

ЛИТЕРАТУРА

- Войтеховский Ю.Л. Грануломорфология: обоснование, исходные определения, первые теоремы // Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 1998 а. Вып. 98. С. 19-26.
- Войтеховский Ю.Л. Минеральные полиэдры в структурах горных пород // Зап. ВМО. 1998 б. N 1. С. 17-31.
- Фёдоров Е.С. Основания морфологии и систематики многогранников // Зап. Импер. СПб минерал. об-ва. 1893. Ч. 30. С. 241-341.
- Bouwkamp C.J. On the dissection of rectangles into squares. Pt I // Proc. Nederl. Akad. Wetensch. 1946. A 49. P 1176-1188; Pt II, III // Ibid. 1946. A 50. P 58-71, 72-78.
- Bowen R., Fisk S. Generation of triangulations of the sphere // Math. Comput. 1969. V 21. N 98. P 250-252.
- Britton D., Dunitz J.D. A complete catalogue of polyhedra with eight or fewer vertices // Acta Cryst. 1973. A 29. P 362-371.
- Brückner M. Vielecke und Vielflaeche. Leipzig: Teubner. 1900.
- Duijvestijn A.J.W., Federico P.J. The number of polyhedral (3-connected planar) graphs // Math. Comput. 1981. V 37. P 523-532.
- Engel P. On the enumeration of polyhedra // Discrete Math. 1982. V 41. P 215-218.
- Engel P. On the enumeration of polyhedra // Зап. ВМО. 1994. N 3. С. 20-25.
- Federico P.J. Enumeration of polyhedra: the number of 9-hedra // J. Combin. Theory. 1969. N 7. P 155-161.
- Federico P.J. Polyhedra with 4 to 8 faces // Geometricae Dedicata. 1975. V 3. P 46-481.
- Grace D.W. Computer search for non-isomorphic convex polyhedra. Ph.D. Thesis. Computer Sci. Dept. of Stanford University, California, USA, 1965.
- Hermes O. Die Formen der Vielflaeche // J. reine angew. Math. 1899. V 120. S 305-353.
- Kirkman T.P. Applications of the theory of the polyhedra to the enumeration and registration of results // Proc. Royal Soc. London. 1862/63. V 12. P 341-380.
- Voytekhovsky Yu.L., Stepenshchikov D.G. The variety of convex 12-hedra revised // Acta Cryst. 2005. A 61. P 581-583.
- Voytekhovsky Yu.L., Stepenshchikov D.G. On the symmetry of simple 16-hedra // Acta Cryst. 2006. A 62. P 600-603.

**ДЕФЕКТНОСТЬ И НЕОДНОРОДНОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ K(Cl,Br),
ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ**

Таратин Н.В., Крючкова Л.Ю., Плоткина Ю.В., Гликин А.Э.
СПбГУ, Санкт-Петербург, taratin@rambler.ru

Формирование изоморфно-смешанных кристаллов в растворах представляет отдельную проблему фундаментального кристаллогенезиса. Ее решение необходимо для управляемого выращивания таких кристаллов и интерпретаций генезиса минералов, большинство из которых имеет переменный состав. Ранее была экспериментально обнаружена специфика образования смешанных кристаллов в растворах и разработаны концептуальные основы этого процесса (Гликин, Синай 1983, Гликин 2004, и др.). Несколько позднее идея механизма получила количественное физико-химическое подтверждение (Крючкова и др. 2002). Проведенные детальные исследования особенностей процессов замещения в различных условиях показали, что образование смешанных кристаллов и монокристаллических псевдоморфоз в растворах в общем случае зависит от составов взаимодействующих фаз, от соотношения растворимостей в изоморфном ряду и от формы отклонения раствора от равновесия в условиях изотермической реакции, переохлаждения или перегрева. Главной особенностью кристалла является их разделения на пористые и сплошные. Текстуры формируются за счет обменной реакции между кристаллом и раствором.

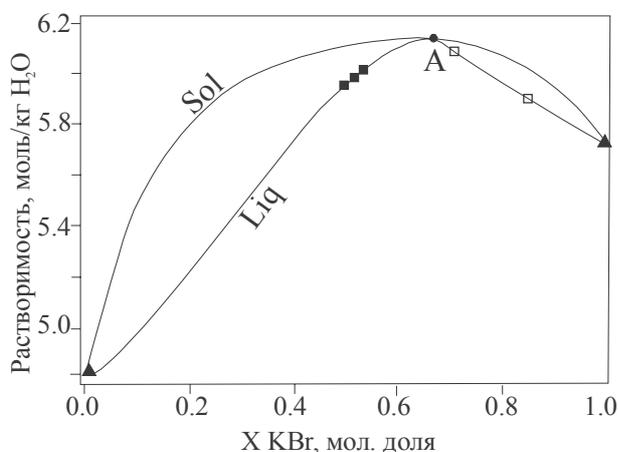


Рис. 1. Диаграмма состояния системы KCl-KBr-H₂O. Обозначены составы исследованных растворов. А – алиотропная точка.

Теоретический анализ процесса массового осаждения смешанных кристаллов из водных растворов и экспериментальные исследования роста монокристаллов в тройных системах с изоморфными компонентами показывают, что распределение таких кристаллов по составу в спонтанно образованных ансамблях не тривиально. В частности обнаружена сложная связь между переохлаждением раствора, размером и составом кристаллов (Гликин и др., 2006). В развитие этого направления нами проведено комплексное изучение морфологии и дефектности кристаллов изоморфного ряда KCl-KBr. Изучены морфология и составы кристаллов K(Cl,Br) в окрестностях алиотропной точки А фазового равновесия и на удалении от нее. Исследовались кристаллы, выращенные из семи различных растворов при 20 °С. Один раствор отвечал составу алиотропной точки (KBr/KCl=67/33).

Три других отличались от алиотропного состава большими содержанием КСl (левая ветвь диаграммы), два раствора отличались большими содержаниями КВг (правая ветвь диаграммы), остальные два раствора содержали чистые соединения КВг и КСl. Зарождение осуществлялось спонтанно при переохлаждении $\sim 10^\circ\text{C}$, и затем кристаллы росли в течение суток. Кристаллы из раствора с алиотропным соотношением изоморфных компонентов выращивались с переохлаждением 5 и 10°C . Внешняя морфология (зональность, блочность, секториальность) кристаллов изучалась под микроскопом, внутренняя морфология, распределение изоморфных компонентов в объеме кристалла изучались на рентгеновском микротомографе, состав внутренних и внешних зон полученных кристаллов определялся рентгенофазовым анализом.

Показано, что морфология, дефектность, зональность растущих кристаллов, а также валовые составы зон кристаллов различаются при разном соотношении изоморфных компонентов в растворе. Растущие из смешанных растворов кристаллы $\text{K}(\text{Cl}, \text{Vg})$ неоднородны по составу в объеме кристалла. Особенности внешней и внутренней морфологии смешанных кристаллов в окрестности алиотропной (eutropic) точки отличаются от таковых у кристаллов КВг и КСl. В этой точке составы кристаллической фазы и растворенной солевой массы одинаковы. Между алиотропной точкой и точками крайних составов КВг и КСl лежат области непрерывного изоморфизма кристаллов $\text{K}(\text{Vg}, \text{Cl})$.

Оптические наблюдения. Все изученные кристаллы огранены кубом. Кристаллы КСl – сильно расщепленные (практически это агрегаты) и насыщенные включениями, придающими им белый цвет. Размеры колеблются в пределах 2-5 мм. Кристаллы КВг – блочные, полупрозрачные или белые из-за включений (рис. 2). Размеры колеблются от первых миллиметров до сантиметра. Большинство кристаллов смешанного состава несколько уплощено и имеет зонально–секториальное строение с четким белым ядром и прозрачной внешней зоной.

Кристаллы, образовавшиеся в растворе, близком к алиотропной точке, имеют размеры от 4 до 8 мм. В этих кристаллах, в отличие от кристаллов, образовавшихся в растворах, далеких от алиотропной точки, деления на сектора и зоны оптически не наблюдается. Кристаллы прозрачные и однородные.

Смешанные кристаллы, образовавшиеся в растворах, обогащенных КСl, имеют размеры 2-5 мм. Ядро имеет округлые неправильные контуры и рассечено на 4 сектора (рис. 3 б, г). Характерно блочное строение – кристалл разделен на 4 или 8 примерно равных частей с границами, параллельными граням кристалла. Привлекает внимание сходство разбиения кристаллов на макроблоки с двойникованием квазикубических кристаллов (например, KJO_3).

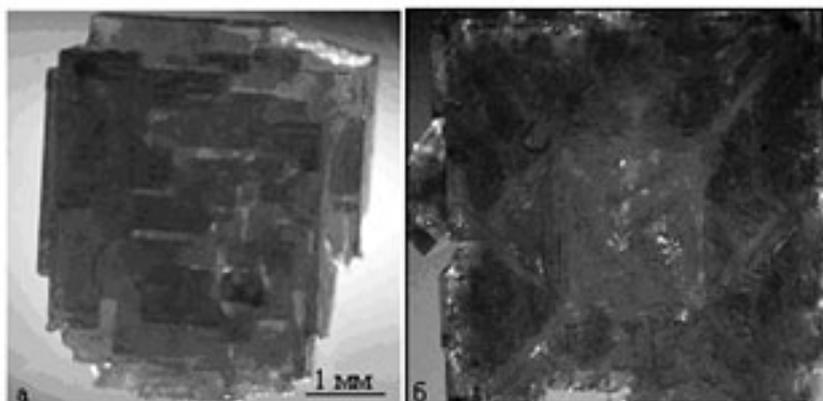


Рис. 2. Блочное строение кристалла КВг (а) и скелетная форма кристалла КСl (б).

Смешанные кристаллы, образовавшиеся в растворе, обогащенном КВг, отличаются малыми размерами (1–3 мм) и изометричной формой. Ядро в целом повторяет контуры кристалла, но имеет сложное, порой дендритовидное строение (рис. 3 а). Внешняя область в большинстве случаев однородна и полупрозрачна. Наряду со скелетными формами встречаются кристаллы с тонко чередующейся зональностью (рис. 3 в). Представляет интерес образование относительно совершенных областей вокруг скелетного ядра притом, что кристаллы крайних составов растут крайне дефектными.

Кристаллы, выращенные из раствора алиотропного состава при двух переохлаждениях, не отличаются друг от друга по составу. Кристаллы очень мелкие до 1-1,5 мм, оптически однородные, блочность, разделение на зоны, трещиноватость, обособление ядра не наблюдается.

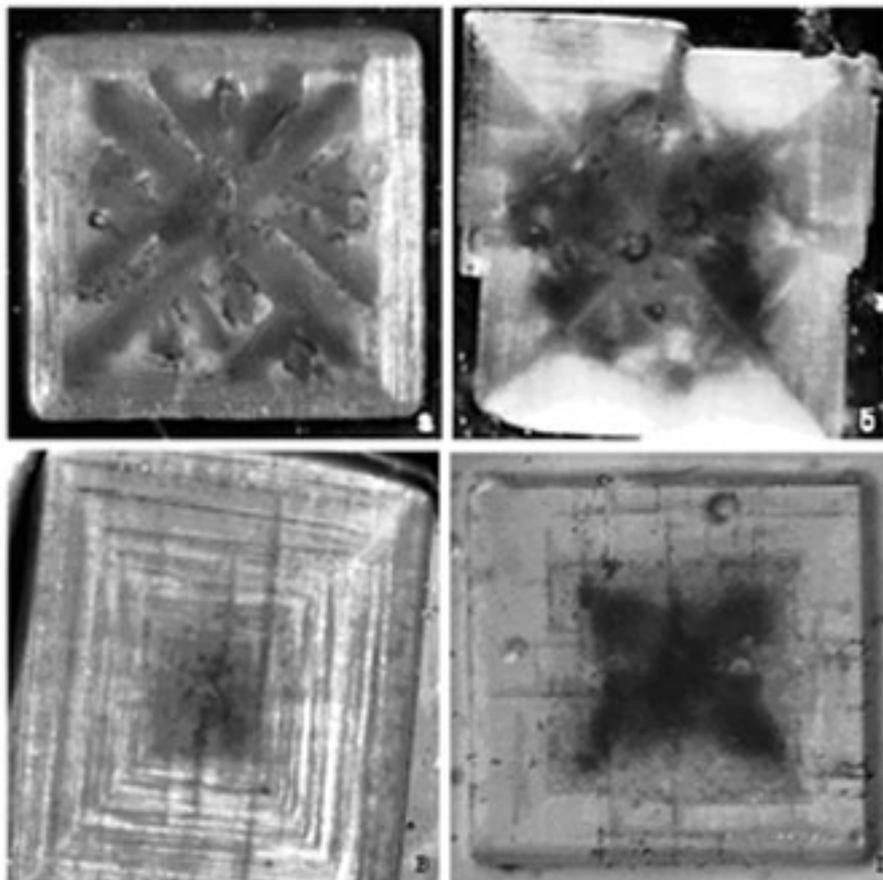


Рис. 3. Морфология изоморфно-смешанных кристаллов $K(Cl,Br)$, выращенных из растворов, обогащенных KCl относительно алиотропного состава. Скелетное ядро, переходящее в полногранную форму (а). Блочный кристалл с четким ядром (б). Мелкозональный кристалл с обособленной внутренней зоной (в). Скелетное ядро, трещиноватость по спайности и намечающиеся блоки (г).

Микротомографический анализ смешанных кристаллов $K(Cl,Br)$ показал некоторые новые особенности, не известные ранее. Выявилось неоднородное строение смешанных кристаллов, неравномерное распределение в объеме кристалла изоморфных компонентов, четкое выделение внутреннего ядра и внешней зоны, отсутствие резких границ между ядром и внешней областью, в некоторых случаях пористость внутренней зоны (рис. 4). Кроме того, внешние полупрозрачные области обогащены KBr -составляющей независимо от состава раствора, что, возможно, обусловлено нестационарностью режима кристаллизации.

Сравнительный анализ томографических данных показал отличия в распределении изоморфных элементов в кристаллах из разных растворов и текстурные отличия. Для кристаллов, обогащенных и обедненных по отношению к алиотропной точке KBr -компонентом характерно сильно пористое неоднородное внутреннее ядро и массивная неоднородная внешняя зона (рис. 4 а, в). Мы полагаем, что первоначально из раствора формировался кристалл, обогащенный KBr , который при дальнейшем взаимодействии с раствором претерпевал дефицитно-объемное замещение, в результате этого и образовалось губчатое внутреннее ядро. Известно, что замещение в переохлажденных растворах сопровождается наложенным на него ростом, а совмещение процессов роста и замещения дает микронеоднородное распределение изоморфных компонентов в кристалле (Крючкова и др., 2002).

Кристаллы алиотропного состава отличаются отсутствием пористости, неоднородность его по составу более крупнопятнистая. Внешняя зона более однородна, чем внутренняя. Внутренняя зона кристалла более хлористая. Внешняя – более бромистая. В ней к ребрам кристалла приурочены участки, обогащенные хлористым компонентом (рис. 4 б). В целом различия по химическому составу хорошо видны на микротомографических сечениях, но в количественном отношении разница составляет всего 1 %. Кристалл в процессе своего формирования постоянно находится в неравновесии с раствором, что приводит к постепенному метасоматическому обмену компонентами с раствором, этим мы объясняем неоднородный состав кристаллов.

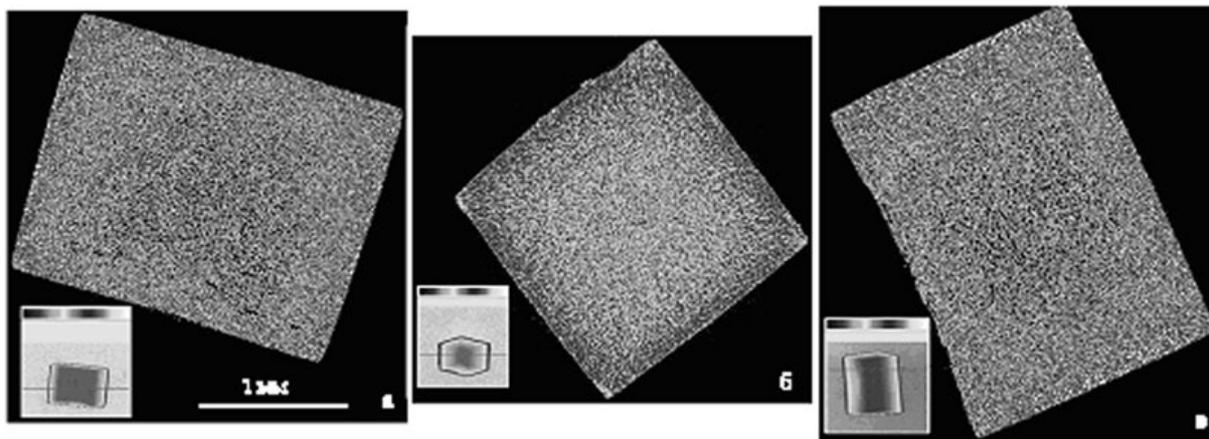


Рис. 4. Неоднородное распределение изоморфных составов по объему кристаллов K(Cl,Br). Микротомографические сечения. Кристаллы, выращенные из растворов, обогащенных KCl (а), KBr (в), из алиотропного (б). Кристаллы неалиотропных составов имеют пористую внутреннюю зону, кристалл алиотропного состава непористый, массивный (черным цветом показаны включения, белым – KBr, разные оттенки серого – фаза смешанного состава).

Соотношение составов растворов и составов различных зон кристаллов (по данным рентгенофазового анализа)

Состав раствора x KBr	Состав кристалла x KBr	Параметр эл.яч.	Примечания
0,49	0,29	6,378	внутренняя
0,49	0,35	6,393	внешняя
0,51	0,38	6,405	внутренняя
0,51	0,49	6,442	внешняя
0,61	0,58	6,471	внешняя
т. А 0,67	0,69	6,507	нет деления на зоны
0,85	0,88	6,561	внутренняя
0,85	0,89	6,563	внешняя

Рентгенофазовый анализ. Для всех выращенных кристаллов выявлено обогащение внешних зон более растворимым компонентом KBr по сравнению с внутренними зонами (см. таблицу). Для растворов, составы которых отвечают правой ветви диаграммы (рис. 1), это является закономерным.

Для правой ветви диаграммы это неожиданно, однако соответствует данным микротомографического анализа.

Работа поддержана грантом РФФИ № 04-05-64416.

ЛИТЕРАТУРА

Гликин А.Э., Синай М.Ю. Экспериментальное изучение генезиса монокристалльных псевдоморфоз. // ЗВМО, 1983, № 6, с. 742-748.

Гликин А.Э. Полимерально-метасоматический кристаллогенезис // Из-во «Журнал Нева», 2004, 318 с.

Гликин А.Э. и др. Явления саморегуляции изоморфного состава при кристаллизации из растворов // Федоровская сессия, тезисы докладов, СПб Горный институт, 2006, с. 64-66.

Крючкова Л.Ю. и др. Кинетико-морфологические явления роста и изоморфного замещения смешанных кристаллов в растворах (на примере ряда $(Co,Ni)(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) // ЗВМО, № 3, 2002, с. 62-77. G.S. B. Dejewski. The characteristic of the mixed crystals of the KCl-KBr-H₂O system at 298 K // Cryst. Res. Technol., 34, 1999, 8, p. 975-979.

Durham et al. Solid solution of the alkali halides. I. The systems KBr-KCl-H₂O, RbBr-RbCl-H₂O, RbBr-KCl-H₂O at 25 °C // J. Amer. Chem. Soc. 1953. 75. 5793-5794.

**ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ИНДИКАТРИС 3-ГО ПОРЯДКА ПРИМЕНИТЕЛЬНО
К КЛАССИФИКАЦИИ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ СТРУКТУР**

Фролов К.И., Степенщиков Д.Г., Войтеховский Ю.Л.
КФ ПетрГУ, Апатиты, dm706390@mail.ru

Петрография обладает очень описательной категорией петрографической структуры, т.е. способа организации горной породы из минеральных зерен. Это сильно отличает ее, например, от кристаллографии, базирующейся на математическом основании. Ранее предложен алгебраический формализм, позво-