растущим поверхностям ве-щества. Грани кристалла, встречающие поток (фронтальные грани), характеризуются наиболее интенсивной подпиткой и наиболее высокой скоростью роста, в то время как около гра-ней, экранированных от прямого воздействия потока (тыловых), создается застойная зона с недостаточным питанием. Различия в скорости роста граней, по-разному ориентированных к пото-ку, отражаются на форме кристаллов.

Кристалл квасцов, ориентированный гранью  $\{111\}$  нормально к потоку, в процессе роста ( $\Delta T = 4.2^\circ\text{C}$ ) сохраняет первоначальную кубооктаэдрическую форму, но верхние и нижние ребра октаэдра притупляются узкими гранями  $\{110\}$ . На всех гранях  $\{111\}$  наблюдаются единичные (1-3) вицинали. Грани  $\{111\}$ ,

встречающие поток пузырьков, растут гладкими и блестящими без газовых и жидких включений. Тыловые грани  $\{111\}$  также не содержат газовых включений, но наблюдаются жидкие включения. В пирамидах роста фронтальных и тыловых граней  $\{100\}$  также происходит захват только раствора. Тыловые грани, кроме того, имеют впадины роста, ограниченные со всех сторон ступенчатым скелетным барьерчиком. При зарастании впадин роста образуются уплощенные жидкие включения, ориентированные параллельно грани. Поверхность таких включений иногда составляет до трети площади грани. Во всех проведенных экспериментах с нормальной к интенсивному потоку пузырьков ориентировкой грани  $(111)$  скорость роста фронтальных граней превышала в среднем в 1,3 раза скорость роста тыловых.

Кристалл квасцов, ориентированный гранью  $(100)$  нормально к интенсивному потоку пузырьков, в процессе роста ( $\Delta T = 7,3^\circ\text{C}$ ) изменяет свою форму от кубооктаэдра до октаэдра, верхняя часть которого притуплена гранью  $(100)$ . Встречающая поток грань  $(100)$  выклинивается в процессе роста кристалла; включений в ее пирамиде роста не наблюдается. Тыловая грань куба покрыта глубокими впадинами роста и субиндивидами, ее пирамида роста содержит большое количество жидких включений. Фронтальные грани  $\{111\}$ , так же как и встречающая поток грань  $(100)$ , растут без жидких и газовых включений. Тыловые грани  $\{111\}$ , напротив, содержат жидкие включения и отличаются более грубыми ступенями роста острозубчатой формы. Боковые грани  $\{110\}$  и  $\{100\}$  в процессе роста кристалла быстро выклиниваются с захватом раствора и единичных мельчайших включений газовых пузырьков. Оценка скоростей роста различно ориентированных к потоку граней кристалла показала, что скорость роста фронтальных граней больше скорости роста тыловых в среднем в 1,5 раза. Эта разница может быть и больше, и меньше. Она обусловлена при любой ориентировке кристалла движением пузырьков в одном направлении, совпадающем с течением концентрационного потока. Поток пузырьков ускоряет движение раствора в пограничном слое, его толщина уменьшается, коэффициент теплоотдачи и соответственно скорость роста возрастают.

Рост фронтальных граней в потоке газовых пузырьков второй генерации сопровождается захватом газовой-жидких включений с различным соотношением объемов жидкой и газовой фаз (рис. 4.4). Распределение включений и их размер на фронтальных гранях зависят от ориентировки граней к потоку пузырьков (рис. 4.5). Что же касается тыловых граней, то для пирамид их роста газовые включения не характерны.

Скорость роста кристаллов, расположенных вдали от интенсивного потока пузырьков, ниже скорости роста кристаллов в потоке примерно в три раза.

Нетрудно представить, что смещение кристалла вдоль вертикали повлияет на скорость роста кристалла и соответственно

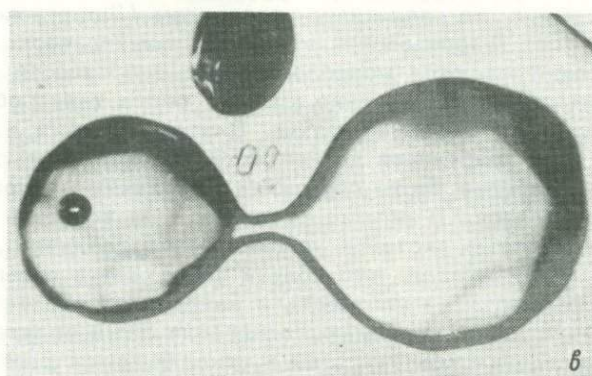
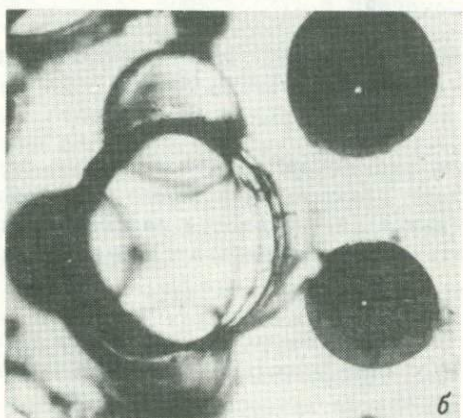
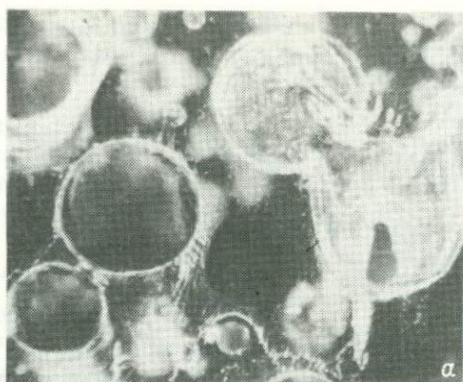


Рис. 4.4. Полости включений с различным соотношением жидкой и газовой фаз.

а - увел. 90; б - увел. 60; в - увел. 120.

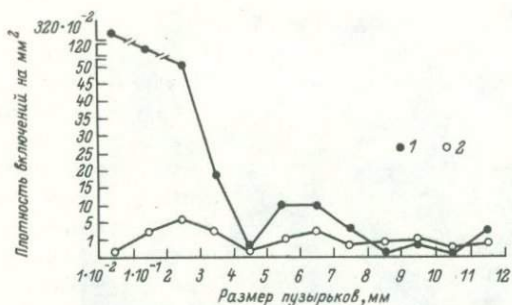


Рис. 4.5. Распределение включений на фронтальных гранях  $\{111\}$  в зависимости от ориентировки граней к потоку пузырьков и размера включений.

1 — грань, ориентированная нормально к потоку; 2 — грани, ориентированные к потоку под углом  $18-20^\circ$ .

скажется на захвате включений. Решая обратную задачу, по количеству, характеру размещения и форме включений можно судить об относительной интенсивности газонаполнения полости на разных гипсометрических уровнях и глубине формирования кристаллов в ней.

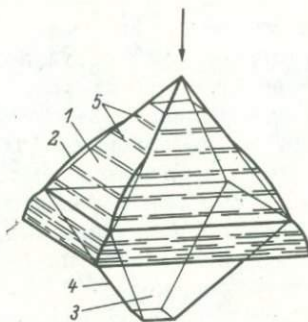
#### 4.4. Морфологические особенности кристаллов, растущих на контакте с поверхностью раздела раствор-газовая среда

В обзорах работ по скелетным кристаллам (Шафрановский, Мокиевский, 1956; Шафрановский, 1961) с геометрической точки зрения рассматриваются морфологические особенности каркасных, ворончатых форм. Однако процесс роста таких образований до сих пор во многом не изучен. В этом особый интерес представляет рост кристаллов на контакте с поверхностью раздела фаз, где наиболее часто образуются различные усложненные формы кристаллов. В объеме раствора и на контакте с открытой поверхностью раствора условия резко различны.

Р. Хорн (1972) показал, что вблизи поверхности воды при испарении уменьшается ее плотность и возрастает концентрация растворенных частиц. С помощью голографии нами получена картина распределения концентраций в испаряющемся растворе (рис. 2.4, а). Нетрудно представить, что кристаллы, помещенные в гравитационно расслоенный раствор на разных уровнях, окажутся в различных физико-химических условиях. При этом возможность сохранения однородности растущего кристалла уменьшается с приближением его к поверхности раствора. Подток концентрированного раствора к кристаллу в этих условиях будет поступать в основном сверху из поверхностного слоя.

Рис. 4.6. Переход кубооктаэдрического полиэдра в скелетную форму (схема).

1 - псевдогрань; 2 - псевдорребро; 3 - истинная грань; 4 - истинное ребро; 5 - штриховка роста. Стрелкой указано направление движения поверхности раствора.



В случае нахождения граней кристалла на одном уровне с поверхностью раствора, наиболее интенсивная кристаллизация должна происходить в прилегающем к поверхности участке, повышенное пересыщение которого обусловлено локальным охлаждением и повышением концентрации за счет испарения растворителя. В связи с этим на кристалле при перемещении его относительно поверхности раствора развиваются псевдоэлементы ограничения (рис. 4.6), аналогичные описанным М. Д. Любалиным (1972). Они формируются на границе трех фаз - кристалла, раствора и воздуха - в отличие от "истинных" элементов, образующихся на поверхности раздела между кристаллом и раствором.

Ниже приводятся результаты экспериментальных исследований по росту скелетных кристаллов алюмокалиевых квасцов в расслоенном растворе (Петровский, 1979).

Процесс кристаллизации осуществлялся при атмосферном давлении в изотермических условиях путем испарения раствора без дополнительной подпитки в термостатированной кювете емкостью 2 л. Первоначальная концентрация раствора отвечала температуре насыщения  $25 \pm 0,02$  °С. Температура поддерживалась близкой к комнатной с помощью термостатирующей установки UR=10 (ГДР). Разность между температурами воздуха и раствора варьировала в интервале  $0,1-5^{\circ}$  и зависела в основном от изменений температуры воздуха. На отдельных этапах эксперимента термостатирование отключалось и кристаллизация проходила в неконтролируемых условиях. Затравочный кристалл размером 5 мм вводился в слегка недосыщенный раствор и закреплялся в статическом положении в центре кристаллизатора. Поверхность раствора за счет испарения растворителя перемещалась в направлении к кристаллу и через некоторое время пересекалась кристаллом. К моменту соприкосновения поверхности раствора и кристалла последний разрастался обычно до 1-2 см.

Локальное увеличение пересыщения раствора, которое способствует возрастанию скоростей роста отдельных участков кристалла и переводу его из полногранного в нарушенный (скелетный рост), фиксируется на интерферограмму (рис. 2.4, а).

Следующая интерферограмма (рис. 2.4, б) получена через 24 ч от начала эксперимента. За это время граница фаз „раствор-воздух“ достигла верхней кромки затравки и кристалл пересек поверхность раствора. Как видно, характер распределения интерференционных полос в растворе, особенно у поверхности, очень похож на интерференционную картину на рис. 2.4, а. При этом наблюдается интенсивный процесс кристаллизации на границе фаз „кристалл-раствор-воздух“ с явным преобладанием радиального роста над тангенциальным за счет разрастания участков кристалла, прилегающих к ребрам, ограничивающим верхнюю плоскость  $\{111\}$ .

Было проведено три серии экспериментов, отличавшихся ориентировкой затравки.

В первой серии опытов кристаллизация велась при вертикальной ориентировке тройной оси затравки. С приближением поверхности раствора к кристаллу скорость роста верхней грани октаэдра становится в 1.5-2 раза больше, чем скорость нарастания остальных граней  $\{111\}$ . Когда поверхность раствора достигнет кристалла, образуются „карнизные“ формы за счет разрастания тех участков кристалла, которые прилегают к ребрам, ограничивающим верхнюю грань октаэдра (рис. 4.7, а). Эти формы состоят из множества насаженных друг на друга вершинников и реберников. Толщина карниза варьирует от 0.01 до 1 мм и более. Дальнейшее продвижение поверхности раствора относительно кристалла приводит к формированию пустотелого ворончатого скелетного каркаса, заключающего внутри себя отрицательный кристалл и полногранный кристалл-субстрат (рис. 4.7, б). Появление карнизных и ворончатых форм сопровождается значительным снижением скорости роста кристалла-субстрата.

Ворончатые формы могут вырождаться в плоскую поверхность (пленочный моноэдр). Это происходит в том случае, когда направляющие линии вершинников и реберников находятся в одной плоскости (Бакуменко, 1962). Последнее достигается закреплением затравки на поплавке, что позволяет сохранять стабильность положения элементов кристалла-субстрата относительно поверхности раствора в процессе его испарения.

Известно, что скелетные образования при определенных условиях роста превращаются в монокристаллы. В нашем случае подобные условия достигаются при полном погружении скелетного ворончатого кристалла в слабо пересыщенный раствор (переохлаждение  $0.5^{\circ}$ ). При этом поверхность воронки равномерно покрывается расположенными близко друг к другу выступами, каждый из которых является кубооктаэдрическим субиндивидом со значительным уплощением по вертикально ориентированной тройной оси (рис. 4.7, в). По данным гониометрических исследований практически все субиндивиды находятся в параллельном положении относительно кристалла-субстрата. В связи с неравномерностью питания гранные формы на внутрен-

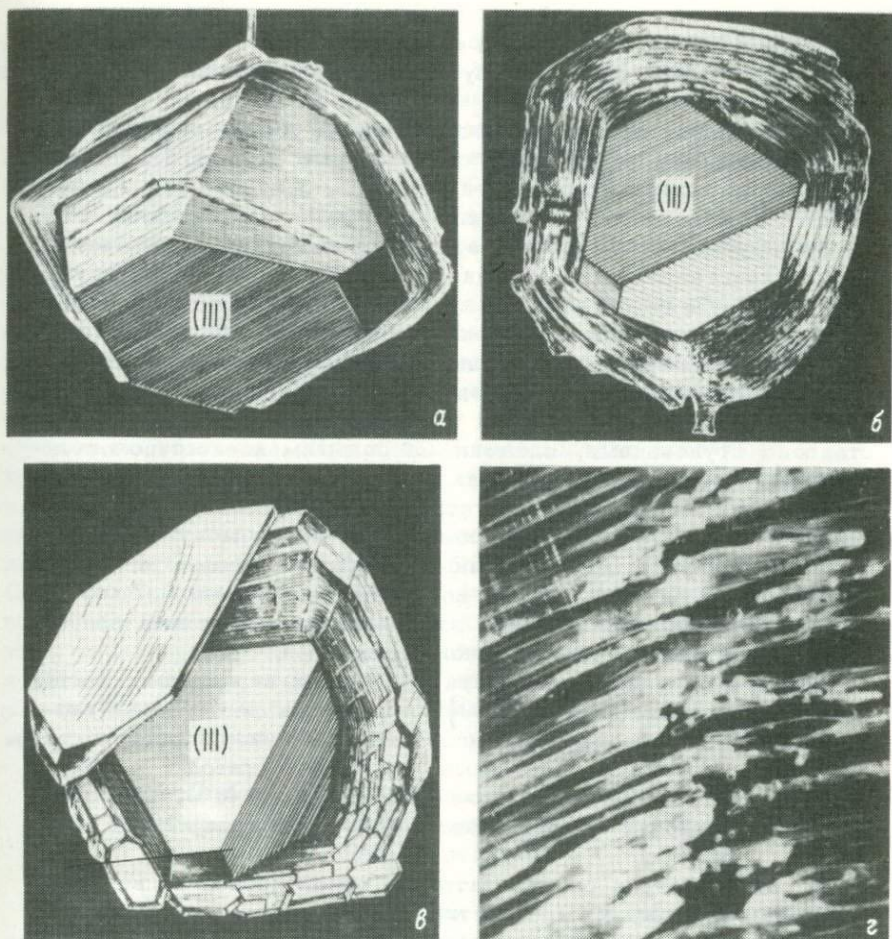


Рис. 4.7. Скелетные формы кристалла, образованные на границе раздела раствор-воздух.

а-в - последовательные стадии; г - строение кристаллической пленки.

них стенках воронки по истечении некоторого времени прекращают свой рост, тогда как на внешних наблюдается их разрастание. Незначительный наклон ( $\approx 7^\circ$ ) воронки приводит к неравномерному зарастанию ее периметра с последующим формированием коробчатой формы (рис. 4.7, в).

Раствор, заключенный внутри коробчатой формы, по истечении некоторого времени достигает насыщения, и дальнейший процесс сводится к диффузионному перераспределению вещества по аналогии с формированием отрицательных кристаллов (Гегузин, 1975; Петровский, 1978).

В условиях равномерного и всестороннего подтока вещества коробчатая форма трансформируется в монокристалл кубооктаэдрической формы.

Вторая серия опытов осуществлялась в условиях вертикальной ориентировки „четверной“ оси затравки (рис. 4.6). В процессе перемещения поверхности раствора, находящейся в контакте с верхними октаэдрическими гранями, на последних возникает грубая штриховка роста, покрытая тонкой, легко отделяемой кристаллической корочкой. Вначале формируется грубая штриховка, затем оставшаяся на гранях пленка раствора кристаллизуется в виде корочки. Штриховка представлена положительными и отрицательными реберными формами с одновременным чередованием матовых и блестящих зон. Матовые поверхности обычно появляются в условиях нестабильного испарения и представлены ступеньками, сложенными большим количеством положительных реберных форм, равномерно рассеивающих свет. Эти формы составлены многочисленными узкими полосками граней  $\{111\}$  разной ориентировки. Ступеньки могут быть прямыми, извилистыми и ломаными. Обычно их высота составляет сотые доли миллиметра, но изредка достигает 0,7 мм и больше. Перекрывание корочкой входящих углов ступенек приводит к консервации в них включений раствора.

При приближении поверхности раствора к вертикально расположенным граням  $\{110\}$  и  $\{100\}$  их скорость роста резко возрастает. Когда раствор достигает горизонтальных ребер октаэдра, они генерируют карнизные формы. Это приводит к формированию пустотелого скелетного каркаса (рис. 4.6). Его внутренние поверхности со временем практически прекращают свой рост.

В третьей серии опытов затравка ориентировалась вертикально двойной осью. При достижении кристалла поверхностью раствора также образуются „карнизные“ формы за счет разрастания участков кристалла, прилегающих к ребрам, ограничивающим верхнюю грань (110). Они состоят из множества насаженных друг на друга реберников и вершинников. Скорость их разрастания за одно и то же время при прочих равных условиях на два-три порядка больше, чем в первых двух случаях. Формируется пустотелый ворончатый каркас незначительной высоты, но с большим диаметром в основании.

Незначительный наклон верхней плоскости  $\{110\}$  приводит к неравномерному питанию ребер, ограничивающих ее, и к формированию впоследствии пучковидных форм скелетов.

Таким образом, вершины и ребра кристалла, оказавшиеся в локально пересыщенной зоне расслоенного раствора, являются участками зарождения скелетных форм.

Положение псевдограниц, как и в работе М. Д. Любалина (1972), можно найти по формуле

$$\alpha = \arctg\left(\frac{V_r}{V_p} \operatorname{cosec} f \pm \operatorname{ctg} f\right), \quad (4.8)$$

где  $\alpha$  - угол между нормалью к псевдогранице и направлением движения границы фаз „раствор-воздух“;  $f$  - угол между нормалью к истинной грани и направлением движения границы фаз „раствор-воздух“;  $V_r$  - скорость нарастания истинных граней;  $V_p$  - скорость движения поверхности раствора относительно кристалла;  $\alpha > 0$  при  $0 < f < 90^\circ$ .

Псевдогрань может совпасть с истинной гранью. Если совпадения нет, то она покрывается характерной штриховкой роста (рис. 4.6).

Для вершинно-реберных разрастаний характерно различное макро- и микростроение в зависимости от переохлаждения раствора. Временные изменения состояния раствора на границе фаз „кристалл-раствор-воздух“, связанные с нестационарностью процесса кристаллизации, приводят к колебаниям условий роста скелетного кристалла. При слабом пересыщении скелетные кристаллы практически не имеют видимых дефектов. При значительном увеличении пересыщения вырастают тонкопластинчатые дендритные каркасы мозаичного строения. Подобное строение скелетных форм, согласно наблюдениям А.М. Кузьмина (1971), обусловлено ростом за счет микрокристаллов. При значительных переохлаждениях скелетные нарастания высокопористы и характеризуются зонарным строением. После пересечения кристалла поверхностью раствора кристаллизация пленки раствора, покрывающей каркас, приводит к дополнительной неоднородности скелетного образования.

#### 4.5. Искажение формы растущих кристаллов при периодически повторяющемся контакте с поверхностью раздела раствор-газовая среда

В литературе имеются указания на то, что при периодическом погружении растущей поверхности кристалла в расплав существенно увеличивается скорость роста кристалла по сравнению со скоростью роста в условиях постоянного погружения (Бирман, 1970). Этот эффект, который можно назвать эффектом периодического погружения, имеет важное значение в разработке новых способов выращивания монокристаллов при ускоренных режимах роста. Нами было получено очень четкое подтверждение этого эффекта при выращивании монокристаллов квасцов и установлено влияние режима роста не только на скорость, но и на форму кристалла (Петровский, 1976).

Выращивание кристаллов проводилось в динамическом режиме с возвратно-поступательным движением затравки. При этом два кристалла находились в одном герметично закрытом кристаллизаторе, но в различных физико-химических условиях (рис. 4.8). Нижний кристалл постоянно находился в растворе, верхний кристалл периодически то погружался в раствор, то извлекался на поверхность. Пересыщение раствора составляло  $2,5^\circ\text{C}$ .

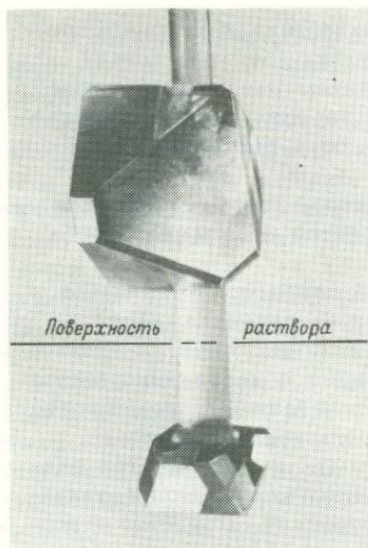


Рис. 4.8. Форма и размер кристаллов в условиях периодического погружения (верхний кристалл).

Уже в самом начале опыта было заметно, что линейная скорость роста периодически погружающегося кристалла превышала скорость роста нижнего кристалла, а к концу эксперимента его линейные размеры оказались в два раза больше размеров нижнего кристалла.

Полученные кристаллы не только отличались размерами, но и имели различный габитус. Разрастание нижнего кристалла происходило в основном вниз и в стороны от затравки. К концу эксперимента он имел форму,

представленную гранями  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{100\}$ . Грани всех форм хорошо развиты и имеют почти одинаковую величину.

Кристалл, выросший в условиях периодического погружения, приобрел октаэдрическую форму. На кристалле имелись также подчиненные грани куба и очень узкие грани ромбододекаэдра. Грани ромбододекаэдра на нижней части кристалла имели несколько большую величину и практически отсутствовали в верхней части кристалла. Та же закономерность устанавливается и для граней куба, т. е. наблюдается такое искажение формы кристалла, которое характеризуется более интенсивным разрастанием его вверх, чем вниз. Линейная скорость перемещения верхних граней в 1.4 раза превышает скорость роста кристалла в противоположном (нижнем) направлении.

Различие формы кристаллов обязано разнице в пересыщении раствора. Более высокое пересыщение в условиях периодического погружения создается дополнительным испарением раствора в покрывающей кристалл пленке, когда последний находится над раствором. В верхней части кристалла, которая дольше находится вне раствора, процесс испарения и повышения концентрации вещества в пленке идет более длительно, чем в нижней. В этой же особенности процесса кристаллизации лежит и причина ускоренного роста периодически погружающегося кристалла по сравнению с постоянно находящимся в растворе.

#### Выводы

Получены количественные данные, характеризующие процесс захвата растущим кристаллом кристалликов, находящихся в гравитационном потоке. Коэффициент захвата ( $K_3$ ) в среднем

близок к единице, причем для мелких кристалликов (менее 0,08 мм) он заметно превышает единицу, а для крупных (более 0,08 мм) — менее единицы. Захват кристалликов растет с увеличением пересыщения раствора. Расстояние от кристалла, на которое распространяется его влияние на кристаллики, оценивается приблизительно в 1 см. Захват кристалликов с большей площади, чем площадь кристалла, объясняется действием всасывающей в концентрационный поток и в „дворик кристаллизации“ силы. Она вызывается перепадом давления между объемом раствора, ограниченным трубкой концентрационного потока, и двориком кристаллизации, с одной стороны, и сравнительно спокойной малоподвижной областью основного раствора — с другой. Плотность распределения присоединившихся к граням кристалла частиц уменьшается с увеличением угла наклона к потоку. Количество частиц и их плотность на центральных участках граней больше, чем на периферийных.

Полученные данные о механизме поступления дисперсных частиц к растущему кристаллу с учетом явления кристаллогенетического расслоения раствора позволяют объяснить природу различных типов искажения кристаллов в одной замкнутой полости, а также количественно характеризовать дальнедействие растущего кристалла.

Чужеродные частицы (карборунда) размером около 0,1 мм в отличие от кристалликов того же размера достаточно эффективно „отталкиваются“ растущим кристаллом:  $K_3$  в среднем не превышает 0,43. Установлено, что эффективность отталкивания падает с увеличением пересыщения. Для проявления эффекта всасывания необходимо, чтобы размер частиц не превышал 0,05 мм. Основным фактором, влияющим на эффект всасывания частиц, является их плотность: с увеличением плотности частиц эффективность абсорбирующей силы падает. На кристалл попадают лишь те частицы, которые оказались в трубке концентрационного потока с момента их введения в раствор.

Особенности оседания на гранях кристаллов чужеродных частиц представляют интерес для анализа присыпок как минералогических отвесов (Григорьев, 1948), а также для более глубокого понимания одного из механизмов взаимодействия кристалла и среды.

Рост кристаллов квасцов в потоке пузырьков (водорода) определяется в основном его интенсивностью. В интенсивном потоке фронтальные грани растут без образования включений, а экранированные захватывают лишь маточный раствор. Кристалл приобретает искаженный облик в результате преимущественного роста навстречу потоку пузырьков. Интенсивное перемешивание раствора движущимся потоком пузырьков и отвод ими тепла из дворика кристаллизации создает весьма благоприятные условия для бездефектного роста граней даже при значительных переохлаждениях и высоких скоростях роста. Этот

эффективный способ можно рекомендовать для введения в практику выращивания искусственных кристаллов.

В слабом восходящем потоке, усложненном хаотическим перемещением в нем мельчайших пузырьков, фронтальные грани растут с формированием множества газовых включений. Для тыловых (экранированных) граней захват пузырьков не характерен.

## Г л а в а 5

### ФОРМИРОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КРИСТАЛЛА С ГЕТЕРОГЕННОЙ ФАЗОЙ

Частицы, возникшие в объеме раствора, а затем в результате гравитационного движения попавшие на грани растущего кристалла, могут оказаться в одних случаях включенными в тело кристалла, а в других – в той или иной степени отторгнутыми им. Подобные ксеногенные включения<sup>1</sup> являются одним из распространенных типов макродефектов как в природных кристаллах минералов, так и в кристаллах, полученных при лабораторном синтезе (Балицкий, Белякова, 1967; Ермаков, 1972; Григорьев, Жабин, 1975; Roedder, 1972). Ксеногенные включения флюидов „записывают“ и очень часто сохраняют информацию об истории изменений химизма и термодинамических параметров среды (Калужный, 1979). Пространственно и генетически они связаны с минералами.

Ряд вопросов, связанных с механизмом зарастания чужеродных частиц и вероятностью их захвата, уже рассматривался в некоторых работах (Спасский, Пикунов, 1955; Козловский, 1957; Хаимов-Мальков, 1959а, 1959б; Чернов, Мельникова, 1965; Дукова, 1967; Барсанов, Чепижный, 1973; Зубко и др., 1973), но в целом генезис ксеногенных включений и их влияние на конституцию и свойства кристалла-хозяина остаются до конца еще не раскрытыми. С генетической точки зрения большой интерес представляет изучение морфологии включений, особенно выяснение зависимости формы включений от определенных параметров среды кристаллизации (Юшкин, 1977; Saborand, 1976).

Ниже приводятся результаты экспериментальных исследований образования ксеногенных включений в растущем кристалле, рассматривается влияние зарастающих частиц на скульптур-

---

<sup>1</sup> Ксеногенные включения – включения в кристалле всяких чужеродных ему тел (капли нефти, газовые пузырьки, обломки кристаллов и пр.), осевших или прилипших на поверхности растущих граней и впоследствии механически ими захваченные (Lemmlein, 1929).

ный рельеф граней и совершенство кристаллического материала, исследуется генетическая информативность включений гетерогенного происхождения.

### 5.1. Формирование объемных дефектов кристалла при зарастании газовых пузырьков

В данной серии экспериментов (Петровский и др., 1974; Петровский, 1978) наряду с прямыми визуальными наблюдениями за пузырьками газа и поверхностью кристалла в двухлитровом кристаллизаторе дополнительно проводилось микроскопическое наблюдение процесса захвата гранями растущего кристалла одиночных пузырьков в термостатированной кювете емкостью 500 мл при тех же параметрах кристаллизации что и в большеобъемном кристаллизаторе (см. раздел 4.3). Для исследования применялась установка, аналогичная описанной Т.Г. Петровым (1957) для работ под микроскопом. Ввиду специфичности наблюдений в установку были введены некоторые конструктивные изменения.

Основные узлы установки представлены термостатированной кюветой, системой подачи газовых пузырьков и микроскопом. Термостатированная кювета изготовлялась из оргстекла. Термостатирование осуществлялось при помощи ультратермостата „U-10“ (ГДР) пропусканием дистиллированной воды через кожух кюветы, при этом колебания температуры раствора алюмокалиевых квасцов не превышали  $\pm 0,05$  °С. Температура насыщения определялась по методу растворение-рост кристалла-затравки с точностью  $\pm 0,05$  °С. Пересыщение создавалось снижением температуры раствора. Кювета закреплялась вертикально и герметично закрывалась резиновой мембраной. В отверстия мембраны пропускались кристаллоносец и стеклянная трубка-капилляр для подачи газа. Затравка размером 3-4 мм крепилась в тефлоновой трубочке, другой конец трубочки надевался на стеклянный кристаллоносец. Подачу газа осуществляли через систему: шприц, резиновая трубка и стеклянная трубка-капилляр.

Пузырьки газа подсаживались на нижние грани растущего кристалла-затравки. Наблюдение за процессом захвата пузырьков газа и формированием рельефа грани вблизи зарастающего пузырька проводилось под микроскопом „МБС-2“ в отраженном свете и фиксировалось на фотопленке, затем создавалась фотограмма процесса.

Наблюдения за захватом газовых пузырьков в двухлитровом кристаллизаторе показали следующее. Налипшие на кристалл пузырьки газа приурочиваются к различным углублениям рельефа грани, особенно к входящим углам ступеней роста. Экранирование растущей горизонтально ориентированной грани от питающего раствора большим числом прилипших пузырьков приводит к тому, что при значительных пересыщениях ( $\Delta T = 12$  °С)

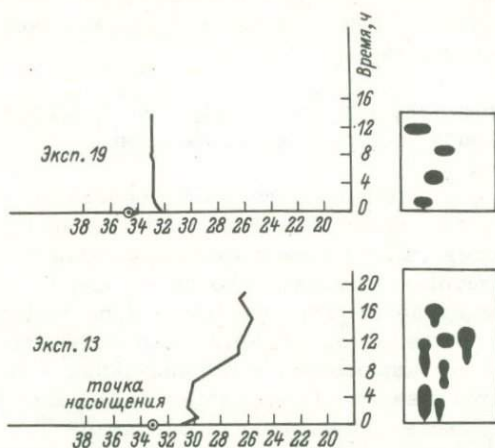


Рис. 5.1. Зависимость формы газовых включений от переохлаждения (пересыщения) раствора.

наросты вещества вблизи ребер и вершин становятся наиболее выраженными, чем в обычных условиях скелетного роста, и профиль поверхности грани октаэдра принимает сильно вогнутый вид. При дальнейшем росте кристалла снижение концентрации раствора в углублении усиливает прогибание грани и приводит к образованию отрицательной пирамиды роста, в которой скапливаются пузырьки газа. Эти пузырьки занимают значительные участки граней  $\{111\}$ , вызывая появление на них большого числа макропор.

Исследование включений газа показало, что форма их разнообразная и изменяется в пирамидах нарастания различных граней  $\{111\}$  от таблитчатых и дисковидных, короткая ось которых совпадает с направлением роста, до трубчатых и веретенообразных с пережимами и расширениями. При сопоставлении характера изменения  $\Delta T$  и особенностей изменения формы включений (рис. 5.1) выявлено, что форма включений зависит от изменений  $\Delta T$  раствора (или скорости роста соответствующих граней). Скачкообразное, резкое изменение  $\Delta T$  раствора отражается на форме включений в виде пережимов и расширений, прослеживающихся от одной полости к другой на определенном уровне от поверхности грани (рис. 5.1, эксп. 13). В режиме постоянного  $\Delta T$  полости принимают сплюснутую таблитчатую форму (рис. 5.1, эксп. 19).

На достаточно крупных кристаллах (размером около 1,5 см) установлено, что заостренность профиля нижней части полости включений, находящихся в одной зоне роста грани (111), ориентированной к потоку под углом  $20^\circ$ , различается в зависимости от местонахождения включения на грани. Включения, приуроченные к нижним участкам грани, имеют более заострен-

ный профиль, чем приуроченные к верхним участкам грани. Последнее обусловлено не только изменением толщины дворика кристаллизации вдоль поверхности грани, но и неравномерным разрастанием поверхности грани кристалла в зоне расслоения, накопление которой в данной серии экспериментов не исключалось.

Установлено также, что при одних и тех же условиях кристаллизации в зоне гомогенного раствора форма включений в пирамидах роста граней различных простых форм оказывается, как правило, неодинаковой. Так, в пирамидах нарастания граней октаэдра фиксируются удлинённые включения трубчатой формы, а в пирамидах нарастания граней куба — еще более удлинённые полости с заостренными концами. Эти различия связаны с тем, что грани разных простых форм при одних и тех же пересыщениях растут с различной скоростью.

Наряду с этим отмечены изгибы каналов зарастающих включений пузырьков газа в пирамиде роста одной и той же грани в отличие от описанного ранее случая (Хаимов-Мальков, 1959б), когда изгиб определялся переходом включений с одной грани на другую. Отличительной особенностью этого генетического типа включений является различное соотношение жидкой и газовой фаз. Чем же обусловлено такое многообразие формы и заполнения включений?

Рассмотрим вначале наиболее простую экспериментальную модель: захват и преобразование единичного газового пузырька, объем которого не меняется в процессе обрастания. Кристаллизация проходила в 0,5-литровом кристаллизаторе в зоне гомогенного раствора. При незначительных пересыщениях раствора ( $\Delta T = 0,5-2^\circ\text{C}$ ) нижняя грань (111) кристалла квасцов, ориентированная горизонтально, покрыта единичными (одна-три) вициналями с расходящимися слоями роста. Кристалл растет прозрачным, без видимых включений раствора в пирамиде роста грани (111). При появлении на грани пузырька газа, величина которого превышает высоту слоев роста, слои начинают огибать его, формируя за пузырьком область пониженного рельефа грани в виде рва (рис. 5.2, а), т.е. участок грани с меньшей скоростью роста. С течением времени происходит укрупнение множества тонких слоев роста, в результате которого образуется небольшое число относительно толстых слоев со ступенчато-зубчатыми торцами. К ним обычно приурочены цепочки мельчайших газовой-жидких включений, ориентированных нормально к краю ступеньки. Таким образом, при зарастании относительно крупного пузырька газа ( $> 0,1$  мм) формируются характерные „дефекты обтекания“, указывающие на преимущественное направление перемещения слоев роста на гранях кристалла.

Дальнейшее обрастание пузырька происходит так, как это описывал Г.Г. Леммлейн (1952). Слои роста постепенно поднимаются до верхней части пузырька и перекрывают его

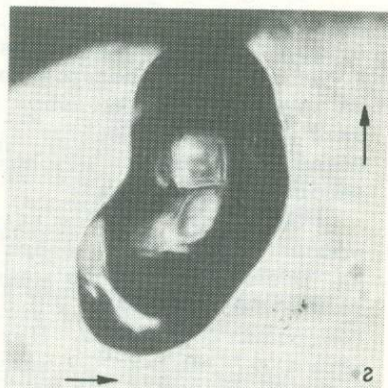
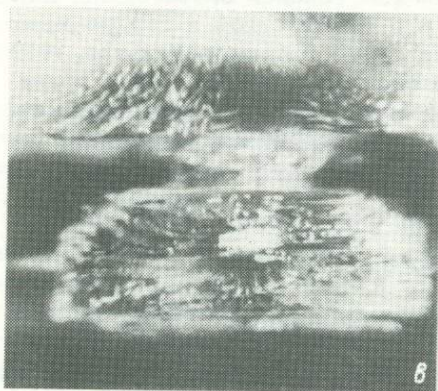
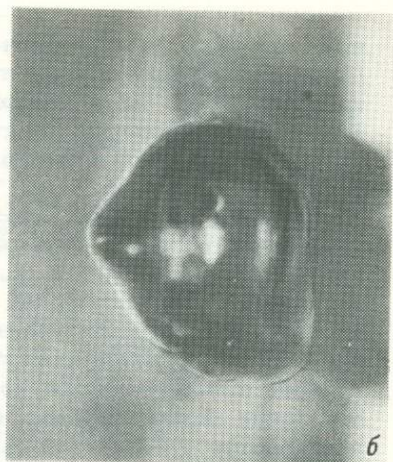


Рис. 5.2. Включения в кристаллах алюмокалиевых квасцов, формирующиеся при зарастании газовых пузырьков на нижней грани (111), ориентированной горизонтально. Увел. 80.

а - огибание пузырька слоями роста; б, г - морфология включений, сформированных при консервации пузырька стабильного объема (б -  $\Delta T = 0.5-2^\circ$ , г -  $\Delta T = 8-10^\circ$ ); в - радиальные неоднородности вокруг пузырька, испытывавшего колебания в канале зарастания. Стрелками указано: а - направление движения слоев роста параллельно грани (111) и г - направление нарастания пирамиды роста грани (111).

полностью, превращая во включение. Форма полученных включений газа оказалась близкой к сферической (рис. 5.2, б). Пониженный участок позади пузырька залечивается с консервацией порции кристаллообразующего раствора. В процессе длительного

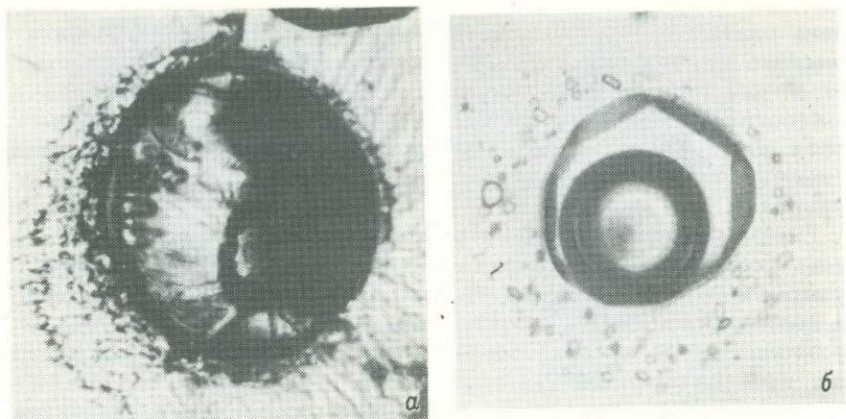


Рис. 5.3. Формирование радиальных неоднородностей (а) и ореола мелких включений (б) вокруг пузырька, испытавшего колебания в канале зарастания. Увел. 120.

хранения кристалла эта полость ограничена, а затем расшнуровывается с образованием асимметричного ореола мелких газо-жидких включений. Зарастание захваченного кристаллом пузырька газа и впадин в рельефе грани определяет появление над ним, как и в случае с твердыми частицами (Козловский, 1958), новых активных центров роста.

Вокруг пузырьков нередко можно обнаружить радиальные неоднородности (рис. 5.2, в). Они обычно появляются при колебании пузырька в канале зарастания и наиболее проявлены при повышенном  $\Delta T$ .

При пересыщениях  $\Delta T = 8-10$  °С слои роста зарождаются в основном на ребрах растущего кристалла. Округлые, с изрезанными торцами, к которым приурочены мелкие включения, слои огибают пузырек газа, формируя в его „тени“ участок грани с более углубленным рельефом грани, чем в опытах при  $\Delta T = 2$  °С. Толстые слои роста, движущиеся в направлении конвекционного потока, систематически сдвигают пузырек в эту „тень“, формируя при этом в пирамиде роста грани (111) полость включения, изогнутую по направлению движения слоев роста (рис. 5.2, г), т.е. образующееся включение искривляется в сторону участка грани с меньшей скоростью роста (Клия, Соколова, 1958). По мере замуровывания пузырька газа гранью кристалла в „тени“ пузырька при зарастании пониженного участка появляются радиальные неоднородности (рис. 5.3, а), при расшнуровывании которых образуется асимметричный ореол мелких включений раствора (рис. 5.3, б).

Для включений рассматриваемого типа характерно зональное и одностороннее расположение в пирамидах нарастания фронтальных граней. Образовываться они могут в потоках пузырьков

очень слабой интенсивности. Генетикоинформационное значение семейств включений, формируемых при взаимодействии растущего кристалла с газовой фазой, сводится в основном к возможности установления по ним относительных изменений скорости роста в пирамидах нарастания различных граней кристалла, а также относительной интенсивности движения потока газовых пузырьков.

Рассмотрим теперь более сложную экспериментальную модель: формирование включений в процессе обрастания газовых пузырьков, объем которых меняется в процессе роста кристалла-хозяина. Наблюдения осуществлялись также в 0,5-литровом кристаллизаторе в нерасслоенном растворе. Данные экспериментов, проведенных при  $\Delta T = 0,5-2^\circ \text{C}$ , показывают, что полости включений имеют более сложную форму роста, чем в аналогичных опытах с пузырьком стабильного размера. Резкие изменения объема полости при неизменных условиях кристаллизации обусловлены слиянием обрастающего пузырька с новыми пузырьками газа, поступающими из раствора. Сравнивая рис. 5.4, а и 5.4, б, мы можем заключить, что прирост зарастающего пузырька при постоянной скорости роста грани (111) может проходить непрерывно и пульсационно. В одной и той же зоне роста резкий раздув полости связан с увеличением объема пузырька за счет присоединения большой порции газа. В случае же присоединения малой порции газа полость сужается.

Когда объем пузырька превышает критический для данных условий эксперимента, пузырек отрывается от устья полости, а полость заполняется раствором. Заполнение полости может быть существенно жидким или газовой-жидким с различным соотношением фаз.

Полости, образованные в гомогенном растворе и в условиях скачкообразных изменений  $\Delta T$  раствора, отличаются по форме от полостей включений, генерируемых в результате периодического слияния пузырьков. Различие заключается в особенностях наполнения полостей включений, приуроченных к одной зоне роста, и в величине сопряженного угла между раздувами и сужениями полостей. Для первого случая характерно исключительно гомогенное газовое наполнение, сечение полостей по удлиненной оси изменяется плавно. Пульсации их диаметров в одной зоне роста коррелируются, а величина углов приближается к  $180^\circ$ . Последнее обусловлено инерцией раствора на изменение внешних условий. С увеличением объема раствора при прочих равных условиях растет величина угла между сужением и раздувом полости. Скачок температуры в сторону увеличения (уменьшения)  $\Delta T$  вызывает возрастание (уменьшение) концентрации раствора и уменьшение (увеличение) радиуса пузырька (Ziemiński *е. а.*, 1976). Для второго случая характерно гетерогенное заполнение полости, сечение ее изменяется во времени макропульсационно и несинхронно в пределах одной зоны. Величина угла не превышает  $90-100^\circ$ .

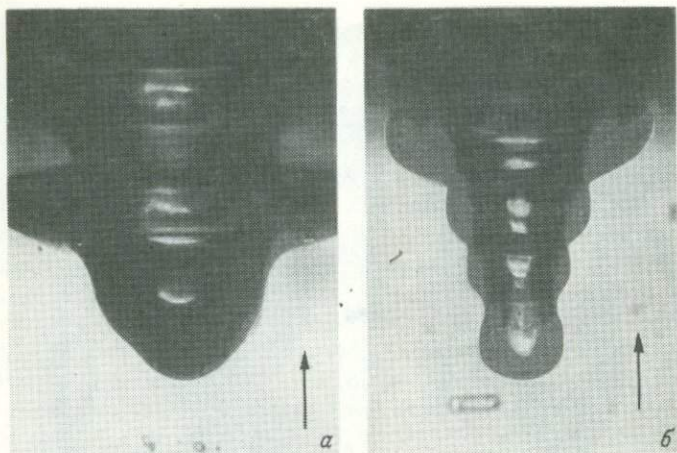


Рис. 5.4. Газовые включения в кристаллах кварцов, формирующиеся при постоянной скорости роста. Увел. 120.

а, б - форма полости включений газа при  $\Delta T = 0.5-2$  °С. Стрелкой указано направление нарастания пирамиды роста грани  $\{111\}$ , ориентированной горизонтально.

Кроме полостей с охарактеризованной выше сложной формой в экспериментах были получены трубчатые полости постоянного сечения. Подобные газовые включения в „чистом виде” формировались в условиях равномерного нарастания грани  $\{111\}$  и сбалансированного с ним прироста объема газового пузырька. В случае прекращения прироста пузырька дальнейшая его консервация проходит аналогично зарастанию пузырька стабильного объема.

По мере обрастания кристаллом газового пузырька, увеличивающегося в объеме, „дефекты обтекания” и включения, формирующиеся в его „тени”, меняют свое положение во времени. Это обусловлено изменением активности центров роста на грани, а также пульсацией объема пузырька (последнее не всегда обязательно). Полученные полости включений во всех случаях ориентированы нормально или почти нормально к поверхности грани  $\{111\}$ , в пирамиде роста которой они сформированы.

В условиях относительно больших переохлаждений ( $\Delta T = 8-10$  °С) динамика формирования включений на различных участках грани  $\{111\}$  оказывается неодинаковой и зависит от явлений, происходящих на поверхности грани (действие слоев роста, распространяющихся от активных центров) и в окружающем кристалл растворе (действие конвекционных потоков). Участок грани вблизи ребра благодаря конвекционным потокам раствора, усиливаемым потоком пузырьков газа, служит местом зарождения и развития наиболее активных центров роста. Слой

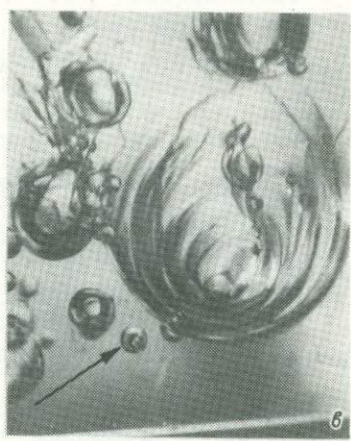
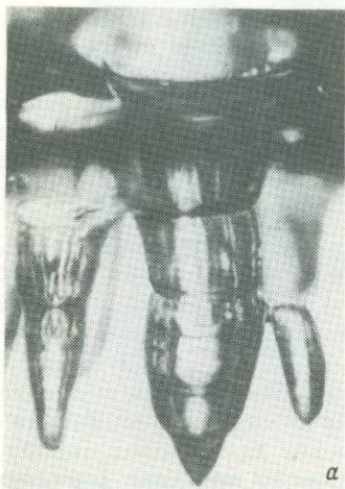


Рис. 5.5. Полости включений, сформированные при зарастании газового пузырька переменного объема.  $\Delta T = 8-10^\circ$ . Нижняя грань октаэдра ориентирована горизонтально.

а - искривление каналов включений, расположенных вблизи ребра кристалла (увел. 8); б - прямолинейные каналы включений, расположенных в центре грани (увел. 90); в -

внутреннее строение полости включения при смещении его канала (увел. 60).

роста, контролируемые конвекционным потоком, стремятся отсечь зарастающее включение в сторону менее активных центров роста. Пустота включения искривляется. Чем интенсивнее поток, тем более резко выражено искривление полости и тем более разнообразны „дефекты обтекания“. Каналы расположенных рядом включений нередко искривляются навстречу друг другу и даже сливаются в единый канал (рис. 5.5, а). При длительном смещении пузырька вакуоль включения может частично или полностью наложиться на его „тень“. На рис. 5.5, в показан фрагмент грани кристалла с неуспешным зарости и

удаленным из полости пузырьком газа. В полости обнаруживаются несколько эксцентрических лунок, периодически смещенных относительно друг друга по направлению конвекционного потока и отличающихся по величине устья.

Наличие прямолинейных цилиндрических полостей включений определяется симметрией питания грани, захватывающей включение. Если конвекционный поток преимущественно направлен к какому-то одному из ребер грани  $\{111\}$ , то включения, формирующиеся у этого ребра, как правило, изогнуты (рис. 5.5, а). Условия омывания потоком фронтальных рядов включений близки к условиям омывания единичного пузырька при переохлаждении  $\Delta T = 8-10$  °С. Для пузырьков, находящихся за этим фронтальным рядом, характер омывания изменяется. Конвекция замедляется и перенос вещества осуществляется главным образом путем диффузии (рис. 5.5, б). Формирование полостей включений газа проходит аналогично формированию полостей при  $\Delta T = 2$  °С. Таким образом, на разных участках одной и той же грани могут формироваться включения с разной формой полостей.

Пузырьки газа взаимодействуют не только с раствором и растущим кристаллом, но, находясь на грани кристалла, оказывают друг на друга определенное влияние. При достаточно близком расстоянии от мест посадки двух или нескольких пузырьков участки грани между ними попадают в условия недостаточного питания. Образующиеся в результате этого отрицательные дефекты служат каналами, по которым наблюдалось частое перемещение мельчайших пузырьков газа от одного зарастающего пузырька к другому. За счет непрерывного перемещения каналы приобретают четко выраженные границы. Такие каналы соединяют целую группу пузырьков. Последующее их залечивание приводит к формам, похожим на формы, возникающие при расшнуровывании включений. Отличительными признаками такого расшнуровывания являются: 1) присутствие мелких включений раствора вблизи канала; 2) нехарактерное для явления расшнуровывания наполнение отдельных „расшнуровывающихся“ полостей; 3) наличие нескольких каналов, соединяющих крупную полость с окружающими ее более мелкими. В процессе дальнейшего роста кристалла полость, заполненная в момент отрыва пузырька существенно жидкой фазой, замыкается, образуется включение, форма которого со временем упрощается, стремясь к равновесной. Форма полостей, заполненных газом, сохраняется без изменения.

Как уже отмечалось выше, специфической чертой изучаемых включений является нахождение в них определенного объема газовой фазы с момента герметизации. В момент герметизации пузырек благодаря силам гравитации занимает верхнюю часть включения, почти полностью экранируя ее от воздействия жидкой фазы. В процессе последующего хранения кристалла полость включения ограняется. При этом экранированные участки

оказываются менее развитыми по сравнению с остальной поверхностью полости. Такого рода включения с неравномерно ограниченными участками отрицательных кристаллов могут являться критерием для восстановления бывшего положения минерала-хозяина в пространстве в период кристаллизации и относятся к группе аномальных сингенетических включений ввиду того, что ограничение первичных включений осуществляется при температурах, близких к температуре гомогенизации, когда газовая фаза либо отсутствует, либо имеется в незначительном количестве. Последнее относится к кристаллам, росшим из жидких водных растворов.

Генетикоинформационные возможности семейств включений этого типа многообразны. Они, как правило, формируются при росте кристаллов в интенсивном потоке газовых пузырьков и позволяют установить некоторые особенности роста кристалла, судить об относительных изменениях скорости роста граней кристалла, о симметрии питающей среды и бывшей ориентировке кристалла в пространстве.

## 5.2. Влияние зарастающей твердофазной частицы на поверхностный рельеф грани

Взаимодействие растущего кристалла с твердофазными частицами изучалось при непосредственном наблюдении под микроскопом МБС-2. Объем раствора составлял  $300 \text{ см}^3$ , температура насыщения -  $35 \pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ , пересыщение в различных экспериментах менялось от  $0.5$  до  $8 \text{ }^\circ\text{C}$ , размер модельных кристаллов по ребру октаэдра был равен  $1-2 \text{ см}$ . В качестве твердофазных частиц использовались зерна карборунда, а также шарики, кубики и пластинки из свинца.

Введение свинцовых частиц (размером  $1-2.5 \text{ мм}$ ) на поверхность граней  $\{111\}$  квасцов осуществлялось в следующем порядке. После медленной регенерации кристалла при переохлаждении до  $0.5^\circ$ , когда количество центров роста на грани составляло не более трех, частица, закрепленная на волосяной нити, через специальное приспособление в кювете медленно подводилась вплотную к поверхности грани кристалла. Затем задавалось необходимое  $\Delta T$ . Проводились наблюдения за двумя синхронно растущими кристаллами алюмокалиевых квасцов, помещенными в отдельные кристаллизаторы. В одном из кристаллизаторов фиксировалось формирование поверхностного рельефа граней  $\{111\}$ , различно ориентированных к концентрационному потоку при зарастании в кристалл свинцовой частицы, в другом - решались те же задачи, но при отсутствии частицы.

Твердофазные частицы карборунда размером  $0.1-0.3 \text{ мм}$  вводились в раствор по описанной в разделе 4.2 схеме. Наблюдения через микроскоп во всех случаях велись с момента подсадки частиц (Петровский, 1977).

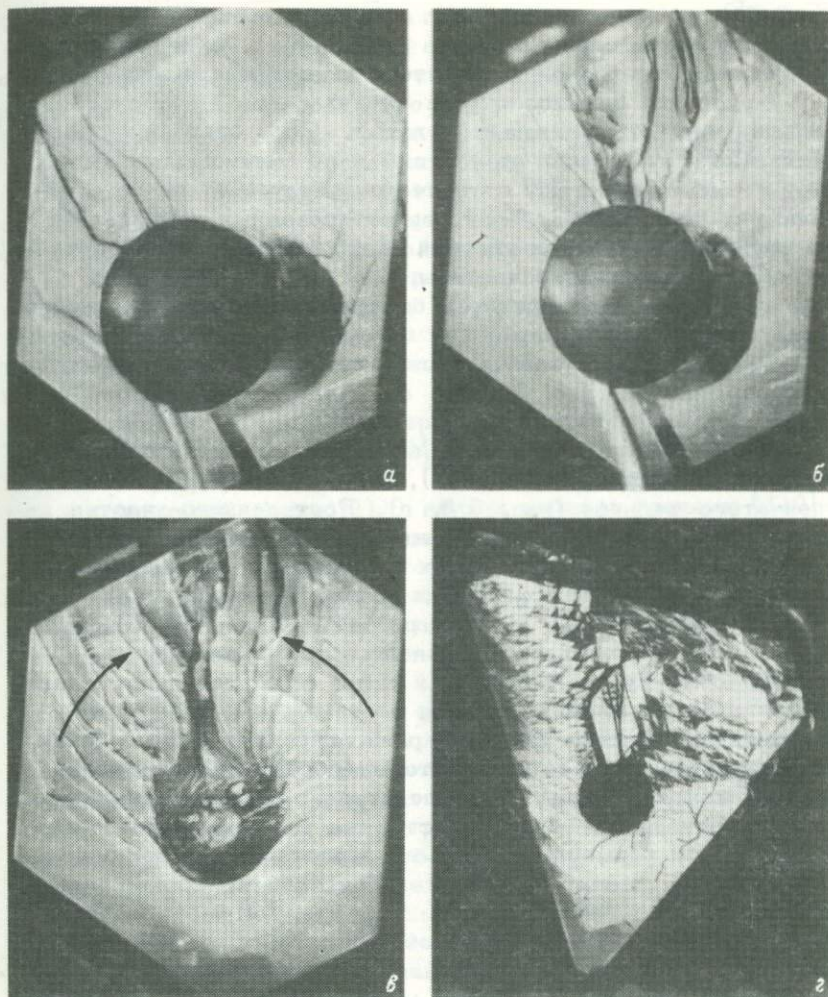


Рис. 5.6. Формирование рельефа грани  $\{111\}$  квасцов при обрастании свинцового шарика в конвекционном потоке (грань ориентирована вертикально).

Снимки сделаны с интервалом: а - через 1 ч после начала эксперимента, б - через 3.5 ч, в - через 4.5 ч (шарик отведен в сторону); условия эксперимента: а, б, в -  $\Delta T = 0.5^\circ \text{C}$ , увел. 100; г -  $\Delta T = 8^\circ$ , увел. 40; стрелкой указано направление движения слоев роста вблизи растущего шарика.

Погружение кристалла в зону расслоения в данной серии экспериментов не исключалось. На одной из серий микрофотографий (рис. 5.6, а-в), снятых в последовательные моменты времени кристаллизации при первоначально заданном пересыщении

( $\Delta T = 0,5^\circ$ ), показаны особенности огибания свинцовой макро-частицы системой слоев роста на грани (111), ориентированной вертикально. Отчетливо видно, что с течением времени происходит укрупнение большого числа тонких слоев и образуется небольшое число относительно толстых. Слои искривляются на значительном расстоянии от частицы и по мере продвижения к центру грани приобретают ступенчато-зубчатое строение с образованием цепочек включений, ориентированных нормально к краю ступени. Наиболее активный центр роста в процессе наблюдений находился ниже частицы.

Наличие очень тонких слоев, быстро продвигающихся и обгоняющих более толстые, приводит к тому, что часть грани, растущая только за счет тонких слоев, приобретает высокую степень совершенства (рис. 5, б, в, см. участок грани ниже частицы).

Для верхней половины грани, особенно при значительных пересыщениях раствора ( $\Delta T = 8^\circ$ ), характерно формирование ступенчатого рельефа (рис. 5, б, г). Рост данного участка происходит из многих генерирующих точек, расположенных преимущественно во входящих углах ступенек роста, и множественных мелких вершин остроконечных вицинальных пирамид.

Подобные „обтекания” слоями роста на грани (111), ориентированной вертикально, наблюдались также для частиц, имеющих форму кубика, пластинки и др. При длительном равномерном огибании частицы слоями роста за ней формируются отрицательные участки рельефа грани, ограниченные по бокам толстыми ступенями роста, в которых образуются включения раствора, контактирующие непосредственно с твердофазной частицей. Соотношение объемов частицы и раствора непостоянно и определяется размерами и формой зарастаемой частицы. Так, например, дефектность в „тени” частиц-кубиков более выражена в сравнении с дефектами, формирующимися за частицами-пластинками. Постепенное обрастание частицы слоями роста сопровождается формированием между слоями роста и поверхностью частицы включений маточного раствора сложной геометрии.

Обрастание макрочастицы ( $\Delta T = 4^\circ$ ) верхней гранью (111), ориентированной горизонтально, происходит в основном за счет распространения слоев роста от ребер и вершин к середине грани. В случае нахождения твердофазной частицы в центре грани она обычно обрастает равномерно со всех сторон и над частицей формируется жидкое включение (Ермаков, 1972, с.201), перекрытие которого сопровождается появлением активного центра роста. При смещении местоположения частицы к одному из ребер в течение некоторого времени наблюдается преимущественное обрастание ее со стороны этого ребра с одновременным формированием дефектов „обтекания” (в данном случае значительно слабее выраженных, чем при тех же параметрах кристаллизации, но при вертикальной ориентировке грани).

Полное перекрытие частицы слоями роста сопровождается появлением крупной вицинальной пирамиды, и грань продолжает разрастаться одновременно за счет слоев, распространяющихся от ребер и вновь образованного центра роста.

Поверхностный рельеф грани (111) при отсутствии частицы существенно отличен. После окончания регенерации ( $\Delta T = 0.5^\circ\text{C}$ ) на вертикально ориентированной грани (111) наблюдаются единичные (3-5) вершины ограниченных вицинальных пирамид. Со временем общая картина расположения центров роста изменяется. Наиболее активный центр роста в большинстве экспериментов (в 8 из 13)\* возникал в центре грани. Однако в отличие от наблюдений с частицей здесь каких-либо явных макроскопических неровностей рельефа на поверхности грани не выявляется.

При резком снижении температуры кристаллизации ( $\Delta T = 8^\circ$ ) в пирамидах роста граней  $\{110\}$  и  $\{100\}$  формируются многочисленные включения раствора и одновременно на наблюдаемой вертикальной грани (111) вблизи ребер с гранями  $\{110\}$  и  $\{100\}$  над включениями возникают конусы роста. При заданном переохлаждении наблюдается также частое зарождение слоев роста на ребрах, которые перекрывают большинство вицинальных пирамид. Наиболее активный центр роста при больших переохлаждениях раствора обычно фиксируется в нижней части грани вблизи ребра (111): (100), для остальной поверхности грани характерно формирование ступенчатого рельефа, т.е. налицо признаки, которые характерны для кристаллов, растущих в кристаллогенетически расслоенном растворе. Присутствие твердофазной частицы на грани (111), ориентированной по направлению концентрационного потока, приводит к искажению концентрационного поля вокруг нее. При обтекании частицы концентрационным потоком формируется характерное поле линий тока (Brauer, Sucker, 1976), которое в определенной степени контролирует массоперенос к поверхности растущей грани в непосредственной близости от частицы (рис. 5.7).

При обтекании частицы пластинчатой формы (рис. 5.7, а) линии тока на больших расстояниях до, после и над частицей идут параллельно поверхности пластинки. Вблизи от частицы линии тока имеют искривленный характер, при этом чем меньше переохлаждение, тем меньше скорость натекания  $V_\infty$  и соответственно число Рейнольдса, которое определяется по формуле

$$Re = V_\infty \cdot L \rho / \eta, \quad (5.1)$$

где  $L$  - длина частицы;  $\rho$  - плотность жидкости и  $\eta$  - вязкость жидкости. Отклонения между линиями тока тем меньше, чем больше число  $Re$ . При обтекании шарообразной (кубической) частицы в "тени" ее образуется кольцевой вихрь (рис. 5.7, б), форма которого изменяется от величины пере-

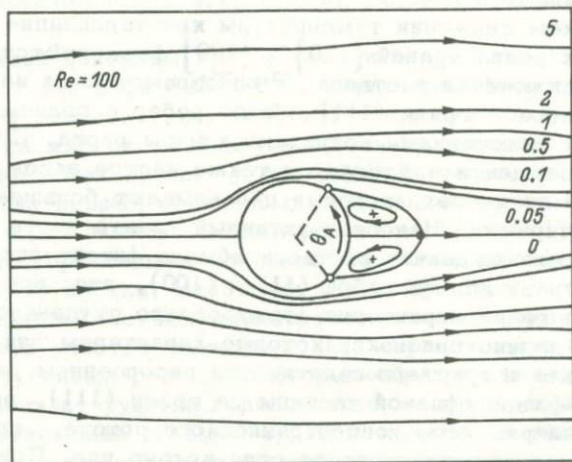
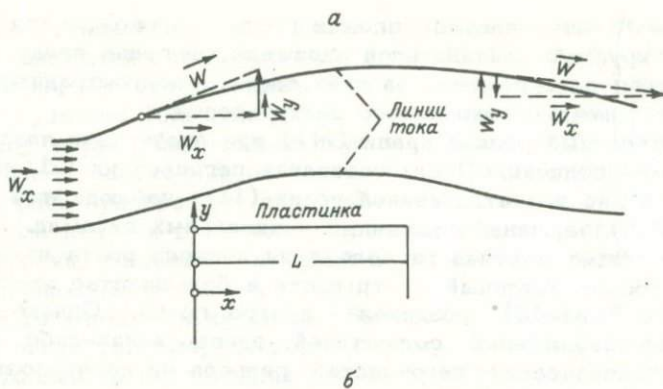


Рис. 5.7. Линии тока в непосредственной близости от частицы. а - частица-пластинка; б - шарообразная частица.

охлаждения и соответственно от числа  $Re$ . Принимая во внимание эти положения, можно качественно объяснить геометрию макрорельефа участков поверхности грани, примыкающих к частице для любых переохлаждений. Вместе с тем особая роль в формировании макрорельефа всей поверхности грани принадлежит центрам роста, активность и местонахождение которых определенным образом связаны с регенерацией затравки, ориентировкой грани и наличием зоны расслоения.

Мы уже отмечали, что при незначительных переохлаждениях ( $\Delta T = 0,5$  °C) наиболее активный центр роста (нередко единственный) в большинстве экспериментов наблюдается в центре грани октаэдра квасцов. Природа такого центра связана с регенерационными включениями (Николаева, Петров, 1973). В случае экранирования конуса роста крупной (свинцовой) частицей

незамедлительно меняется характер отложения вещества на всех гранях растущего кристалла. При этом в широком диапазоне пересыщений ( $\Delta T = 0,5-8^\circ\text{C}$ ) в значительной степени стимулируется рост граней куба и ромбододекаэдра. Скорость роста этих граней была примерно в 2-4 раза больше обычной в тех же условиях. Увеличение скоростей роста указанных граней приводит к формированию под ними включений. Одновременно на грани (111) вблизи ребер с гранями  $\{100\}$  и  $\{110\}$  над включениями появляются вицинальные пирамиды. Самое большое число включений визуально отмечалось на нижних участках вертикально ориентированной грани (111). Соответственно здесь же со временем наблюдались наиболее активные центры роста. Затем слои, идущие от более активных центров, перекрывали более слабые в пределах всей поверхности грани. Общая картина расположения таких вицинальных пирамид относительно частицы, находящейся на грани, зависит от ориентировки грани в концентрационном потоке. Центр роста фиксируется непосредственно под частицей в случае горизонтальной ориентировки нижнего ребра (111): (100) и в стороне от нее - в случае горизонтального положения нижнего ребра (111): (110).

Следовательно, участок вертикально ориентированной грани (111) ниже частицы растет за счет слоев, движущихся от вершины пирамиды. Обычно конус роста имеет значительную высоту и при больших переохлаждениях может и не перекрываться слоями, идущими от ребер. Вблизи частицы фронт роста контролируется геометрией концентрационных линий тока.

Вместе с тем топография поверхности граней растущего кристалла на определенной стадии процесса может в значительной степени усложниться наличием зоны расслоения.

Перейдем к рассмотрению формирования объемных дефектов грани, когда на ней располагаются сообщества твердофазных гетерогенных частиц (карборунда), помещенных на тыловую горизонтально ориентированную грань (111) кристалла алюминокалиевых квасцов. С целью установления роли концентрационного потока в захвате частиц эксперименты осуществлялись в двух модификациях. В одном случае в растворе разрастался полногранный кубооктаэдрический кристалл, в другом - все грани, кроме исследуемой, были экранированы от раствора (покрыты лаком), чем устранялось влияние концентрационных потоков от боковых граней кристалла. Механизм роста и соответственно скульптурный рельеф исследуемой грани в каждом из рассматриваемых случаев оказался различен.

В случае полногранного кристалла поверхность грани (111) на регенерационном этапе покрывается множественными вицинальными пирамидами. Активность центров роста меняется со временем, и к моменту посадки частиц на грани остаются 2-3 пирамиды.

При росте кристалла лишь одной неэкранированной гранью (111) зарождение слоев роста в широком интервале переохлаж-

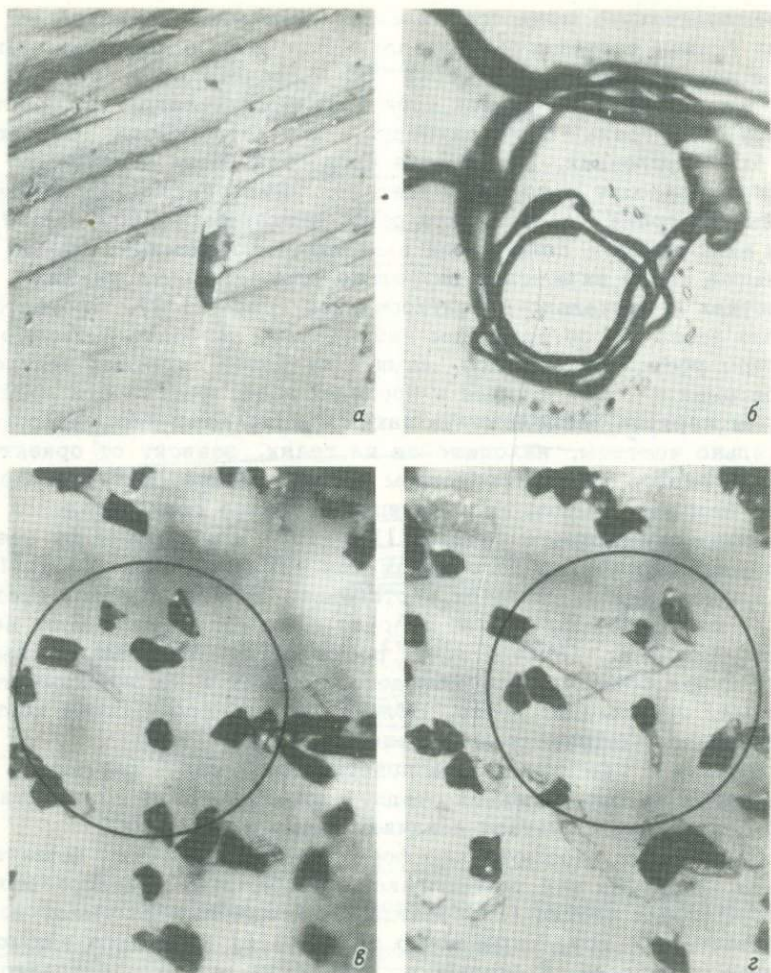


Рис. 5.8. Микрорельеф и объемные дефекты на грани  $\{111\}$  вокруг зарастающих частиц карборунда (грань ориентирована горизонтально).

а - рельеф грани вокруг зарастающей частицы,  $\Delta T = 1,5^{\circ}$ , увел. 60; б - полость включения, сформированная в центре грани,  $\Delta T = 2^{\circ}$ , увел. 60; в, г - перемещение частиц по поверхности тыловой грани (111) в последовательные этапы времени: в - через 0,5 ч, г - через 1,5 ч, увел. 30.

дений происходит на ребрах. Макроскопические слои перемещаются от ребер к центру грани.

Если на грань кристалла поместить частицы карборунда, то кристалл по мере своего роста отталкивает их. Однако по

истечении некоторого времени кристалл все же захватывает большинство частиц. При этом образуются твердофазные включения.

На микрофотографии (рис. 5.8, а) запечатлен фрагмент формирования дефектного участка грани в „тени“ карборундной частицы. На грани после окончания регенерации имеется единственный центр роста с разбегающимися слоями, которые увлекают за собой тормозящие их частицы. Траектория перемещения частицы в микроплане контролируется геометрией дефектного участка в ее „тени“.

В процессе миграции твердофазной частицы по поверхности грани в „следу“ ее движения образуется полость, заполненная раствором. Частицы двигаются не только в горизонтальном направлении, но и одновременно в вертикальном, формируя полости различной геометрии: от прямолинейных до спиралеобразных (рис. 5.8, б). В центре грани каналы имеют большую длину, чем у ребер.

В начальной стадии роста кристалла (примерно около 2–5 ч, в различных экспериментах время разное) частицы в горизонтальной плоскости двигаются почти равномерно, о чем свидетельствуют графики зависимости горизонтальной составляющей длины образовавшегося за частицей канала от времени (рис. 5.9). С течением времени скорость передвижения частиц уменьшается, кривая принимает пологий вид.

Более крупные частицы (0.30 мм) начинают свое движение позже, чем мелкие (0.20 мм). Соответственно и скорость перемещения мелких частиц при одном и том же пересыщении больше, чем крупных. Например, при  $\Delta T = 5.5^\circ \text{C}$  частица размером 0.20 мм двигалась со скоростью 0.55 мм/ч, а частица размером 0.30 мм – 0.20 мм/ч (частицы имели одинаковую форму и находились в центре грани). При  $\Delta T = 3.5^\circ \text{C}$  для частиц размером 0.20 мм, находящихся у ребер, скорость была 0.5 мм/ч; размером 0.30 – 0.32 мм/ч.

В случае столкновения мигрирующих частиц со встречным фронтом роста наблюдается полная остановка или значительное отклонение частицы от первоначальной траектории движения. Вместе с тем на определенном этапе процесса при движении частицы нередко сталкиваются между собой и формируют скопления (рис. 5.8, в, г). В местах скопления частиц отмечается довольно много объемных дефектов. Наряду с этим наблюдались случаи полного сползания частиц с поверхности грани, что, естественно, сказывается на величине коэффициента их захвата растущим кристаллом.

Р.М. Мартыанова (1971), изучая в кристаллах гипса морфологию включений, образованных при поглощении механической примеси гранью  $\{010\}$ , пришла к выводу, что длинные узкие каналы – результат оттеснения гранью чужеродных частиц, хотя при этом и не было зафиксировано поглощения самих частиц. Каналы изучаемых включений иногда заполнены, а иногда

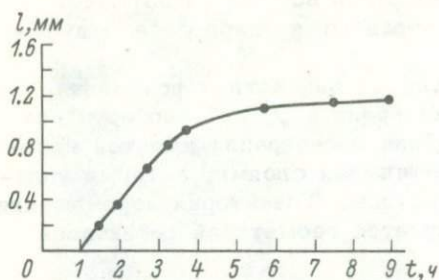


Рис. 5.9. Изменение размера канала, формируемого в «следу» перемещения частицы, за время наблюдений.

частях кристалла неодинаковое. Эта разница тем больше, чем неравномернее рост кристалла.

При увеличении переохлаждения (от  $\Delta T = 0.5^\circ$  до  $4.5^\circ$ ) увеличивается число частиц, замурованных кристаллом за одно и то же время, и соответственно уменьшаются длины каналов, а при  $\Delta T = 6.5^\circ \text{C}$  наблюдались случаи захвата частиц вблизи ребер и вершин без образования каналов. Скорости передвижения частиц в горизонтальном плане составляли порядка нескольких миллиметров в час. Скорости движения частиц, так же как форма и длина каналов, образуемые частицами при движении, зависят от размеров и формы частиц, от их местоположения на грани и от направления оттеснения и природы чужеродной частицы. Определенной закономерности установить не удастся, так как причин, влияющих на форму, длину каналов и скорость перемещения, очень много. Чтобы определить эти закономерности, необходимо провести специальные наблюдения, что не входило в задачу наших исследований.

В случае кристалла с одной растущей гранью практически все каналы направлены к центру грани (частица в «голове» канала) и форма их чаще всего прямолинейная. Установлено также, что частицы приходят в движение (по всей грани) позднее, чем в случае полногранного кристалла. Обрастание частиц кристаллом приводит на определенной стадии процесса к формированию твердо-жидких включений с последующим появлением над ними активных центров роста.

В процессе длительного хранения кристаллов при комнатной температуре происходит потеря информации о процессе формирования кристалла. Полости, заполненные раствором, ограняются, а затем расшнуровываются на несколько автономных жидких и газовой-жидких включений с последующим перемещением и одновременно преобразованием их в равновесную форму (рис. 5.10, а, б). При этом часть раствора, нередко с пузырьком газа, остается в контакте с твердой фазой и вокруг твердой частицы фиксируется оптическая аномалия в виде «гадо». На первый взгляд она очень напоминает напряжения, возникающие вследствие разницы в физических свойствах минерала-хозяина и твердого включения (Ермаков, 1972, с. 135). Основной движущей силой при перемещении наблюдаемых включений

не заполнены жидкостью. Количество оттесненного материала, как и в наших экспериментах, в разных

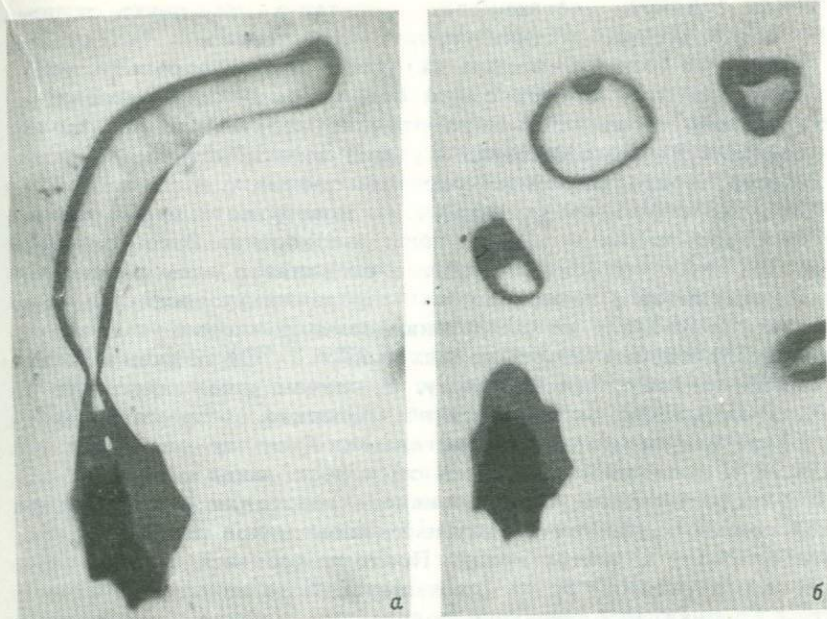


Рис. 5.10. Метаморфизм включений в пирамиде нарастания грани (111), ориентированной горизонтально,  $\Delta T = 2.1$  °С, увел. 240.

а - включение через неделю после завершения эксперимента;  
б - через 8 мес.

является градиент температуры, приводящий к процессам перекристаллизации (Гегузин, Кривоглаз, 1971; Гегузин, Дзюба, 1974). Под действием внешних сил подобные включения могут выводиться из объема, что способствует улучшению качества и изменению физических параметров кристаллов.

Таким образом, при взаимодействии кристалла с твердофазными частицами также формируется семейство включений с различным соотношением фаз. Включения этого типа имеют определенное сходство с включениями, возникающими из кипящего раствора. Однако в отличие от последних в „следу“ былого перемещения твердой фазы образуется семейство включений. Сам „след“ можно восстановить с помощью методов голографической интерферометрии или рентгеновской дифракционной топографии (Костюкова и др., 1972).

В заключение отметим еще некоторые особенности взаимодействия частиц со ступенями роста и концентрационными потоками. Частица, оказавшаяся на полногранном кристалле, приходит во взаимодействие с перемещающимися по грани слоями роста. Взаимодействие ее и слоя проявляется в торможении слоя и последующем перемещении частицы фронтом роста (Леммлейн, 1973; Гегузин, 1975).

Чтобы сдвинуть частицы, слой (ступенька или пачка ступенек роста) должен достичь определенной толщины. Естественно, что более мелкие частицы начинают движение раньше, чем более массивные. Вместе с тем более тонкие слои передвигаются быстрее толстых. Соответственно мелкие частицы, подталкиваемые тонкими слоями, передвигаются быстрее, чем массивные, подталкиваемые толстыми слоями.

Характер перемещения частицы на поверхности грани зависит от пересыщения и наличия зоны расслоения. В том случае, когда  $\Delta T = 4,5^\circ$  и более, эффективное влияние зоны расслоения проявляется в пульсационном передвижении частицы. Последнее сказывается на геометрии формирующегося канала. При незначительных пересыщениях ( $\Delta T \leq 1^\circ \text{C}$ ) движение частицы приближается к равномерному. В случае искажения слоев роста и замыкания их за частицей последняя со временем может оказаться захваченной кристаллом. К этому же может привести и попадание частицы в стык нескольких слоев.

В случае частично экранированного кристалла (с одной растущей гранью) имеется преимущественное направление слоев роста от ребер к центру грани. Поэтому частицы, подталкиваемые этими слоями, будут „скатываться“ по наклонным плоскостям воронки диффузионного голодания, и каналы, наблюдаемые в этом случае, будут направлены к центру грани и в основном иметь прямолинейную форму.

Как показывают наблюдения, около ребер (в случае полногранного кристалла) захват частиц происходит интенсивнее, вследствие чего путь движения и соответственно длина каналов около ребер имеет меньшую длину, чем в центре. Это связано с условиями омыwania ребер концентрационным потоком, поднимающимся от боковых граней кристалла. На ребрах создается большее пересыщение, чем в центре грани. К тому же можно предположить, что на захват частиц вблизи ребер могут повлиять и гидродинамические эффекты, а именно: может сказываться всасывающая в концентрационный поток сила, вызванная перепадом давления периферийной части потока (над ребрами и вершинами кристалла) и сравнительно спокойной малоподвижной областью раствора над центром грани. Оценка сил по формуле (4.5), действующих на частицу, находящуюся в непосредственной близости от ребра или вершины, приводит к  $\frac{f}{F} \approx 10^4 \cdot r$ .

Для частиц, размер которых составлял 0,01–0,03 см, гидродинамический эффект, связанный с абсорбцией в концентрационном потоке, проявиться не может, так как сила тяжести на два порядка больше гидродинамической силы. Но для более мелких ( $r \approx 1$  мкм) частиц гидродинамические эффекты наблюдаться могут.

Таким образом, в результате захвата растущим кристаллом чужеродных частиц образуются ксеногенные включения с раз-

личным наполнением полостей. Динамика формирования включений зависит от явлений, происходящих на поверхности грани (действие слоев роста) и в окружающем кристалл растворе (наличие кристаллогенетического расслоения, действие конвекционных потоков и т. п.), а также от величины переохлаждения (перемещения) раствора. Каждая чужеродная частица создает в кристалле вокруг себя микро- и макронеоднородности. Это в свою очередь способствует развитию неравномерного роста, усиливает вхождение новых частиц среды в состав кристалла. Морфологические особенности семейств ксеногенных включений отражают процессы взаимодействия растущего кристалла и среды. К основным признакам этой группы включений относятся: а) закономерно расположенные относительно частиц „заливы“ раствора, ореолы мелких включений раствора; б) закономерное повторение форм на одном уровне в пирамидах нарастания для включений ксеногенных частиц малой плотности (газ, жидкость). По этим морфогенетическим признакам можно судить: а) о преимущественном направлении перемещения слоев роста на гранях кристалла; б) о расположении центров или центра зарождения слоев; в) о механизме роста кристаллов; г) о симметрии питающей среды; д) об относительном изменении скорости роста в пирамидах нарастания граней кристалла. Имея такие данные по всем граням кристалла, можно реконструировать симметрию питающей среды, в которой рос кристалл.

По форме полостей включений устанавливается несколько последовательных стадий кристаллогенетического процесса, выражающихся в изменении скорости роста кристалла и в особенностях взаимодействия кристалла и среды: 1) постоянная скорость роста; 2) плавное снижение скорости роста; 3) быстрое снижение скорости роста. По форме полостей включений можно определять наличие кристаллогенетического расслоения в растворе во время зарастания чужеродных частиц.

В практике термобарометрии по двухфазным газовой-жидким включениям в кристаллах минералов следует учитывать, что они могут быть гетерогенными изначально, а не распавшимися на две фазы с падением  $P-T$ -условий, поэтому необходимо предварительное определение генетической природы включений.

## Г л а в а 6

### О РОЛИ ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИИ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССАХ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Результаты экспериментального изучения кристаллогенетического расслоения растворов и механизмов взаимодействия растущего кристалла с потоками твердых частиц и газовых пузырьков позволяют по-новому объяснить некоторые особенности природного минералообразования.

### 6.1. Признаки фазовой гетерогенизации минералообразующей среды

Исследования природных кристаллов кварца, флюорита, карбонатов и других минералов часто указывают на то, что их рост происходил в условиях периодически возникающей фазовой гетерогенизации среды минералообразования. Материалы наших наблюдений и литературные данные дают возможность утверждать, что в природе реализуются все три вида фазовой гетерогенизации, изученные нами экспериментально: обусловленные потоками одноименных кристаллических частиц, чужеродных частиц, газовых пузырьков и капель несмешивающейся жидкости. Рассмотрим несколько примеров.

Признаки роста кристаллов в потоке одноименных частиц устанавливаются на примере кварца одного из хрусталепооявлений Приполярного Урала (Yuskin e.a., 1975; Юшкин, 1977). Исследовались искаженные призматические кристаллы с хорошо развитыми гранями  $\{01\bar{1}1\}$  и  $\{10\bar{1}1\}$ . Реконструкция обстановки кристаллизации показывает, что в период роста индивиды ориентировались осью субгоризонтально.

В строении кристаллов выделяются две макрзоны, отличающиеся строением и составом (рис. 6.1). Границей между зонами служит тонкий горизонт мелких кварцевых субиндивидов. Внутренняя зона (Q-1) имеет относительно однородное строение, в то время как внешняя зона (Q-2) представлена друзовой на призме и мозаично-слоистой на ромбоэдрах корочкой толщиной до 4 мм, являющейся результатом роста субиндивидов пограничного горизонта. Кварц-1 (зона Q-1) и кварц-2 (Q-2) несколько различаются составом элементов-примесей и по физическим свойствам. Так, обнаруживается резко повышенная интенсивность ИК поглощения в области  $3200-3600 \text{ см}^{-1}$  кварца-1 по сравнению с кварцем-2, зафиксированы заметные расхождения параметров их элементарной ячейки: для кварца-1.  $\alpha_0 = 4.914$ ,  $c_0 = 5.407$ ; для кварца-2  $\alpha_0 = 4.912$ ,  $c_0 = 5.405 \pm 0.001 \text{ \AA}$ . Структурное несоответствие кварца этих двух генераций разрешается формированием на границе макрзон системы тонких гетерометрических трещин.

Особый интерес представляет анализ пограничного слоя, разделяющего макрзоны исследуемых кристаллов и сложного мелкими кварцевыми субиндивидами. Картина распределения этих частиц по граням (табл. 6.1) напоминает ту, которую мы наблюдали в вышеописанных экспериментах с квасцами и которую воспроизводил в своих экспериментах с кварцем Н.Н. Шефталъ (1974). Здесь также наблюдается определенная сепарация частиц при захвате, когда относительно более грубые из них оседают на обращенных вверх гранях, ориентируясь при этом в большинстве своем незакономерно, случайно, а более мелкие, „прилипшие“ к нижним граням, оказываются достаточно легкими, чтобы принять близкую к параллельной ориентировку. На обращенных вверх гранях призмы содержание ориентированного материала весьма незначительно, нередко он вообще отсут-

Т а б л и ц а 6.1

Распределение одноименных субиндивидов  
на гранях природного кристалла кварца

Грани	Площади граней ромбоэдров субстрата Q-1, мм <sup>2</sup>	Толщина наросше- го слоя Q-2, мм	Плотность распределения неориентиро- ванных субин- дивидов на гранях призмы, на 1 мм <sup>2</sup>	Плотность распределения ориентирован- ных субинди- видов на гра- нях ромбоэд- ров, на 1 мм <sup>2</sup>
$m_1$	Нет	3.1	0.716	Нет
$m_2$	"	3.9	0.945	"
$m_3$	"	2.1	9.101	"
$m_4$	"	1.0	0.201	"
$m_5$	"	2.6	0.008	"
$m_6$	"	3.6	0.770	"
$z_1$	16	Нет	Нет	3.312
$z_2$	91	"	"	0.989
$z_3$	38	"	"	1.040
$r_1$	252	"	"	1.156
$r_2$	412	"	"	0.704
$r_3$	356	"	"	0.646

ствует, в то время как на нижних гранях неориентированные субиндивиды единичны. Поскольку ориентирующее влияние граней ромбоэдра в этих условиях кристаллизации оказалось более сильным, чем граней призмы, на их поверхности даже грубые частицы ориентировались субпараллельно (табл. 6.1). При этом строгость ориентировки повышается в направлении к вершине ромбоэдра; степень разориентировки субиндивидов составляет 20–30° вблизи ребра  $r:m$ , 13–21° на середине грани  $r$ , 6–10° у вершины ромбоэдра. Именно совершенством ориентировки захваченных кристаллом частиц и определяется друзовый или мозаично-слоистый характер дальнейшего роста пирамид соответственно граней призмы и ромбоэдров.

Анализ приведенных данных позволяет сделать следующее заключение. На ранней стадии рост кристаллов кварца происходил в тектонически спокойной обстановке в условиях роста, близких к стационарным. В некоторый момент в минералообразующей среде произошло спонтанное зародышеобразование, вероятно, стимулированное тектонической активизацией, определившей возникновение гравитационного потока мелких частиц кварца, осевших и захваченных гранями растущих кристаллов. Это и привело к образованию „присыпочного“ пограничного горизонта субиндивидов. Дальнейший рост исследуемых кристаллов определялся разрастанием этих суб-

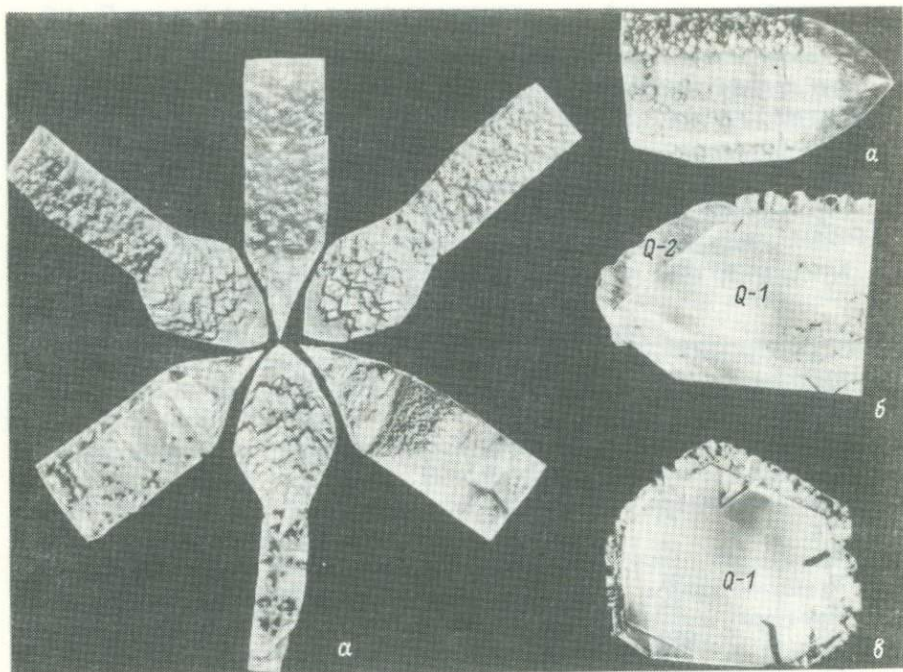


Рис. 6.1. Кристалл кварца с Приполярного Урала, покрытый корочкой второй генерации с различным характером срастания субиндивидов на гранях призмы и ромбоэдров.

а - внешний вид кристалла; б - продольный разрез; в - поперечный разрез.

индивидов, характер которого подробно рассмотрен А.В. Осинским (1968).

Распространенным вариантом природного минералообразования является также рост кристаллов в присутствии твердых чужеродных частиц. В этих условиях кристаллизация сопровождается захватом таких частиц гранями растущих кристаллов и формированием семейств газовой-жидких включений по трассе отталкивания частиц слоями роста.

В качестве примеров, иллюстрирующих данные соответствующих экспериментов, рассматриваются кубические кристаллы флюорита из двух гидротермальных проявлений Пайхойского антиклинария (Петровский и др., 1974). Кристаллы выполняют полости выщелачивания в осветленных перекристаллизованных доломитах.

В первом проявлении встречены зонально окрашенные кристаллы флюорита. Центральная часть их бесцветна, за исключением двух

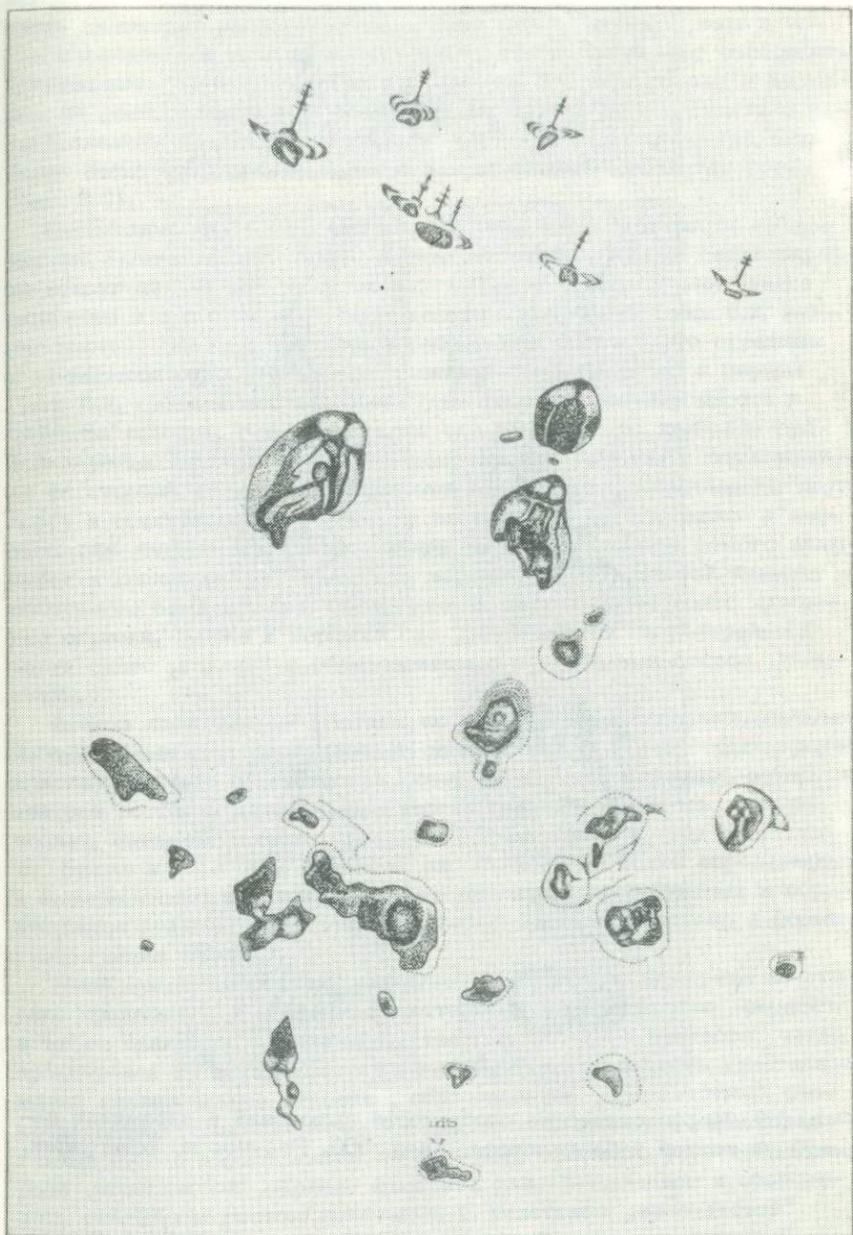


Рис. 6.2. Семейство включений ксеногенных частиц, сопровождаемое заливами раствора и ореолами окраски. Увел. 250. Рисунок по фотографии (грань куба кристалла флюорита).

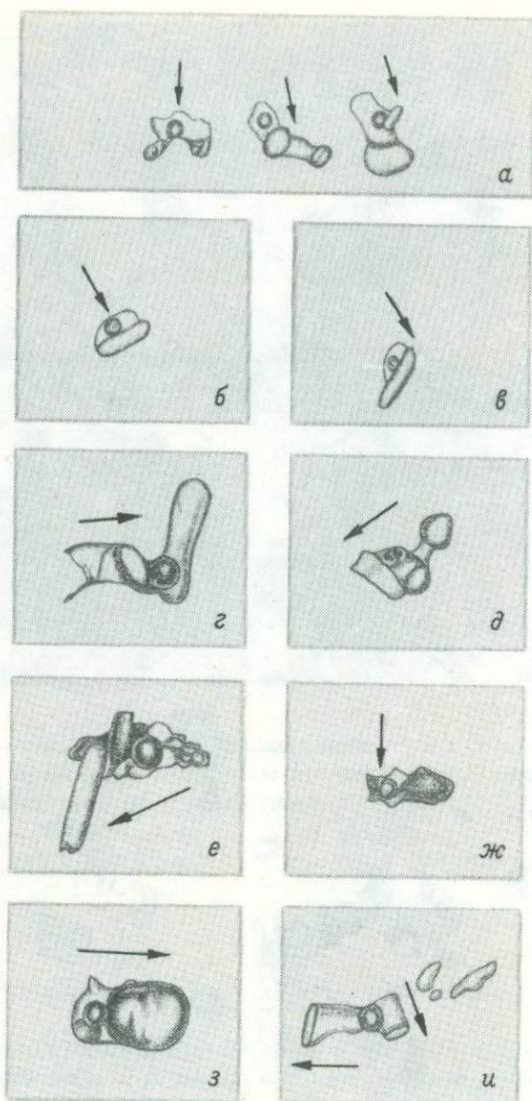


Рис. 6.3. Морфологические особенности включений в пирамидах нарастания граней куба флюорита. Увел. 300. Рисунок по фотографии.

зон розовой окраски, которая заметно сгущается к ребрам. В наружной части отмечено несколько сближенных зон синей окраски, в которых также наблюдается ее сгущение в направлении ребер. Здесь же на двух гранях документируется зона присыпки, где посторонние твердые разного состава частицы захватывались одновременно с маточным раствором. Изолированные от твердых частиц включения раствора отсутствуют. Некоторые частицы не сопровож-

даются раствором. В центральных частях граней газовой-жидкая часть включений располагается обычно между двумя, тремя и более сближенными твердыми частицами, что не позволяет определить направление перемещения частиц. Однако ближе к ребрам и вершинам по расположению газовой-жидких включений можно судить о направленном перемещении твердых частиц в сторону центра. Особенно четко это устанавливается в привершинных областях грани (рис. 6.2).

Необходимо отметить, что морфологические особенности наблюдаемых включений еще более подчеркиваются ореолами синей окраски вокруг них. В центральных частях грани ореолы очень бледно окрашены и в общем повторяют контуры включений (рис. 6.2, нижняя часть). Ближе к вершине и ребрам они более густо окрашены и смещаются относительно включений в стороны ребер и вершин (рис. 6.2, средняя часть). Здесь уже заметны неоднородности в строении ореолов, где выделяются два элемента по наиболее густой окраске. Первый элемент — центральные „каналы“, начинающиеся со стороны включений, обращенных к вершине, параллельны друг другу и ориентированы в сторону вершины. С приближением к вершине они удлиняются и превосходят по длине размеры самого включения в несколько раз (рис. 6.2, верхняя часть). Вторым элементом — собственно сами ореолы, состоящие из двух и более полос сгущения окраски. Ближе к вершине они „разрываются“ в центральной части около „канала“ с образованием дуг у боковых сторон включений.

Анализ наблюдаемой картины по аналогии с экспериментальными наблюдениями (гл. 4) позволяет сделать вывод о нарастании граней кристалла преимущественно за счет активности вершинно-реберных центров роста. В центральных частях граней активность центров падает, преобладающее направление перемещения частиц отсутствует. Ближе к вершинам и ребрам оно становится более определенным и выдержанным, в результате чего за твердыми частицами образующиеся дефекты грани захватывается маточный раствор и формируется ореол окраски.

Иной механизм роста установлен в кристаллах флюорита из второго проявления. Благодаря характерному распределению окраски, а также включений ксеногенных твердых частиц и раствора четко проявляется их внутреннее строение. Центральная часть кристаллов имеет секториальное строение, обусловленное „волоконным“ распределением темно-фиолетовой окраски по пирамидам нарастания граней куба с образованием характерного гранного „креста“. Природа „волоконной“ окраски флюорита уже описывалась и объяснялась скелетным ростом кристалла. С участками „волоконной“ окраски связаны крупные (до 0,1 мм) газовой-жидкие включения, вытянутые по направлению „волокон“ окраски нормально к граням. Внешняя бледноокрашенная часть кристалла имеет зональное строение. Документируются две зоны по составу твердых включений: внутренняя зона с кристалликами доломита и наружная зона с включениями кварца. В обеих зонах присутствуют как самостоятель-

Зональность кристалла	Центральная зона роста			Внешняя зона роста
	I подзона	II подзона	III подзона	
Форма, характер содержимого включений и их изменение				
Температура гомогенизации содержимого включений: 1) углеводородов; 2) водного раствора	1 108	105, 108-111	108-132	115-160
	2 111		121-134	132-164
Интенсивность выделения капель углеводородов				
Скорость нарастания грани				

Рис. 6.4. Информация об условиях роста кристаллов флюорита, выявленная исследованиями морфологических особенностей семейств включений. По Г.Н. Боболовичу (1978).

ные включения раствора, так и включения раствора, захваченные одновременно с твердыми частицами. Изучение морфологических особенностей включений показало, что вблизи ребер направление перемещения частиц выдержано и ориентировано от центра к периферии грани (рис. 6.3,а). В центральных же частях направления самые разнообразные, даже в близко расположенных точках грани (рис. 6.3,ж).

При определении направления перемещения частиц часто возникают спорные случаи (рис. 6.3, д,ж). Они встречались, например, когда включение маточного раствора находилось вблизи нескольких ксеногенных частиц. В этом случае определяющим является взаимоотношение с наиболее крупными из них (рис. 6.3,д). Такие случаи, однако, отмечались только для включений, расположенных в центральных частях граней. Вблизи же ребер и вершин определение направления перемещения частиц, как правило, однозначно и не вызывало затруднений (рис. 6.3,а-г, е,з). Таким образом, можно предположить, что нарастание граней кристалла шло тангенциально распространяющимися слоями: нахождение наиболее активных центров (центра) роста фиксируется в центре грани.

Важное теоретическое и практическое значение имеют факты, указывающие на кристаллизацию минералов в условиях конвекции, вызываемой потоками газовой-капельных частиц. Соответствующей иллюстрацией этого могут служить кристаллы флюорита месторождения хребта Кох-и-Маран, насыщенные включениями жидких углеводородов (Боболович, 1978). Геологическая характеристика месторождения и данные изучения химического состава включений рассмотрены в работе Н.С. Бескровного с соавторами (1971). При изучении флюорита установлено, что центральная зона кристаллов насыщена в основном трубчатыми с пережимами полостями, а внешняя — очень редкими включениями углеводородов овальной фор-

Рис. 6.5. Изменение формы и содержимого включений углеводородов по высоте пирамиды нарастания в кристалле флюорита. По Г.Н. Боболовичу (1978).

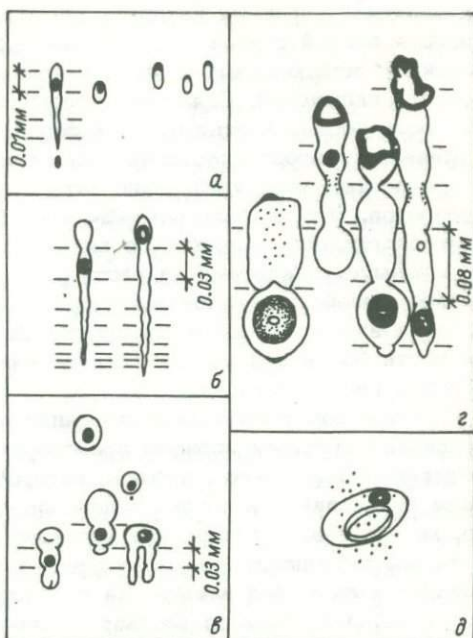
а - увел. 450; в - увел. 200; б, г - увел. 135; д - увел. 250.

мы (рис. 6.4, 6.5). Центральную зону можно условно подразделить на три подзоны. В первой подзоне мощностью 0,5 мм фиксируются изометричные, реже удлиненные в направлении роста полости (рис. 6.5,а); во второй подзоне мощностью 1,2 мм - трубчатые удлиненные в направлении нарастания грани полости с резкими пережимами (рис. 6.5,б); в третьей подзоне мощностью 1,8 мм форма полостей оказалась разнообразной и варьировала как по ширине, так и по длине (рис. 6.5, в,г). Агрегатное состояние включений двух- и трехфазное. При этом в первой и второй подзонах установлены только двухфазные (светло-желтая нефть + пузырек газа) включения, а в третьей встречены и трехфазные (нефть + газ + водный раствор). Характерной особенностью включений третьей подзоны являются пережимы, число которых убывает в направлении от центральной зоны к внешней. При этом в пределах всей подзоны пережимы соседних включений явно синхронизируются.

Сопоставление приведенных данных с экспериментальными наблюдениями (Петровский и др., 1974; Петровский, Боболович, 1975; Боболович, 1978) позволяет сделать ряд следующих выводов.

Значительная насыщенность исследуемых кристаллов газово-жидкими включениями и многие морфологические особенности последних: ориентировка трубчатых полостей в направлении роста граней кристаллов, пережимы полостей в пределах одной зоны роста, искривление каналов, коррелирующее с увеличением числа включений, - все это указывает на то, что кристаллизация флюорита происходила в условиях восходящих углеводородных капель.

Изменение скорости роста кристаллов коррелирует с изменением интенсивности выделения капелек углеводородов в минералообразующей среде (рис. 6.4). Формирование первой подзоны происходило при постоянной скорости роста на фоне ограниченного поступления углеводородов; одиночные капли успевали вырастать в кристалл до



их слияния с другими каплями, находящимися в растворе. Кристаллизация второй подзоны сопровождалась увеличением интенсивности потока углеводородных капель, о чем свидетельствуют удлиненные полости включений. Для этой подзоны характерна осцилляционная скорость роста. Третья подзона формировалась в условиях частых изменений скорости роста на фоне общей тенденции к ее снижению и при постепенном увеличении интенсивности потока капелек углеводородов. Это, в свою очередь, способствовало полному нарушению углеводородного содержимого включений в момент слияния растающей фазы с капельками из раствора, что приводило к формированию целого семейства разнонаполненных включений (рис. 6.5, г). Формирование внешней зоны роста кристаллов происходило при постоянной скорости роста при редком поступлении в раствор капелек углеводородов (рис. 6.5, д).

Данные гомогенизации включений показывают, что в период кристаллизации третьей подзоны происходило повышение температуры минералообразующего раствора, которое параллелизуется с увеличением интенсивности потока углеводородных капель. Исходя из этого, можно предположить, что углеводородный поток служил дополнительным теплоносителем, регулируя разогрев среды кристаллообразования и оказывая влияние на скорость роста.

По заливам водного раствора, законсервированного в "тени" капелек, можно реставрировать направление преимущественного перемещения слоев роста на участке грани с включениями. В частности, устанавливается, что формирование третьей подзоны происходило при зарождении слоев роста у ребер с их последующим распространением к центру грани.

## 6.2. Признаки концентрационной гетерогенизации среды минералообразования

Г.Г. Леммлейн (1941) впервые обратил внимание исследователей на явление искажения облика кристаллов кварца в зависимости от их ориентировки в минерализованных полостях. Оказалось, что такому искажению подвергаются и кристаллы многих других минералов: брукита, топаза, барита, берилла, кальцита, самородной серы (Григорьев, Жабин, 1975). Все они характеризуются значительным понижением внешней симметрии по сравнению с идеальной вследствие неравномерного развития граней одной и той же простой формы. Искажение внешнего облика кристаллов сопровождается возникновением анизотропии внутреннего строения.

Вместе с тем неоднократно отмечалось, что у кристаллов кварца, растущих в вертикальном положении по оси  $L_3$ , вершины развиты равномерно и симметрично. У кристаллов же, росших наклонно или горизонтально, максимально развиты ромбоэдры, обращенные книзу (Леммлейн, 1941; Григорьев, 1961). Это побудило А.А. Штернберга (1981) провести исследования и впервые экспериментально показать, что искажение кристаллов кварца определяется не направлением движения минералообразующего раствора, а ориентиров-

кой индивидов относительно гравитационного поля. При этом оказалось, что наиболее асимметричные вершины у природных кристаллов генетически связаны с выпадением на поверхности кристалла твердых включений (Григорьев, 1961; Григорьев, Жабин, 1975).

Накопленные со временем данные были суммированы несколькими гипотезами, пытавшимися объяснить причину образования искаженных форм кристаллов. Среди причин искажения, которым уделялось главное место в этих гипотезах, назывались асимметрия питания кристаллов, возникающая в условиях движущихся минералообразующих растворов, с одной стороны, и в гравитационном поле — с другой, а также роль механических примесей (присыпок) и механизм микроблочного роста (Леммлейн, 1941; Мокиевский, 1953; Вертушков, 1958; Григорьев, 1961; Юшкин, 1971; Буканов, 1972; Балицкий, 1978, и др.).

Однако В.С. Балицкий (1978), изучая кристаллы кварца в пегматитах и хрусталоносных гидротермальных месторождениях, установил, что асимметрия в строении вершин индивидов проявляется не всегда, даже если ориентировка их во время роста была наиболее благоприятной для искажения и имели место "присыпки" инородных минералов по зонам роста. В связи с этим была высказана и экспериментально подтверждена гипотеза (Балицкий, 1978) о зависимости (при прочих равных условиях) искажения головки кристаллов кварца от величины пересыщения раствора кремнеземом. Было установлено, что кристаллы кварца растут в любом положении без искажения головки, если скорости роста граней  $\{01\bar{1}1\}$  и  $\{10\bar{1}1\}$  близки между собой. Причем предполагается, что в природных условиях это достигается в весьма спокойной тектонической обстановке при очень низких (близких к нулю) пересыщениях (Бутузов, Искорникова, 1956; Балицкий, 1978). С увеличением пересыщения возникает и усиливается анизотропия скоростей роста граней  $\{01\bar{1}1\}$  и  $\{10\bar{1}1\}$ .

Известно, что растворимость кварца взаимосвязана с плотностью раствора (Балицкий, 1978). Р. Мозебах (1960), анализируя экспериментальные данные Г.К. Кеннеди (Kennedy, 1950), пришел к выводу, что между растворимостью кварца и плотностью водной фазы существует взаимосвязь:

$$C = D^2 e^{\left(\frac{Q}{RT} + h\right)},$$

где  $C$  — мольная доля растворенной кремневой кислоты;  $D$  — плотность водной фазы;  $T$  — температура;  $Q$  — дифференциальная теплота растворения, равная 9,47 ккал/моль;  $h$  — константа интегрирования, равная 0,362. Из этого уравнения следует, что даже незначительное изменение плотности раствора может привести к заметному изменению растворимости кремнезема и соответственно пересыщенности раствора. Последнее, согласно гипотезе В.С. Балицкого, неминуемо вызовет морфологические искажения.

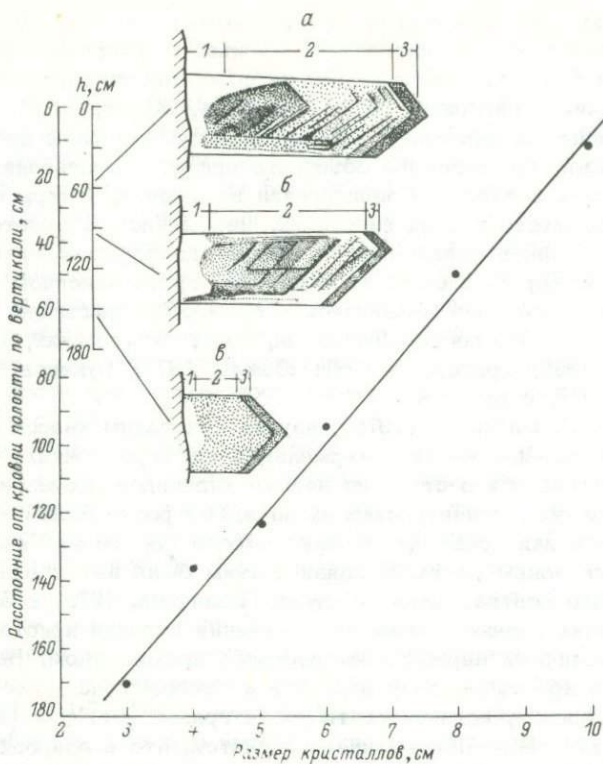


Рис. 6.6. Изменение размера и характера окраски кристаллов по вертикали в хрусталеносном гнезде (Памир).

Экспериментальное установление связи искажения формы кристаллов со степенью пересыщения раствора (см. гл. 3) и природные наблюдения (Балицкий, 1978) приводят к предположению о том, что в природе, так же как и в эксперименте, одним из важных факторов искажения формы кристаллов является концентрированная неоднородность минералообразующей среды.

Отражение концентрационной гетерогенности растворов на размере и морфологии кристаллов изучалось на примере зональных кристаллов кварца, отобранных из хрусталеносного гнезда одного из месторождений Памира (Петровский, 1981б). Гнездо относится к типу внутрижильных минерализованных полостей растворения (Захарченко, 1955). Гнездо характеризуется наклонным к горизонту под углом  $45^\circ$  залеганием, размеры составляют  $0,8 \times 2,5$  м. По геологическим данным установлено, что положение гнезда в период минерализации и позже оставалось неизменным.

Для исследования с боковых стенок на разных гипсометрических уровнях отобраны кристаллы одной генерации, выросшие на равно-

Рис. 6.7. Стереографическая диаграмма ориентировки векторов площадей ромбоэдров  $\Sigma \vec{R}$  на кристаллах кварца из месторождений Памира и Приполярного Урала (Юшкин, 1977; Петровский, 1981, б).

Плоскость диаграммы перпендикулярна  $[0001]$ . Диаграмма построена по данным измерения 350 кристаллов. Штриховой линией очерчена граница максимально возможного отклонения  $\Sigma \vec{R}$  от оси  $[0001]$ .



великих затравках жильного кварца и ориентированные осью  $L_3$  нормально стенкам полости. В результате исследований установлено, что наиболее крупные кристаллы кварца приурочены к верхним частям полости, а в направлении сверху вниз размер кристаллов постепенно уменьшается (рис. 6.6). Наряду с направленным изменением размеров кристаллов фиксируется довольно закономерное искажение их формы. Характер и интенсивность искажения усугублялись по степени отклонения суммарного вектора площадей ромбоэдрических граней ( $\Sigma \vec{R}$ ) от выхода тройной оси (Юшкин, 1977; Yuskin e. a., 1975), с которой он совпадает в случае идеального развития всех граней кристалла (рис. 6.7). Положение суммарного вектора  $\Sigma \vec{R}$  находилось следующим образом: совокупность граней ромбоэдров представлялась как совокупность перпендикулярных им векторов  $\vec{R}_i$ , величина каждого из которых была пропорциональна площади соответствующей грани. Затем все  $\vec{R}_i$  суммировались по закону сложения векторов. Направление отклонения результирующего вектора от  $[0001]$  указывает то направление, в котором прирост кристалла происходил наименее интенсивно.

Анализ стереографической диаграммы ориентировки результирующих векторов площадей ромбоэдров на исследуемых кристаллах показывает, что преобладающая часть из них характеризуется преимущественным нарастанием граней, обращенных вверх. Лишь часть кристаллов, отобранных из придонной области гнезда, имела неискаженную головку (векторная характеристика проецируется в центр стереографической диаграммы), что свидетельствует об изотропии скоростей роста граней ромбоэдров.

Следовательно, можно предполагать, что в период формирования гнезда минералообразующий раствор в полости был концентрационно неоднородным по вертикали. При этом наименьшей неоднородностью отличалась придонная область полости. В направлении снизу вверх неоднородность постепенно усиливалась.

Т а б л и ц а 6.2

Дефектность кристаллов кварца по данным ИКС, ЭПР  
и вакуумной декрепитации

Уровни размеще- ния кристаллов сверху вниз	$\Sigma \text{OH}(\text{Al})$		$J_E$ , усл. ед.	Декрептоактив- ность, усл. ед.	
	$\Sigma \text{OH}(\text{Al} - \text{Li})$			головка	основание
	ДЦ	Ц			
90	2,84	0,68	71	50	98,8
120	2,10	0,63	Нет данных	27	29,3
180	2,00	0,60	100	Нет данных	Нет данных

П р и м е ч а н и е. Каждое числовое значение в таблице – среднее по пяти тождественных кристаллов. Зоны в кристаллах: ДЦ – дымчато-цитриновая, Ц – цитриновая.

Выявляющаяся по морфологии кристаллов концентрационная неоднородность минералообразующей среды отражается также и в их анатомии.

Одной из важнейших анатомических характеристик исследуемых кристаллов является их тонкая зональность, выявляющаяся методом  $\gamma$ -облучения плоско-параллельных полированных пластин толщиной до 4 мм, которые вырезались вдоль  $L_3$ .

В строении кристаллов можно выделить три макрозоны: внутреннюю радиационно-устойчивую, промежуточную, характеризующуюся тонким чередованием микрозон с дымчато-цитриновой и цитриновой окраской, и внешнюю дымчатую. Изучение характера зональности индивидов в зависимости от их положения в хрусталоносном гнезде показало, что наиболее зональные (число зон 35–40) кристаллы приурочены к верхней его части, а в направлении сверху вниз зональность кристаллов постепенно исчезает (рис. 6,6).

Исследования микрозональности дымчато-цитриновой макрозоны проводились методами ИКС и ЭПР. Дополнительно к этому изучалась декрептоактивность головок и оснований кристаллов.

ИК спектры снимались на спектрометре UR-20 в области 2000–4000  $\text{см}^{-1}$ . Сопоставление спектров проводилось по интенсивности полос поглощения 3320, 3370 –  $\text{OH}(\text{Al})$ ; 3440, 3487, 3510 –  $\text{OH}(\text{Al} - \text{Li})$ . Результаты исследований приведены в табл. 6,2. Из данных таблицы видно, что величина  $\frac{\Sigma \text{OH}(\text{Al})}{\Sigma \text{OH}(\text{Al} - \text{Li})}$ , характеризующая кислотность-щелочность среды минералообразования (Комов и др., 1975), возрастает при переходе от дымчато-цитриновых микрозон к цитриновым и в направлении снизу вверх по полости. Можно, по-видимому, заключить, что закономерное изменение этой ха-

характеристики выявляет плотностную и концентрационную неоднородность кристаллообразующего раствора.

Исследование спектров ЭПР кристаллов позволило установить, что в спектре наблюдается дублет с  $g = 2,011$ , соответствующий дырочному  $E'$  центру, а также анизотропная группа из шести линий с большим сверхтонким расщеплением, вероятнее всего соответствующая смешанным алюминиево-литиево-водородным центрам (они устойчивы вплоть до  $180^\circ\text{C}$  и могут наблюдаться при комнатной температуре). С  $E'$  центрами коррелирует оптическое поглощение 200 нм. С алюминиево-щелочно-водородными центрами коррелирует оптическое поглощение 395 нм. Сопоставление интенсивности центров с плотностью окраски образцов показывает, что интенсивность  $E'$  центров возрастает при переходе от цитриновой зоны к дымчато-цитриновой и от кристалла к кристаллу (по простиранию полости) в направлении сверху вниз.

Дополнительные сведения о различии условий роста кристаллов, расположенных на разных уровнях гнезда, дает изучение их декрептоактивности. Полученные данные позволяют предполагать, что рост верхних кристаллов происходил в условиях больших пересыщений, чем нижних. Причем контраст неоднородности раствора по степени его пересыщения уменьшается во времени (по сопоставлению декрептоактивности основания и головки индивидов).

Описанная зональность кристаллов кварца обычно рассматривается как „палеосейсмограмма“ (Буканов, 1974; Григорьев, 1946, 1974). Однако надежных минералогических признаков (катаклаз, пластические деформации, растворение) тектонических активизаций в нашем случае не обнаруживается. Следует также добавить, что в случае даже незначительного проявления тектоники падение давления в системе в соответствии с законами гидродинамики (Пампура и др., 1973) передалось бы практически мгновенно и было бы однообразно зафиксировано в анатомии всех кристаллов независимо от их положения в полости. Полученные же нами данные свидетельствуют о закономерном изменении морфологии и анатомии индивидов в зависимости от их расположения по вертикали гнезда. Следовательно, объяснение анатомической неоднородности кристаллов в изучаемой полости тектоническими причинами невозможно.

Модельные эксперименты, результаты которых приведены в гл. 3, позволяют связать вариации морфологии и анатомии исследуемых кристаллов с концентрационной неоднородностью минералообразующей среды.

Как было показано, природа макро- и микрizonaльности растущего кристалла определяется особенностями эволюции кристаллогенетического расслоения (рис. 3,31) и степенью устойчивости толщины и геометрии диффузионного слоя, окружающего кристалл. Если в систему ввести второй кристалл и расположить его несколько ниже изучаемого, то со временем аналогичные взаимодействия кристалла и среды произойдут при „погружении“ его в зону расслоения. Однако захват примесей данным кристаллом будет проходить менее эффективно, чем верхним. Это определяется уменьшением градиента

концентрации во времени внутри зоны расслоения. Важно отметить, что явление расслаивания кристаллообразующей среды фиксируется и при наличии температурного градиента, т.е. конвективные движения неспособны выравнивать концентрационные различия в верхних и нижних зонах кристаллообразующей среды.

### 6.3. Признаки неоднородности минералообразующей среды в свойствах кристаллов кальцита

Объектом исследования послужили кристаллы кальцита, гидротермально выращенные в автоклаве объемом 24 л (Возможные причины..., 1981). Синтез осуществлялся в хлоридной системе ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) при температуре около  $275^\circ\text{C}$  и давлении  $1000 \text{ кгс/см}^2$  в течение 200 ч. Коэффициент заполнения автоклава ( $v_{\text{H}_2\text{O}}/v_{\text{своб}}$ ) составлял 0,85. Шихтой и материалом для затравок служил природный кальцит. Шихта помещалась в нижней части кристаллизатора под диафрагмой. Над ней, в верхней части кристаллизационной камеры, на пяти уровнях располагались затравочные пластины. Последние выпиливались из монокристаллов параллельно грани  $\{10\bar{1}1\}$ . По окончании эксперимента с каждого уровня было отобрано по одному из четырех кристаллов. Материалом для исследования служили „послойные“ выколки по спайности из пирамид роста  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ .

Проведенные исследования (Признаки неоднородности..., 1982) показали, что возникшая в ростовом процессе неоднородность по вертикали маточного раствора отчетливо проявила себя в вариациях макро- и микронеоднородности строения и состава синтетических кристаллов, фиксируемых различными методами.

Изменение декрептоактивности кальцита как следствие неоднородности условий кристаллизации. Декрептоактивность кристаллов кальцита изучалась на вакуумной декрепитационной установке. Декрептограммы представляли собой интегральные кривые с системой дифференциальных пиков. Площадь, ограниченная кривой газовой выделением, принималась пропорциональной общему объему газовой фазы во включениях минерала и рассматривалась нами как обобщенная характеристика его насыщенности газозо-жидкими включениями. Материал для исследования отбирался из кристаллов с 1-го, 3-го и 5-го уровней.

На декрептограммах исследуемых кристаллов выделяются пять основных температурных интервалов растрескивания включений (табл. 6.3), наиболее продуктивный из которых приходится на интервал  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  (около 35% общего газового выделения). Анализ осуществлялся по суммарной декрептоактивности во всем температурном интервале  $20\text{--}440^\circ\text{C}$ . Результаты эксперимента, графически показанные на рис. 6.8, позволяют сделать следующие выводы.

Декрептоактивность всех „слоев“ пирамиды роста  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  в направлении снизу вверх по кристаллизационной камере изменяется направленно. При этом интенсивность захвата включений растущими кристаллами изменялась и во времени. На ранней стадии роста

Т а б л и ц а 6.3

Декрептоактивность кристаллов кальцита, усл. ед.

Уровни размещения кристаллов	Температурные интервалы декрепитации, °С	„Слой“ в пирамиде роста					Среднее по пирамиде роста без затравки
		затравка	1	2	3	4	
5 (верх)	20-100	Не опр.	27	39	17	20	26
	100-200	„ „	140	69	64	65	84
	200-300	„ „	298	177	131	150	189
	300-400	„ „	556	646	525	420	536
	400-440	„ „	238	221	225	151	209
	20-440	„ „	126	1213	902	800	1040
3	20-100	34	16	14	16	17	15
	100-200	186	112	118	60	120	102
	200-300	411	215	286	200	245	236
	300-400	881	447	591	670	802	627
	400-440	247	193	163	166	287	177
	20-440	1759	1013	1172	1112	1471	1192
1 (низ)	20-100	16	22	39	19	32	28
	100-200	114	79	111	101	138	107
	200-300	244	145	212	195	362	229
	300-400	755	510	563	566	545	546
	400-440	291	192	126	160	371	212
	20-440	1420	948	1101	1041	1448	1134

(„слой“ 1 и 2) она возрастала снизу вверх, на средней („слой“ 3) — наметилась инверсия, выразившаяся в заметном обеднении включениями кристаллов нижнего и верхнего уровней по сравнению с кристаллом среднего уровня. Заключительная стадия характеризуется резким снижением активности захвата включений в направлении снизу вверх по столбу раствора. Таким образом, неоднородность захвата включений кристаллами на разных уровнях кристаллизатора обусловлена, по-видимому, неоднородностью пересыщения раствора. Она возникла уже в первые моменты их роста и изменялась во времени: на нижнем и среднем уровнях в целом возрастала, на верхнем — сокращалась.

Полученные данные приводят к выводу о том, что рост кристаллов кальцита сопровождался возникновением резкой неоднородности по вертикали пересыщения раствора, причем характер этой неоднородности закономерно изменялся во времени по мере роста кристаллов.

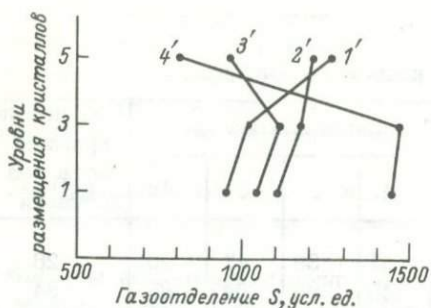


Рис. 6.8. Вариации декрептоактивности кристаллов кальцита в зависимости от их расположения в кристаллизационной камере.

1'-4' - „слой“ пирамиды роста  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  в направлении от затравки.

Микродефектность кристаллов кальцита как индикатор гетерогенизации кристаллообразующей среды. Средством изучения дефектности нами выбран метод позитронной диагностики, основанный на экспериментально установленном факте образования позитрония в дефектах кристаллов при их бомбардировке позитронами (Воробьев и др., 1976). Энергетическое распределение возникающего при этом  $\beta^+$ -излучения состоит из узкой и широкой компонент  $\alpha(E)$ , первая из которых связана с аннигиляцией позитрония.

В табл. 6.4 приведены амплитуды гармоник спектра Фурье аннигиляционного распределения для шихты и различных образцов кальцита в четвертом „слое“ пирамиды роста  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ . Нижняя строка таблицы характеризует оценку доли узкой компоненты в распределении  $\alpha(E)$ , которая дает представление о концентрации дефектов в кристалле.

Однако обычный способ определения значения  $P$  (вероятность образования позитрония) из-за статистических флуктуаций амплитуд гармоник дает грубые результаты. Поэтому мы использовали дополнительно следующий подход: приняли, что  $G_k$  (амплитуда  $k$ -й гармоники широкого распределения) описывается гауссовской функцией. Результаты оценки  $P$  и дисперсии такой гауссовской функции получены по первым трем гармоникам (табл. 6.5).

Анализ полученных данных показывает, что изменения  $P$ , а следовательно, и микродефектности кристаллов кальцита имеют закономерный характер. Дефектность кристаллов в направлении снизу вверх кристаллизатора изменяется „волнообразно“ на фоне общей тенденции к возрастанию. Наименьшей дефектностью внешнего „слоя“ характеризуются кристаллы центральной зоны кристаллизатора (2-й и 3-й уровни). Вниз и особенно вверх дефектность кристаллов возрастает. Принимая различие в микродефектности кристаллов как следствие различия скоростей их роста, можно сделать вывод о том, что степень пересыщения раствора по высоте столба была неоднородной. Сопоставление данных по макро- и микродефектности показывает, что они изменяются по вертикали кристаллизатора согласованно, но противоположно (рис. 6.8, табл. 6.5): макродефект-

Т а б л и ц а 6.4

Амплитуда гармоник спектра Фурье аннигиляционного излучения шихты и кристаллов кальцита

Номер гармоники (K)	Шихта	Уровни размещения кристаллов			
		1-й	2-й	3-й	5-й
1	.909	.906	.905	.904	.909
2	.707	.685	.680	.682	.694
3	.484	.461	.450	.445	.449
4	.281	.249	.248	.244	.242
5	.135	.111	.109	.106	.106
6	.054	.041	.039	.036	.035
7	.018	.011	.009	.007	.015

ность („слой“ 4) снизу вверх снижается, а микродефектность возрастает. Центральной зоне кристаллизатора отвечают кристаллы, характеризующиеся максимальной макродефектностью и минимальной микродефектностью.

Изотопное фракционирование углерода в процессе кристаллизации кальцита. Изотопное фракционирование, сопровождающее кристаллизацию кальцита (Фракционирование изотопов..., 1978; Возможные причины фракционирования..., 1981), обусловлено в основном кинетическими явлениями (Галимов, 1968). В связи с этим возникает предположение о том, что изотопия углерода может служить одним из критериев неоднородности среды кристаллообразования.

Принцип кинетического изотопного эффекта заключается в том, что подвижность  $^{12}\text{C}$  в процессах растворения и испарения выше, чем подвижность  $^{13}\text{C}$ , и поэтому на фазовых границах кристалл-раствор (пар) твердая фаза будет обогащаться тяжелым изотопом, а жидкая и особенно газовая – легким (Галимов, 1968). Коэффициент фракционирования по данным эксперимента составляет 0,9941 (Возможные причины фракционирования..., 1981).

Определение изотопного состава углерода кальцита и углекислоты его газовой-жидких включений производилось совместно с МГРИ на масс-спектрометре МИ-1305. Данные по изучению распределения изотопов углерода в кристаллах исследуемого кальцита и газовой-жидких включениях (табл. 6.6) указывают на соотношение изотопии углерода кристаллов и парагенных им газовой-жидких включений. Углерод включений легче углерода кристаллов на 1,5–5,5% и систематически „облегчается“ в направлении снизу вверх по кристаллизационной камере. Поскольку газовой-жидкие включения в кристаллах являются частицами маточного раствора, отмеченное изотопное различие можно рассматривать как отражение кинетического фракционирования изотопов в процессах кристаллизации. К сожалению, отсутствие данных об изотопном составе исходного

Т а б л и ц а 6.5

Оценка узкой компоненты  $\hat{\rho}$ , исходя из предложений гауссовского распределения

Уровни размещения кристаллов	$\hat{\rho} \cdot 10^{-3}$	$\hat{\delta}^2$
1-й	-6.8	2.63
2-й	-5.6	2.68
3-й	-6.7	2.72
5-й	-12.4	2.76
Шихта	-13.6	2.60

кристаллообразующего раствора не дает возможности рассчитать собственно коэффициент кинетического изотопного эффекта (Галимов, 1968). Поэтому в качестве указателя на интенсивность изотопного диспропорционирования мы избрали отношение  $\delta^{13}C_{\text{кр}}/\delta^{13}C_{\text{ГЖВ}}$ , в числителе которого изотопный коэффициент кристалла, а в знаменателе коэффициент соответствующих включений. Анализ вариации этого отношения в целом по пирамиде и по „слоям“ показывает, что эффект разделения изотопов заметно усиливается в направлении снизу вверх по кристаллизатору, достигая максимума в области третьего уровня.

На фоне отмеченного диспропорционирования изотопов между кристаллообразующим раствором и кристаллами наблюдается также довольно определенное изменение изотопного состава углерода собственно кристаллов как по вертикали столба раствора, так и от „слоя“ к „слою“.

Полученные данные по изотопии углерода исследуемых кристаллов кальцита приводят к выводу о том, что в процессе роста кристаллов происходило кинетическое фракционирование изотопов, в результате которого углерод раствора становится все легче, а углерод кристаллов все тяжелее. В то же время устанавливается, что такая тенденция в реальных условиях кристаллизации явно усложнялась неоднородностью изотопного фракционирования по вертикали кристаллизатора, фиксирующейся по инверсии изменения изотопного состава кальцита в области 3-го уровня (смена тенденции к „утяжелению“ тенденцией к „облегчению“). Именно с этим связан, по нашему мнению, „волнообразный“ характер изменения по вертикали раствора изотопии углерода кристаллов, контрастирующий с монотонно возрастающим изотопным диспропорционированием между кристаллами и раствором.

Сопоставление тенденций изменения различных тонких свойств выращенных кристаллов кальцита указывает на их четкую согласо-

Т а б л и ц а 6.6

Изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ , %) кристаллов кальцита газовой-жидких включений

Уровни размещения кристаллов	„Слой“ в пирамиде роста $\langle 10\bar{1}1 \rangle$				Среднее по пирамиде
	1	2	3	4	

## К р и с т а л л ы

1-й (низ)	-13.7	-18.0	-14.5	-13.5	-14.9
2-й	-15.3	-16.0	-13.5	-11.7	-14.1
3-й	-16.9	-13.9	-12.5	-10.9	-13.5
4-й	-17.7	-15.9	-13.7	-10.9	-14.5
5-й (верх)	-18.6	-17.9	-14.9	-12.7	-16.0

## Г а з о в о - ж и д к и е в к л ю ч е н и я

1-й	-	-	-16.09	-15.11	-15.60
2-й	-	-	-	-17.08	-17.08
3-й	-	-	-	-	-19.86
4-й	-16.38	-	-	-24.38	-19.82
5-й	-19.50	-	-	-22.79	-21.15

## Д и с п р о п о р ц и о н и р о в а н и е

$$(\delta^{13}\text{C}_{\text{кр}}/\delta^{13}\text{C}_{\text{гжв}})$$

1-й	1.018	-	1.079	-	1.047
2-й	-	-	1.355	-	1.211
3-й	-	-	-	-	1.471
4-й	0.975	-	1.982	-	1.298
5-й	1.048	-	1.651	-	1.322

ванность. В направлении снизу вверх по кристаллизатору от первого до третьего уровня в кристаллах возрастают макродефектность и интенсивность кинетического фракционирования изотопов углерода, но несколько сокращается микродефектность. В области третьего уровня фиксируется инверсия изменения всех этих свойств и в дальнейшем, до пятого уровня включительно, характер их изменения обратный.

Рассматривая неоднородность свойств кристаллов кальцита как следствие различных условий их роста, мы приходим к выводу о том, что появление затравок в кристаллизаторе и начало кристаллизации привело к гетерогенизации минералообразующей среды. В настоящее время трудно дать точный ответ на вопрос о природе возникающей при этом гетерогенизации. Очевидно, что она обуславливает различие скоростей роста кристаллов по вертикали столба раствора, несомненно связанное с неоднородностью концентрационного поля в кристаллизаторе. Судя по вариациям декрептоактивности кальцита, однажды возникшая неоднородность не остается неизменной во времени.

Возможной причиной гетерогенизации среды минералообразования в наших экспериментах является концентрационное расслоение, изученное в настоящее время на водно-солевых системах (Петровский и др., 1979). Известно, что это расслоение возникает с появлением кристаллов во всем объеме раствора и выражается в плавном снижении его концентрации по вертикали рис. 3.11,а. Важной деталью концентрационной кривой является ее излом, происходящий примерно на средний уровень зоны расслоения (в нашем случае это третий уровень размещения кристаллов), с которым и следует, по-видимому, связывать инверсию скоростей роста кристаллов.

## Выводы

Значительный экспериментальный опыт, накопленный к настоящему времени, показывает, что с появлением кристалла или сообщества кристаллов в растворе в нем происходит структурная перестройка, выражающаяся в концентрационном расслоении раствора и определяемая нами как кристаллогенетическое расслоение. В природных условиях концентрационная гетерогенизация растворов часто усугубляется более грубой фазовой, обусловленной гравитационными и гидродинамическими потоками твердых и газовой-капельных частиц. Очевидно, что лишь учет этих важнейших факторов кристаллизации открывает путь к более глубокому познанию и в дальнейшем к управлению процессами кристаллообразования.

Результаты экспериментальных исследований и природные аналогии убеждают нас в том, что взаимосвязи между растущим кристаллом и питающим его раствором могут быть не только вещественными и энергетическими, но и информационными (структурными). Всякое собственное или индуцированное кристаллом изменение раствора закономерно сказывается в строении и свойствах кристаллов. Отсюда неизбежно вытекает вывод о принципиальной возможности решения обратных генетикоинформационных задач: по особенностям строения кристаллов судить об условиях их образования (Юшкин, 1977).

Рассмотрим, для примера, какую генетическую информацию несут исследованные нами природные кристаллы, у которых „градуировка“ индикаторных признаков проводится путем сравнения природных данных и экспериментально установленных зависимостей „параметр среды-свойство кристалла“.<sup>1</sup>

Индикаторы кристаллогенетического расслоения раствора. Довольно надежными признаками структурирования минералообразующей среды являются, как показало изучение, различия в размере, форме и анатомии кристаллов, находящихся на различных гипсометрических

---

<sup>1</sup> Строго говоря, подобные признаки фиксируют лишь явление и не позволяют пока провести какие-либо измерения, это скорее типоморфные признаки.

уровнях кристаллизационной полости (Асхабов, 1979; Петровский и др., 1979; Петровский, 1980, 1981).

Кроме описанных нами приемов по определению кристаллогенетического расслоения можно положительно рассматривать в качестве соответствующих индикаторов степень скрученности (Юхтанов, Рувов, 1980) и степень псевдогексагональности индивидов (Кузнецов, Юхтанов, 1980) с разных гидсометрических уровней, зависящие от степени пересыщения минералообразующих растворов.

Однако при разработке минералогических индикаторов часто приходится сталкиваться с более усложненными условиями роста. Последняя ситуация имеет место, например, при наложении кристаллогенетического расслоения на температурный градиент и конвекционные потоки, не зависящие от роста. Очевидно, что в одном случае кристаллогенетическое расслоение является „шумом“ по отношению к температурному градиенту, в другом — наоборот.

Минералогические отвесы и уровни. На примере кварца нами было показано, что важнейшей причиной, вызывающей ассиметричный рост кристаллов, является неравномерное функционирование центров роста на верхних и нижних гранях (рис. 6.1 и 6.9) в условиях гравитационного осаждения одноименных частиц. Зависимость плотности распределения захваченных кристаллом частиц и степени совершенства их срастания с субстратом от угла наклона грани к вертикали позволяет достаточно уверенно восстанавливать первичное направление гравитационного потока кристаллообразующих частиц (Yushkin e. a., 1975; Юшкин, 1977; Петровский, 1981). Векторы формоискажающего воздействия, найденные по объему нарастающего кристаллического вещества, по плотности неориентированных частиц на гранях призмы, по плотности ориентированных субиндивидов на гранях ромбоэдров, по соотношению ориентированного и неориентированного материала в пирамидах роста граней призмы (табл. 6.1) оказываются весьма близко совпадающими друг с другом и с положением вертикали (рис. 6.9). Следует также отметить, что надежную информацию о палеовертикали и палеогоризонтали можно получить на основе морфолого-анатомического изучения кристаллов, выросших в расслоенном растворе (рис. 6.6).

Поисковые критерии и их использование (на примере кристаллизационных полостей). Искаженные формы кристаллов могут свидетельствовать о их росте: а) в кристаллогенетически расслоенном растворе; б) в термоградиентных условиях; в) в различных сочетаниях условий (а) и (б); г) в потоках посторонних частиц или д) в потоках одноименных частиц. Все эти факторы определяют в той или иной мере степень искажения формы кристаллов, которая является чутким индикатором физико-химического состояния среды, симметрии питания (Шафрановский, 1954, 1957, 1964), и дают возможность восстанавливать ориентировку индивида в пространстве, вертикаль времени минералообразования. Минералогические отвесы и уровни имеют большое прикладное значение. Так, по данным изучения морфологии кристаллов серы

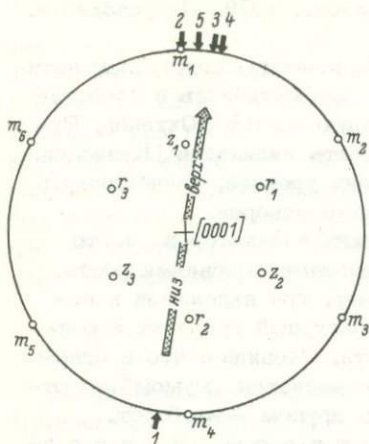


Рис. 6.9. Ориентировка векторов формискажающего воздействия на кристалле кварца, показанного на рис. 6.1.

Векторы определены по степени искажения ромбоэдров кристалла-субстрата  $Q = 1$  (1), по объемной скорости нарастания вещества (2), по плоскости неориентированных частиц на гранях призм (3), по плоскости ориентированных субиндивидов на гранях ромбоэдров (4), по соотношению ориентированного и неориентированного материала в пирамидах роста граней призмы (5).

(Юшкин, 1966, 1968) был уточнен возраст ряда серных месторождений; по морфологии агрегатов и кристаллов кальцита, флюорита, пирита (Юшкин, Тимонин, Фишман, 1975) определен возраст полиметаллической и флюоритовой минерализации, а по характеру искажения ромбоэдрических головок кварца из осыпей устанавливается крутизна залегания коренных хрусталеносных гнезд (Кораго, 1968; Буканов, 1974) и проводится прогнозирование качества кварца (Кажякин, 1948).

Не меньшее значение для практики имеет и прогнозирование такой важной промышленной характеристики кристаллов, как их размеры. Наблюдаемая в хрусталеносных полостях дифференциация кристаллов по величине обычно объясняется различием величин затравок (при прочих равных условиях) в верхней и нижней частях гнезд (Кораго, 1974). Как было показано (Асхабов, 1979; Петровский, 1981), образование относительно крупных кристаллов может быть связано с особыми условиями роста индивидов — с расслоением минералообразующих растворов в кристаллизационных полостях.

По морфологии ксеногенных включений можно судить о характере роста грани (тангенциальном или нормальном) и о том, где шло зарождение слоев, в каком преимущественном направлении они распространялись. Имея такие данные по всем граням кристалла, можно определить симметрию питающей среды, в которой рос кристалл.

Таким образом, полученные нами данные представляют интерес не только для теории и практики искусственного выращивания кристаллов, но могут оказаться весьма полезными в практике минералогенетических реконструкций, связанных с определением условий природного кристаллогенезиса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных нами экспериментальных исследований и их анализ представляют интерес как для кристаллотехнологии, так и для познания процессов и механизмов природного минералообразования и расшифровки генетической информации, содержащейся в минералах. Конечно, экспериментальные данные не могут переноситься на природные системы безоговорочно, так как в природных условиях на процессы роста действует несравнимо большее число факторов, чем в эксперименте. Достаточно сказать, что даже простое повышение температуры способно свести на нет эффекты кристаллогенетического расслоения, наблюдающиеся в холодноводных средах. Следовательно, экспериментальные системы могут рассматриваться как модели природных только в рамках строго определенных критериев подобия. Наш опыт экспериментального изучения гидротермального минералообразования и исследование природных минерализационных полостей с кварцем и другими минералами подтверждает допустимое подобие морфолого-анатомических особенностей изученных природных кристаллов кварца и кальцита с особенностями модельных кристаллов, выращенных в фазово-гетерогенных и расслоенных средах. Это дает нам право оптимистически смотреть на проблему „мостиков“ между исследованием экспериментального и природного минералообразования.

В современном подходе к изучению роста кристаллов в гетерогенных средах можно выделить два основных направления. Первое заключается в переходе от низкопараметрического кристаллосинтеза к гидротермальному в условиях прямого наблюдения за ростом и растворением кристаллов, что позволит определить влияние высоких термодинамических параметров на структуру „кристалл-среда“. Второе направление связано с поиском индикаторов роста кристаллов в гетерогенных растворах, выраженных в различных свойствах кристаллов: морфологии, анатомии, тонкой структуре, составе и т.д. Именно это направление в сочетании с экспериментальным материалом и открывает, по нашему мнению, путь к более глубокому пониманию природного минералообразования.

Наиболее актуальной задачей дальнейших исследований является количественная оценка условий возникновения кристаллогенети-

ческого расслоения не только при больших, но и при малых пересыщениях. Последнее, вероятно, наиболее типично для условий природного минералообразования. Весьма перспективен также переход от изучения индивидуального роста кристаллов к исследованию процессов коллективной кристаллизации. Следует указать также на комплекс задач, относящихся к диагностике первичности многофазных включений в минералах. Хотя в этой области достигнуты определенные успехи, связанные с трудами Г.Г. Леммлейна, Н.П. Ермакова, В.А. Калужного, Ю.А. Долгова, В.Н. Труфанова, Л.Н. Хетчикова, Е.М. Лазько, А.В. Пизнюра, вопрос первичности, а следовательно, и термометрирования по включениям, решается с большим трудом и зачастую ненадежно. Это обусловлено главным образом недостатком соответствующих экспериментальных данных. Целесообразно направить усилия на прямое экспериментальное изучение механизмов захвата и метаморфизма включений с количественным анализом влияния термодинамических параметров, пересыщения и т.п. Наконец, весьма важное значение имеет экспериментальное изучение влияния на рост кристаллов не только гравитационного, но и других полей (температурного, электрического, магнитного), учет которых позволит перейти к созданию общей теории реального кристаллогенезиса.

## ЛИТЕРАТУРА

- Алидодов Б.А., Искандаров Ф.Ш. Об аномальном захвате газовых включений из гидротермальных растворов. - Тр. конф. молодых ученых, посвящ. 50-летию ЛКСМ Таджикистана/Ин-т геол. АН ТаджССР, Душанбе, 1975, с. 10-13. (Деп. в ВИНТИ 17.07.75, № 2165-75 деп.).
- Антонов Е.А., Гинзбург В.М., Лехциер Е.Н. и др. Оптическая голография: практические применения. М., 1978. 240 с.
- Асхабов А.М. Новая модель гидротермальной кристаллизации в условиях градиента плотности раствора. - ДАН СССР, 1979а, т. 248, № 6, с. 1821-1823.
- Асхабов А.М. Регенерация кристаллов. Л., 1979б. 176 с.
- Асхабов А.М., Лысюк Г.Н. Кинетика роста и растворения кристаллов в конвективном и диффузионном режимах. - Тез. докл. 6 Междунар. конф. по росту кристаллов. Т. 4. М., 1980, с. 4-5.
- Бадиков В.В., Годовиков А.А. Особенности морфологии кристаллов галенита, полученных в гидротермальных условиях. - ЗВМО, 1986, ч. 95, вып. 5, с. 837-902.
- Бакуменко И.Т. О формах роста на примере кварца из пегматитов. - ЗВМО, 1982, ч. 91, вып. 6, с. 662-671.
- Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М., 1978. 144 с.
- Балицкий В.С., Белякова Ю.А. Влияние ориентировки кристаллов кварца во время роста на форму и размеры граней ромбоздров. - Минер. сб. Львовск. ун-та, 1987, № 21, вып. 4, с. 400-403.
- Балицкий В.С., Самойлович Л.А., Белякова Ю.А. Влияние скоростей роста ромбоздров на внешний облик вершин кристаллов кварца. - ДАН СССР, 1989, № 1, с. 89-92.
- Барабанов В.Ф. К вопросу о роли давления при процессах минералообразования в кварц-вольфрамовых жилах. - ДАН СССР, 1958, вып. 129, № 2, с. 400-403.
- Барсанов Г.П., Чепижный К.И. О генетических типах впадин на гранях кристаллов кварца. - В кн.: Новые данные о минералах СССР. М., 1972, с. 230-237.
- Бескровный Н.С., Левицкий Ю.Ф., Шеголов А.Д. Включения нефти и рассолов во флюоритах хребта Кох-и-Маран (Западный Пакистан). - ДАН СССР, 1971, вып. 201, № 1, с. 187-190.
- Бирман Б.М. Устойчивость фронта кристаллизации при периодическом погружении. - В кн.: Процессы роста кристаллов и пленок полупроводников. Новосибирск, 1970, с. 111-118.

Б о б о л о в и ч Г.Н. Морфогенетический анализ семейств включений углеводородов во флюорите месторождения хребта Кох-и-Маран (Пакистан). - В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Киев, 1978, с. 140-147.

Б у к а н о в В.В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л., 1974, 212 с.

Б у к а т и н а А.Е., Ш н о л ь С.Э. Возможные причины периодических изменений силы тока при полярографическом измерении концентрации кислорода. - В кн.: Колебательные процессы в биологических и химических системах. М., 1967, с. 379-384.

Б у л а х Б.М. Кристаллизация сульфида кадмия из газовой фазы. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 10. М., 1974, с. 98-114.

Б у т у з о в В.П., И к о р н и к о в а Н.Ю. Стабильная форма роста кристаллов кварца. - ЗВМО, 1956, ч. 85, вып. 3, с. 395-397.

В а д и л о П.С. Срастание кристаллов. - Зап. Кишиневск. ун-та, 1949, вып. 1, с. 43-53.

В а д и л о П.С. Расслоение раствора у различных участков грани растущего кристалла. - ЖЭТФ, 1938, т. 8, вып. 12, с. 1373-1380.

В а с и л ь е в В.И., Д о л о м а н о в а Е.И., К о с т ы л е в а Е.Е., П е т р о в с к а я Н.В. Некоторые морфологические особенности газовой-жидких включений в рудоносном кварце. - Тр. Всесоюз. научно-исследоват. ин-та синтеза минер. сырья, 1971, т. 14, с. 116-129.

В е р т у ш к о в Г.Н. Влияние силы тяжести на рост и растворение кристаллов в природе. - ЗВМО, 1958, ч. 87, № 4, с. 153-161.

В о р о б ь е в А.А., А р е ф ь е в К.П., А р е ф ь е в В.П. Аннигиляция позитронов в монокристалле  $Mo$ , легированном  $Al^{3+}$ . - Физика твердого тела, 1976, т. 18, вып. 3, с. 896.

В о з м о ж н ы е п р и ч и н ы ф р а к ц и о н и р о в а н и я и з о т о п о в у г л е р о д а п р и г и д р о т е р м а л ь н о м в ы р а щ и в а н и и к а л ь ц и т о в / Б о б р о в В.А., К у ч е р М.И., К р а в ц о в А.И., К р о п о т о в а О.И., Л ь т и н В.И., Д р о н о в В.В., Б о р о д и н В.Л. - Тез. докл. Всесоюз. совещ. по геохимии углерода. М., 1981, с. 111-113.

В у д ь ф Г.В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.-Л., 1952. 343 с.

В ы р о д о в И.П. О диффузионной кинетике реакций. - Журн. физ. хим., 1967, т. 41, № 9, с. 2303-2306.

Г а л и м о в Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М., 1968. 224 с.

Г е г у з и н Я.Е. Механизмы и кинетика преобразования формы включений в кристаллах. - В кн.: Проблемы современной кристаллографии. М., 1975, с. 110-127.

Г е г у з и н Я.Е., Д з ю б а А.С. Об особенностях граничной кинетики при движении жидких и газовой-жидких включений в монокристаллах сегнетовой соли в поле температурного градиента. - Кристаллография, 1974, т. 19, № 15, с. 1030-1033.

Г е г у з и н Я.Е., К р и в о г л а з М.А. Движение микроскопических включений в твердых телах. М., 1971. 195 с.

Г и г а ш в и л и Р.М. Первичные газовой-твердые включения в кварцах из пегматитов Волыни. - Минер. сб. Львовск. ун-та, 1969, вып. 4, № 23, с. 399-404.

Г и н з б у р г В.М., Г у с е в а И.Н., К р а м а р е н - к о В.А., П р е с н я к о в Ю.П., С т е п а н о в Б.М. О рас-

пределении концентрации раствора в процессе роста кристалла в статическом режиме. - ДАН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 604-607.

Гинзбург В.М., Гусева И.Н., Лехциер Е.Н., Крамаренко В.А., Семенов Э.Г., Сонин А.С., Степанов Б.М. Применение голографии в кристаллографии. - Тр. ВНИИОФИ, М., 1972, сер. Б, вып. 2, с. 112-120.

Голография. Методы и аппаратура. Под ред. В.М.Гинзбург, Б.М. Степанова. М., 1974.

Григорьев Д.П. Некоторые проявления влияния силы тяжести на образование и распределение минералов в месторождениях. - ЗВМО, 1946, т. 73, вып. 2, с. 152.

Григорьев Д.П. Минералогические отвесы и уровни. - Природа, 1948, № 3, с. 47-49.

Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов, 1961. 284 с.

Григорьев Д.П. Анатомия кристаллов, исследование зонального строения кристаллов с помощью регистрирующего микрофотометра. - В кн.: Минерогенезис. София, 1974, с. 69-77.

Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов. М., 1975. 340 с.

Григорьев Д.П., Лушников В.Г. О кристаллизации кварца на пегматите и граните. - Тр. ВНИИСИМС, 1964, т. 8, с. 134-139.

Гриздейл Р.О. Рост кристаллов из молекулярных комплексов. - В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. М., 1962. 176 с.

Гусева И.Н., Гинзбург В.М., Крамаренко В.А. Концентрационная неоднородность раствора при росте и растворении кристаллов. - В кн.: Рост кристаллов. Ереван, 1975, с. 216-220.

Гюльцов Г. Взаимосвязь между морфологией и постоянными нарушениями в процессе роста кристаллов. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 7. М., 1967, с. 98-108.

Дукова Е.Д. Влияние некоторых дефектов кристалла на морфологию его растущей поверхности. II. Образование дефектов при зарастании включений и роль границ блоков при повышенном пересыщении. - Кристаллография, 1967, т. 12, вып. 3, с. 483-487.

Еременко Г.К. Дислокации в кристаллах берилла. - В кн.: Конституция и свойства минералов, 1973, вып. 7, с. 58-63.

Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М., 1972. 175 с.

Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М., 1979. 271 с.

Жабин А.Г. Онтогенез минералов. Агрегаты. М., 1979. 275 с.

Журавель Р.Ф. О закономерных твердых включениях в апатите. - В кн.: Вопросы геологии и геофизики Сибири. Новосибирск, 1971, с. 107-108.

Захарченко А.И. Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. - Матер. ВСЕГЕИ. Нов. сер., 1955, вып. 6, с. 107.

Земляченок П.А. Этюды по кристаллогенезису, IУ. - Зап. Имп. СПб. АН, 8-я сер., 1914, т. 33, № 5, с. 13.

Зубко А.М., Лобанов В.Г., Никонова В.В. Взаимодействие инородных частиц с фронтом кристаллизации. - Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 2, с. 385-389.

Капустин А.П., Ковалюнайте В.Е. Кристаллизация кварцов из водных растворов в ультразвуковом поле. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 2. М., 1959, с. 40-43.

Карякин А.Е. О связи качества кристаллов кварца с их внешним обликом. - ЗВМО, 1948, т. 77, вып. 4, с. 272-279.

Калужный В.А. Современное состояние проблемы: „Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по включениям в минералах)“. - В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Киев, 1978, с. 3-16.

Калужный В.А. Динамика минералогенеза на основе изучения минералообразующих флюидов (гранитные занорышевые пегматиты и рудоносные гидротермалиты Украины): Автореф. док. дис. Киев, 1979, 48 с.

Калужный В.А., Ковалишин З.И. О закономерностях распределения углеродсодержащих газов в околорегматитовых гранитах и кварце занорышевых пегматитов Волыни. - В кн.: Изучение геохимии глубинных растворов по углеродсодержащим реликтам и парагенезисам минералов. Киев, 1967, с. 83-91.

Калужный В.А., Колтун Л.И. Некоторые данные о давлениях и температурах при образовании минералов Нагольного кража (Донбасс). - Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1953, № 7, с. 212-219.

Клещев Г.В., Брызгалов А.Н., Буторин П.П., Черный Л.Н., Турлаков В.Н., Кузнецов А.Ф., Скобелева Л.В. Некоторые особенности формирования пирамиды роста пинакоида искусственных кристаллов кварца. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 10. М., 1974, с. 135-142.

Клия М.О., Леммлейн Г.Г. Первичные включения газа в кристаллах. - ЗВМО, 1961, ч. 90, вып. 3, с. 260-265.

Клия М.О., Соколова И.Г. Захват растущим кристаллом капель эмульсии при кристаллизации из растворов. - Кристаллография, 1968, т. 2, вып. 2, с. 219-224.

Ковалевский А.Н. К вопросу о сравнительной растворимости кристаллических граней. - Тр. Всесоюз. научн.-исследоват. ин-та синтеза минер. сырья, 1970, вып. 11, с. 37-41.

Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М., 1972. 303 с.

Козловский М.И. Наблюдение слоисто-спирального роста кристаллов из растворов. - Кристаллография, 1957, т. 2, вып. 1, с. 153-157.

Козловский М.И. Образование винтовых дислокаций при обрастании кристаллом твердых частиц. - Кристаллография, 1958, т. 3, вып. 2, с. 209-213.

Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. М., 1973. 235 с.

Комов И.Л., Самойлович М.И., Хетчиков Л.Н., Цинобер Л.И. Применение методов ЭПР и ИК-спектроскопии для изучения кварца основных хрусталеносных провинций Советского Союза. - В кн.: Физические исследования кварца. М., 1975, с. 47-57.

Кораго А.А. Использование кристалломорфологии кварца из развалов для определения залегания хрусталеносных гнезд. - ЗВМО, 1968, ч. 97, вып. 5, с. 637-640.

Кораго А.А. Об особенностях распределения кристаллов кварца различной величины в хрустальных гнездах Приполярного Урала. - ЗВМО, 1974, ч. 103, вып. 4, с. 436-442.

Костюкова Е.П., Лютцау В.Г., Фишман Ю.М. Рентгеновская дифракционная топография: ее методы, возможности и применение к исследованию дефектов, возникающих при росте кристаллов. - Тез. докл. 1У Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Ч. 2. Ереван, 1972, с. 150-185.

Кублановский В.С., Городынский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. Киев, 1978, 212 с.

Кузнецов С.К., Юхтанов П.П. Морфометрия и генетическая информативность кристаллов кварца. Сыктывкар, 1980, 53 с.

Куршев С.А., Труфанов В.Н. Опыт изучения газожидких и твердых включений в минералах под электронным микроскопом. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., 1964, с. 97.

Кузьмин А.М. Явление концентрационных потоков при кристаллизации. - Изв. СО АН СССР, 1958, № 6, с. 10-25.

Кузьмин А.М. Образование мозаичных кристаллов на границе двухслойных растворов. - В кн.: Физико-химическая динамика процессов магматизма и рудообразования. Новосибирск, 1971, с. 184-189.

Лазаренко Е.К. Твердые включения в низкотемпературном кварце и топазе. - Минер. сб. Львовск. ун-та, 1973, вып. 1, № 27, с. 88-92.

Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.-Л., 1959, 700 с.

Леммлейн Г.Г. Искажения облика кристаллов кварца, обусловленные их положением во время роста. - ДАН СССР, 1941, т. 33, № 6, с. 415-418.

Леммлейн Г.Г. Огибание препятствий фронтом нарастающего слоя грани кристалла. - ДАН СССР, 1952, т. 84, № 6, с. 1167-1169.

Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. М., 1973, 327 с.

Любалин М.Д. Морфология кристаллов, вытягиваемых из расплава. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 9. М., 1972, с. 121-126.

Ляхов Ю.В. О горизонтальной и вертикальной температурной зональности в пределах Балейского рудного поля (Восточное Забайкалье). - В кн.: Минералогическая термометрия. М., 1968, с. 36-43.

Мартынова Р.М. Особенности морфологии включений в гипсе. - Тр. Ин-та геол. наук АН КазССР, 1971, т. 31, с. 99-107.

Митич Г.Б. Минеральные присыпки и зональные включения в горном хрустале как доказательства динамически напряженных условий гидротермального минералообразования. - ДАН СССР, т. 169, № 6, 1966, с. 1414-1416.

Митич Г.Б. Эндогенная седиментация в полостях хрусталеносных кварцевых жил. - Тр. ВНИИСИМСа, 1969, т. 10, с. 93-101.

Михеев В.И. Причины расщавливания пересыщенных растворов. - ЗВМО, 1930, ч. 59, с. 303.

Мозебах Р. Гидротермальная растворимость кварца с точки зрения гетерогенного газового равновесия. - В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., 1960, с. 34-70.

Мокиевский В.А. К вопросу об искажении облика природных кристаллов. - ЗВМО, 1953, ч. 82, вып. 3, с. 173-184.

Мокиевский В.А., Янфэнь-Цзюнь. Новое о твердых включениях в кристаллах. - ЗВМО, 1961, ч. ХС, вып. 5, с. 510-520.

Никитин В.Д. К теории генезиса пегматитов. - Зап. ЛГУ, 1955, т. 30, вып. 2, с. 53-57.

Николаева В.П., Петров Т.Г. Связь вичинальных образований на грани октаэдров квасцов с дефектами структуры кристалла. - В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. Л., 1973, вып. 2, с. 115-121.

Нюссик Я.М., Комов И.Л. Электрохимия в геологии. Л., 1981. 239 с.

Осинский А.В. О мозаичном и расщепленном росте кристаллов кварца. - ЗВМО, 1968, ч. 97, вып. 4, с. 440-450.

Пампура В.Д., Кочергин В.Н., Балышев О.А. Физико-химические модули природных гидротермальных систем. М., 1973. 180 с.

Петров Т.Г. Установка для изучения роста кристаллов под микроскопом. - Кристаллография, 1957, т. 2, вып. 6, с. 777-780.

Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из раствора. Л., 1967. 175 с.

Петровский В.А. Взаимодействие минеральных частиц, находящихся в гравитационном потоке с растущим кристаллом. - Ежегодник-1971 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1972, с. 190-194.

Петровский В.А. Эффект периодического погружения в росте кристаллов. - В кн.: Минералогия рудных месторождений. Сыктывкар, 1976, с. 29-31.

Петровский В.А. Механизм образования твердых включений в кристаллах (по экспериментальным данным). - В кн.: Проблемы генетической информации в минералогии. М., 1977, с. 17-20. (Деп. в ВИНТИ 17.02.77. № 491-77 деп.).

Петровский В.А. Формирование объемных дефектов кристаллов в кипящих гетерогенных растворах. - В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М., 1978, с. 61-64, с. 237-239.

Петровский В.А. Морфологические особенности кристаллов, растущих в контакте с поверхностью раствора. - ЗВМО, 1979, вып. 5, с. 602-606.

Петровский В.А. Ритмичность в процессах роста кристаллов. - В кн.: Генетическая информация в минералах. Сыктывкар, 1980, с. 41-42.

Петровский В.А. К вопросу о природе зонального строения кристаллов. - ДАН СССР, 1981б, т. 260, № 3, с. 630-633.

Петровский В.А. Экспериментальное моделирование процессов минералообразования в неоднородных средах: Автореф. дис. канд. геол.-минер. наук. М., 1981а. 23 с.

Петровский В.А., Боболович Г.Н. Влияние потока газовых пузырьков на рост кристаллов. - ЗВМО, 1975, ч. 104, вып. 3, с. 635-637.

Петровский В.А., Боболович Г.Н., Асхабов А.М. Использование морфологических особенностей включений в кристаллах для определения условий и механизма их роста. - В кн.: Проблемы рудообразования: IY симпоз. JAGOD. Варна, 1974, т. 2, с. 126-134.

Петровский В.А., Нюссик Я.М., Ракин В.И. Концентрационные изменения в растворе при электролизе. - В кн.: Генетическая информация в минералах. Сыктывкар, 1980, с. 70-72.

Петровский В.А., Ракин В.И. Минералогическая память в системе „кристалл-среда“. - В кн.: Типоморфизм и генетическая информативность минералов. Сыктывкар, 1979, с. 9-14. (Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР; Вып. 30).

Петровский В.А., Рузов В.П., Ракин В.И. Взаимодействие кристалла и среды (по данным исследования методом голографической интерферометрии). - Сер. препринтов „Научные доклады“ Коми филиала АН СССР, 1979, вып. 48, 48 с.

Петровский В.А., Туркина Т.М. К вопросу о поведении скоростей роста кристаллов во времени. - ДАН СССР, 1980, т. 251, № 2, с. 352-354.

Попов В.П., Покрываило Н.А. Нестационарный массообмен плоской пластины при скачкообразном возникновении разности концентраций на ее поверхности и в окружающей среде. - В кн.: Тепло- и массообмен при фазовых и химических превращениях. Минск, 1968, с. 166-175.

Признаки неоднородности минералообразующей среды в свойствах кристаллов кальцита/Петровский В.А., Силаев В.И., Бобров В.А., Кузнецов В.П., Филиппов В.Н., Кучер М.И. - В кн.: Минералы и минеральные комплексы Европейского Северо-Востока СССР. Сыктывкар, 1982. (Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР; Вып. 40).

Рыбачок Е.П., Коробко Н.И. О морфологии, включениях и дефектах кристаллов барита из Криворожья. - Минер. сб. Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 4, с. 605-607.

Сальников В.Н., Кумеев С.С., Арефьев К.П., Килеев В.П. Исследование дефектности микролина методами аннигиляции позитронов электропроводности и импульсного электромагнитного излучения. - Минер. журн., 1981, т. 3, № 5, с. 97-105.

Самарцев А.Г. Оптический метод изучения концентрационной поляризации при электролизе. - Тр. Оптического ин-та, 1933, т. 9, № 67, с. 16-25.

Самойлович М.И., Цинобер Л.И. Центры окраски в кварце. - В кн.: Геохимия, минералогия, петрография. М., 1969, с. 118-138.

Семенова Л.С., Гусарова М.В. Зависимость скорости роста кристаллов бихромата калия от глубины нахождения их в растворе. - Кристаллография, 1964, вып. 4, с. 580-581.

Скропышев А.В. О перекристаллизации кальцита и распределении механических примесей в кристаллах. - ЗВМО, 1961, ч. ХС, вып. 5, с. 521-534.

Смирнова С.К. Об аксессуарах роста на гранях кристаллов целестина. - В кн.: Геология и рудоносность Узбекистана. Ташкент, 1971, с. 107-111.

Спасский А.Г., Пикун М.В. К вопросу о поведении взвешенных примесей при кристаллизации. - Тр. Московск. ин-та цветн. металлов и золота (МИЦМиЗ) им. М.И. Калинина, 1955, № 25, с. 368-380.

Строителев С.А. Кристаллохимический аспект представлений о зарождении и росте кристаллов. - В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, 1969, с. 47-54.

Товбин М.В., Товбина З.М. О температурном пороге гетерогенной кристаллизации переохлажденных жидкостей. - Укр. хим. журн., 1976, № 7, с. 696-698.

Трейвус Е.Б. Измерение скорости роста кристаллической грани с отклонением ее от вертикали в режиме свободной конвекции. - ЗВМО, 1974, ч. 103, сер. 3, вып. 5, с. 639-641.

Трейвус Е.Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л., 1979, 248 с.

Фракционирование изотопов углерода при гидротермальном синтезе кальцитов/Бобров В.А., Лютин В.И., Дронов В.В., Кравцов А.И., Хаджи В.Е., Кропоткова О.Н., Бородин В.Л. - В кн.: VII Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М., 1978, с. 191.

Хаймов - Мальков В.Я. К вопросу экспериментального определения величины кристаллизационного давления. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 2, М., 1959а, с. 17-25.

Хаймов - Мальков В.Я. Условия роста кристаллов, соприкасающихся с макропрепятствием. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 2, М., 1959б, с. 26-39.

Хайретдинов И.А. Введение в электрогеохимию. М., 1980, 255 с.

Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М., 1972, 398 с.

Чернов А.А., Мельникова А.М. Рост кристалла из раствора в присутствии посторонней шарообразной частицы. - Кристаллография, 1965, т. 10, вып. 6, с. 791-799.

Чернов А.А., Темкин Д.Е., Мельникова А.М. Теория захвата твердых включений при росте кристаллов из расплава. - Кристаллография, 1976, т. 21, вып. 4, с. 652-660.

Чжан Юань - лун, Чжан Гуй - фэн. Растворение и рост кристаллов кварца в гидротермальных условиях. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 6, М., 1965, с. 37-57.

Шаскольская М.П., Шубников А.В. Об искусственном получении закономерных сростков алюмокалиевых квасцов. - Тр. Ломоносовск. Ин-та АН СССР, М., 1933, вып. 3, с. 51-66.

Шафрановский И.И. Внешняя симметрия реальных кристаллов и симметрия питающей среды. - ЗВМО, 1954, т. 83, вып. 3, с. 198-211.

Шафрановский И.И. Кристаллы минералов. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. М., 1961, 232 с.

Шафрановский И.И. К вопросу об уточнении универсального принципа симметрии Кюри. - ЗВМО, 1964, т. 93, вып. 4, с. 460-463.

Шафрановский И.И. Симметрия в природе. Л., 1968, 184 с.

Шафрановский И.И. История кристаллографии с древнейших времен до начала XIX столетия. Л., 1978, 295 с.

Шафрановский И.И., Мокиевский В.А. Условия роста, геометрия и симметрия скелетных кристаллов. - ЗВМО, 1956, ч. 85, вып. 2, с. 171-186.

Шефер Р.Д., Блоджет Д.А., Гликсман М.Е. Применение голографических методов для исследования роста кристаллов. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 11. Ереван, 1975, с. 208-216.

Шефталъ Н.Н. К вопросу о реальном кристаллообразовании. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 1, М., 1957, с. 5-31.

Шефталъ Н.Н. Закономерности реального кристаллообразования и некоторые принципы выращивания монокристаллов. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 10, М., 1974, с. 195-220.

Ш е ф т а л ь Н.Н., Г а в р и л о в а И.В. Равновесная форма кристаллов с учетом объемной свободной энергии. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 4. М., 1964, с. 32-35.

Ш т е р н б е р г А.А. Кристаллы в природе и технике. М., 1961, 87 с.

Ш у с т и н О.А., В е л и ч к и н а Т.С., Ч е р н е в и ч Т.Г., Я к о в л е в И.А. Изучение диффузии голографическим методом. - Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 21, № 1, с. 52-56.

Ш у б н и к о в А.В. Как растут кристаллы. М.-Л., 1935. 175 с.

Ш у б н и к о в А.В. Избранные труды по кристаллографии. М., 1975. 551 с.

Ю х т а н о в П.П., Р у з о в В.П. Скрученные кристаллы кварца и их природа. - В кн.: Генетическая информация в минералах. Сыктывкар, 1980, с. 51-52.

Ю ш к и н Н.П. Возраст экзогенных месторождений самородной серы. - Литология и полезные ископаемые, 1966, № 1, с. 78-87.

Ю ш к и н Н.П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Л., 1968. 187 с.

Ю ш к и н Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, 1971. 52 с.

Ю ш к и н Н.П. Проблемы и методы генетикоинформационной минералогии. - ЗВМО, 1976, ч. 105, вып. 6, с. 633-647.

Ю ш к и н Н.П. Теория и методы минералогии. Л., 1977. 291 с.

Ю ш к и н Н.П., Т и м о н и н Н.И., Ф и ш м а н М.В. Рудные формации и проблемы металлогении Вайгая-Новоземельского антиклинария. Сыктывкар, 1975. 48 с.

B a b c a n J. Plynokapalné uzavreniny a problémy Pt-podminek Vzniku minaralu. - Cas. miner. geol., 1975, v. 20, N 3, S. 311-318.

B e d a r i d a F., Z w f i r o L., P o n t g g i a C. Holographic control of diffusion coefficients in water solutions: crystal growth from solutions. - In: Reprinted from Applications of holography and optical data processing, Oxford and New York, 1977, p. 259-266.

B e r g m a n n W., B l a n k e n b u r g H. Über einige Einschlüsse in Bergkristallen. - Silikattechnik, 1964, v. 15, N 4, S. 112-116.

B l o d g e t t J.A., S c h a e f e r R.J., G l i c k - m a n M.E. A Holographic System for Crystal Growth Studies: Design and Application. - Metallography, 1974, v. 7, p.453-504.

B o b o l o v i c h G.N., P e t r o v s k y V.A. Mechanism of formation of anomalous syngenetic inclusions in crystals. - In: Fluid Inclusion Research. Proceedings of COFFI, Univ. Michigan press, 1973, N 6, p. 22-23.

B r a u e r H., S u c k e r D. Umströmung von Platten, Zylindern und Kugeln. - Chem. Ing. Techn., 1976, v. 48, N 8, s. 665-736.

C e c i l C.B., H e a l d M.T. Experimental investigation of the effects of grain coatings on quartz growth. - J. Sediment. Petrol., 1971, v. 41, N 2, p. 582-584.

C h e n P.S., S h l i c h t a P.J., W i l c o x W.R., L e f e v e r R.A. Convection phenomena during the growth

of sodium chlorate crystals from solution. - J. Crystal.Grow., v. 47, 1979, S. 43-60.

Coveney Raymond M., Kelly William C. Quarts as a geologic barometer. - Mich. Acad., 1970, v. 3, N 2, p. 45-56.

Cuningham Charles G. Jr. Fluid inclusion geothermometry Geol.Rdsch., 1977, v. 66, N 1, p. 1-9.

Grigoriev D.P. Wachstum und Formen der Minerale. - Ber. Deutsch. Ges. geol. Wiss., 1968, Bd 13, N 3, S. 289-303.

Deicha C., Sella C. Lacunes de cristallization et cavités de corrosion secondaires du quartz. - C. r. Acad. Sci., t. 253, 1961.

Eppler W.F. Einschlüsse im Vanadium-Beryll. - Z. deutsch. gemmol. Ges., 1974, v. 23, N 4, S. 300-303.

Ibl N., Müller R. Optische Untersuchungen der Diffusionsschicht und der hydrodynamischen Grenzschicht an belasteten Elektroden. - Z. Electrochem., 1955, v. 59, N 7-8, S. 671-676.

Joshi M.S., Kotru P.N. Role of Microcrystals in the Growth and Development of Prism Faces of Cultured Quartz (I). Attached Microcrystals. - Krist. und Techn., 1976, v. 11, N 9, p. 913-925.

Joshi M.S., Kotru P.N. Role of Microcrystals in the Growth and Development of Prism Faces of Cultured Quartz (II). Detached Microcrystals. - Krist. und Techn., 1977, v. 12, N 1, p. 13-25.

Kennedy G.C. A portion of the system silica-water. - Econ. Geol., 1950, v. 45, N 7, p. 629-653.

Korrens K. Zeitschr. f. Kristallographie, 1939, v.101, S. 117.

Komatsu H., Sunagawa J. Mineralog. J., 1964, v. 4, p. 203.

Lemlein G.G. Die Kristallisation auf der Oberfläche der Schmelze. - Z. Kristallogr., 1929, Bd 67, Hf 2, S. 329-338.

Liddicoat Richard T. Jr. Developments and highlights at GLA's Lab in Los Angeles. - Gems. and Gemol., 1973, v. 14, N 8, p. 248-255.

Nielsen Kenneth A., Hill James C. Capture of particles on spheres by inertial and electrical forces. - Jnd. and Eng. Chem. Fundam., 1976, v. 15, N 3, p. 149-163.

Petrovsky V.A., Rakin V.I., Rusov V.P. Application of holographic interferometry for studying concentration flows in crystal - medium systems. - 14 Intern.congr. on high speed photography and photonics (preprints). M., 1980.

Petrovsky V.A., Rakin V.J., Rusov V.P. Holographic studies of the solution surrounding a growing or dissolving crystal. - J. Cryst. Grow., 1982, v. 56, p. 7-14.

Petrovsky V.A., Rusov V.P., Michailov V.F., Rakin V.I. Correlation of the geometry of skeletal crystals with growth conditions (experimental data). - Proc. XI General Meet. IMA, Novosibirsk, 4-10 sept., 1978. M., 1980, S. 268-275.

Read H.J., Graham A.K. Electrolyte films in acid copperplating baths. - Trans. Electrochem. Soc., 1940, v. 78, p. 279-307.

Royer L. Recherches experimentales sur Cepitaxie on orientation mutuelle des cristaux d'especes differentes. - Bul. Soc. franc. mineral., 1928, v. 51, N 1.

Roedder E. Composition of fluid inclusions. - Data Geochem., 1972, v. 7, N 55, p. 164.

Sabouraud C. Les conditions de genese de certaines formes de cawites intracristallines eclairees par la methode experimentale. - Bul. Soc. franc. miner. et cristallogr., 1976, v. 99, N 2-3, p. 74-77.

Seyfarth H., Wenke L., Schreiber W. Holographische Abbildung von Kristallwachstumsprozessen in bewegten Lösungen. - Kristall und Technik, v. 11, N 4, 1976, S. 355-361.

Yushkin N.P., Petrovsky V.A., Yuchtanov P.P. The influence of gravitation on crystal growth and form. - Tenth Intern. Congr. Cryst. Collected Abstracts. Amsterdam, 1975, p. 216.

Zapatero Luis. Inclusiones fluorescentes en cuarzo. - Bol. Inst. gemol. esp., 1976, N 13, S. 15-31.

Zieminski S.A., Hume R.M., Durham R. Rates of oxygen transfer from air bubbles to aqueous NaCl solutions at various temperatures. - Mar. Chem., v. 4, 1976, p. 333-346.

Введение .....	3
Глава 1. Гетерогенные растворы как кристаллообразующие среды .....	5
1.1. Факторы гетерогенизации растворов .....	5
1.2. Расслоение как фактор концентрационной гетерогенизации раствора .....	6
1.3. Микроблочный рост кристаллов в фазово-гетерогенных растворах .....	8
1.4. Взаимодействие кристаллов с гетерогенной фазой в растворе и образование включений .....	9
Глава 2. Методы экспериментальных исследований .....	11
Глава 3. Экспериментальное изучение взаимодействия гетерогенных растворов и растущих кристаллов .....	18
3.1. Кристаллогенетическое расслоение растворов .....	18
3.2. Концентрационная гетерогенность раствора в условиях меняющейся температуры .....	31
3.3. Инерционная «память» кристаллообразующей среды .....	36
3.4. Влияние глубины погружения на рост и форму кристалла ....	40
3.5. Концентрационные изменения в электролите при электролизе .....	47
3.6. Особенности роста кристаллов в расслоенном растворе .....	51
Выводы .....	57
Глава 4. Взаимодействие кристаллов с гетерогенной фазой в растворе .....	58
4.1. Рост кристаллов в потоке кристаллообразующих частиц .....	58
4.2. Рост кристаллов в потоке чужеродных частиц .....	70
4.3. Рост кристаллов в потоке пузырьков газа .....	73
4.4. Морфологические особенности кристаллов, растущих на контакте с поверхностью раздела раствор-газовая среда .....	78
4.5. Искажение формы растущих кристаллов при периодически повторяющемся контакте с поверхностью раздела раствор-газовая среда .....	83
Выводы .....	84
Глава 5. Формирование включений при взаимодействии кристалла с гетерогенной фазой .....	86
5.1. Формирование объемных дефектов кристалла при зарастании газовых пузырьков .....	87
5.2. Влияние зарастающей твердофазной частицы на поверхностный рельеф грани .....	96
Глава 6. О роли гетерогенизации растворов в процессах природного минералообразования .....	107
6.1. Признаки фазовой гетерогенизации минералообразующей среды .....	108
6.2. Признаки концентрационной гетерогенизации среды минералообразования .....	116
6.3. Признаки неоднородности минералообразующей среды в свойствах кристаллов кальцита .....	122
Выводы .....	128
Заключение .....	131
Литература .....	133

1р. 60 к.

3967



« НАУКА »  
Ленинградское отделение