

## АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ РОСТОВОЙ СЕКТОРИАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В ИЗОМОРФНО-СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ С ПОМОЩЬЮ АППАРАТА ЛИНЕЙНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Таусон В.Л., Лустенберг Е.Е.

Институт геохимии СО РАН

*vltauson@igc.irk.ru*

Ключевые слова: Секториальная зональность, смешанные кристаллы, скорости роста граней, кинетические диаграммы кристаллизации

Известно, что концентрации примесей в разных пирамидах роста одного и того же кристалла могут существенно различаться, вплоть до крайних случаев, когда отдельные пирамиды вообще сложены разными минералами (например, крайними членами изоморфной серии [1]). Секториальная неоднородность смешанных кристаллов довольно широко проявлена как в природных, так и в лабораторных ростовых системах. Механизмы ее образования трактуются по-разному, но большинство исследователей рассматривают либо эффекты скорости роста, либо влияние поверхности, либо то и другое вместе [2]. Существующие модели основываются на предпочтительном поглощении (адсорбции) примесного элемента определенными типами граней растущих кристаллов и конкуренции скоростей роста грани и диффузии примеси [3]. Скорость роста грани кристалла в таких моделях определяет только то, успевает ли сохраняться в процессе роста неоднородность, созданная селективным поверхностным обогащением грани. Остается неясным, могут ли различные для разных граней скорости роста непосредственно генерировать секториальную неоднородность.

В рамках линейной термодинамики необратимых процессов получены следующие кинетические уравнения для нормальных скоростей движения граней двух сосуществующих смешанных кристаллов:

$$\frac{dh'_i}{dt} = -\frac{V_{01}X'_i + V_{02}(1-X'_i)}{TX'_i} L'_i \left[ \mu_1^0 - \mu_2^0 + RT \ln \frac{X'_i}{1-X'_i} + Q(1-2X'_i) - \frac{\partial g_L}{\partial X_L} \right];$$

$$\frac{dh''_i}{dt} = -\frac{V_{01}X''_i + V_{02}(1-X''_i)}{TX''_i} L''_i \left[ \mu_1^0 - \mu_2^0 + RT \ln \frac{X''_i}{1-X''_i} + Q(1-2X''_i) - \frac{\partial g_L}{\partial X_L} \right],$$

где  $\mu_1^0, \mu_2^0$  - химические потенциалы чистых компонентов,  $X'_i$  и  $X''_i$  - мольные доли компонента  $i$  в пирамидах роста сосуществующих твердых растворов  $\alpha'$  и  $\alpha''$ ,  $L'_i, L''_i$  - феноменологические кинетические коэффициенты Онзагера для  $i$ -ой грани,  $g_L, X_L$  - мольная энергия Гиббса и мольная доля компонента  $i$  в среде роста,  $V_{01}, V_{02}$  - мольные объемы чистых компонентов.

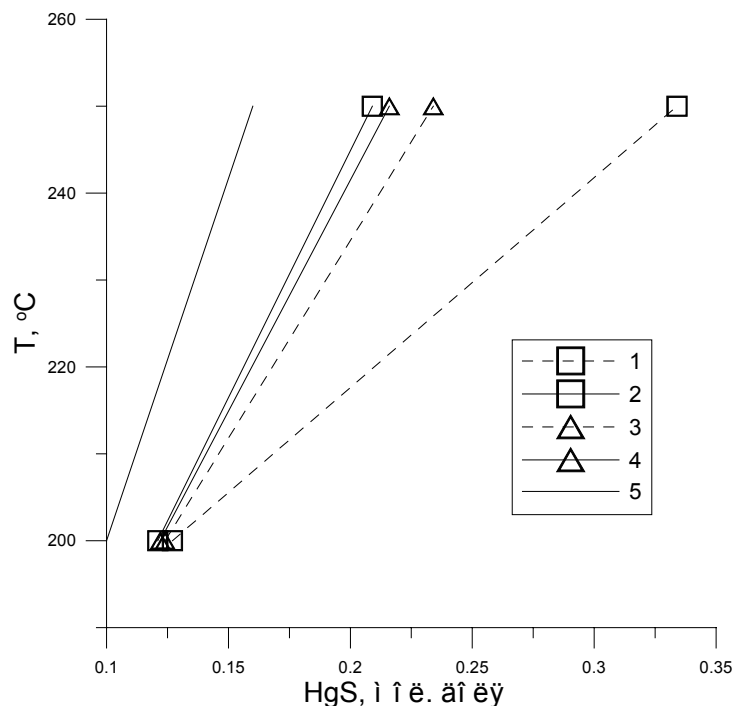
Далее рассматривается случай, когда одна из ветвей кривой несмесимости совпадает с соответствующим участком равновесного сольвуса, что отвечает формальному равенству нулю скорости роста кристаллов этой фазы. В действительности скорость роста кристалла не равна нулю, но мы вправе рассмотреть некоторую грань  $i$  фазы  $\alpha''$ , скорость роста которой очень близка к нулю и которой поэтому ограничатся кристаллы данной равновесной фазы. Следовательно, для нее выполняется условие равновесия  $\frac{\partial g_L}{\partial X_L} = \frac{\partial g_0}{\partial X_0}$ , где  $X_0$  отвечает линии равно-

весного сольвуса. Тогда вместо  $\frac{\partial g_L}{\partial X_L}$  подставляется ее значение

$$\mu_1^0 - \mu_2^0 + RT \ln \frac{X_0}{1-X_0} + Q(1-2X_0) \text{ и уравнения упрощаются.}$$

На численном примере системы ZnS-HgS (рисунок) показано, что в отличие от принятого в большинстве существующих моделей постулата, разные скорости роста граней способны непосредственно генерировать неоднородности пирамид роста кристаллографически неэквивалентных граней, а не только способствовать сохранению того распределения, которое обеспечивается их различной адсорбционной способностью. Причина в том, что если в условиях равновесия коэффициенты сокристаллизации изоморфных компонентов определяются величинами растворимости чистых компонентов и термодинамикой их смесимости в твердой фазе, то в условиях роста они зависят еще и от соотношений пересыщения по компонентам, различных для граней, растущих с неодинаковой скоростью.

Рассматриваются следствия для экспериментальной геохимии, связанные с использованием кинетических диаграмм кристаллизации. Подобные диаграммы в принципе позволяют решать и обратную задачу - определять скорости роста граней природных кристаллов, соответствующие наблюдаемой для них степени секториальной химической неоднородности. Твердые растворы многих минеральных систем распадаются в области относительно низких температур, где равновесие *in situ* недостижимо в разумные сроки. Опираясь на набор кинетических диаграмм, можно получать кривые несмесимости компонентов, близкие к равновесным бинадиам.



**Рис. 1.** Зависимость состава пирамид роста смешанных кристаллов (Zn,Hg)S на сфалеритовой ветви бинадиала от скорости роста граней; 1,2 – {100},  $2 \cdot 10^{-10}$  и  $1 \cdot 10^{-10}$  м/с соответственно; 3,4 – {111},  $8 \cdot 10^{-11}$  и  $6 \cdot 10^{-11}$  м/с соответственно; 5 – участок равновесного (расчетного) сольвуса.

### Литература

1. Булах А.Г. // ЗВМО. 1998. Т. 127. № 5. СС 124-134.
2. Reeder R.J., Grams J.C. // *Geochem. Cosmochem. Acta*. 1987. V. 51. N 2. PP. 187-194.
3. Watson E.B., Liang Y. // *Am. Miner.* 1995. V. 80. N 11-12. PP. 1179-1187.

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)*

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-27.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-27.pdf)

*Опубликовано 1 июля 2004 г.*

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна*