

Кинетическое упорядочение и ростовая диссимметризация кристаллических твердых растворов

А.Г.Штукенберг, Ю.О.Пунин, О.В.Франк-Каменецкая

Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, факс (812)328–4418

Рассмотрены кинетические (ростовые) фазовые переходы типа порядок – беспорядок, характерные для неорганических кристаллических твердых растворов. Главное внимание уделено формированию низкосимметричных метастабильных фаз (диссимметризации кристаллов), которое становится возможным благодаря тому, что структура поверхности растущей грани существенно отличается от объемной структуры кристалла. Проанализированы возможности различных методов исследования ростовой диссимметризации, симметричный аспект этого явления, его структурная природа, а также влияние на ростовое упорядочение таких факторов, как состав твердого раствора и среды кристаллизации, температура и скорость роста.

Библиография — 177 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1212
II. Методы исследования ростовой диссимметризации кристаллов	1215
III. Симметричный аспект диссимметризации и структурная неоднородность кристаллов	1219
IV. Изменения кристаллической структуры при диссимметризации	1223
V. Метастабильность кинетического упорядочения	1225
VI. Кинетическое упорядочение и атомная структура растущей грани	1226
VII. Диффузионная релаксация	1227
VIII. Факторы, управляющие кинетическим упорядочением	1229
IX. Заключение	1233

I. Введение

Переходы порядок – беспорядок одинаково характерны для природных и синтетических кристаллов. На фазовой диаграмме вещества в определенных интервалах термодинамических параметров, таких как температура и давление, обычно выделяют области термодинамической устойчивости упорядоченной и неупорядоченной фаз. При изменении термодинамических параметров возможен переход из упорядоченной фазы в неупорядоченную и обратно. Такие классические фазовые переходы известны давно и к предмету данной работы непосредственного отношения не имеют. В обзоре рассмотрены кинетические (ростовые) фазовые переходы типа порядок – беспорядок.^{1,2}

Кинетические фазовые переходы связаны с образованием некоторой фазы определенного соединения (постоянного или переменного состава) в области устойчивости другой фазы этого же соединения под влиянием кинетических факторов.^{3–5} Термин «кинетические фазовые переходы» подчеркивает, что управляющими параметрами в данном случае являются не термодинамические, а кинетические факторы. Частные случаи этого явления — кинетические переходы в кристаллах переменного состава (твердых растворах), причем различают переходы типа упорядочения и разупорядочения. Первые возникают вследствие селективного захвата компонентов разными кристаллографическими позициями на грани растущего кристалла, вторые — за счет ухудшения статистического отбора (селекции) атомов разного сорта при увеличении скорости роста кристалла (в поверхностном слое атомы не успевают занять позиции, соответствующие упорядоченному состоянию, прежде чем сформируется следующий слой).¹ Мы ограничились рассмотрением только процессов кинетического упорядочения атомов, так как по ним к настоящему времени накопилось достаточно данных.

На первый взгляд, на фоне многочисленных обычных равновесных фазовых переходов кинетические фазовые переходы типа упорядочения выглядят как некоторая экзотика. Однако при внимательном рассмотрении оказывается, что такие превращения не так уж редки, особенно при выращивании кристаллов из растворов. К настоящему времени это явление наблюдалось для ~30 соединений (табл. 1–3), но мы полагаем, что реальные границы его распространения

А.Г.Штукенберг. Кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ. Телефон: (812)328–9647, e-mail: sasha@as3607.spb.edu

Ю.О.Пунин. Доктор геолого-минералогических наук, профессор той же кафедры. Телефон: (812)328–9647, e-mail: crystgen@geology.ru
О.В.Франк-Каменецкая. Доктор геолого-минералогических наук, профессор той же кафедры. Телефон: (812)328–9647, e-mail: olga@OF3102.spb.edu

Область научных интересов авторов: рост кристаллов, дефекты в кристаллах, кристаллохимия, структурная минералогия, био-минералогия.

Дата поступления 5 октября 2005 г.

гораздо шире и что оно характерно для большинства твердых растворов.

Исследования кинетических фазовых переходов инициируются интересом к необычному поведению кристаллов и к процессам формирования кристаллических твердых растворов. Выявленные закономерности можно также использовать при реконструкции условий минералообразования в природе.

Упорядочение атомов, вакансий, а также их группировок в кристаллической структуре может быть позиционным и ориентационным. Необходимым условием кинетического позиционного упорядочения является наличие в структуре кристалла частичных заселенностей кристаллографических позиций, статистически занятых разными атомами и вакансиями. Такие явления наблюдаются и при полной смешивае-

мости изоморфных компонентов (например, упорядочение трехвалентных катионов в гранатах гроссуляр-андрадитового ряда $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$), и при весьма ограниченном изоморфизме (например, упорядочение катионов Al^{3+} , замещающих Si^{4+} в кварце SiO_2). Кинетическое упорядочение может иметь место как при обычном термодинамическом фазовом переходе такого типа (например, ромбический – гексагональный кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$), так и в случаях, когда подобные фазовые переходы неизвестны (например, ромбический – триклинный топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH,F})_2$).

Случаи ориентационного кинетического упорядочения немногочисленны. Например, такое упорядочение в распределении групп OH выявлено в кристаллах апофиллита $\text{KCa}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{F,OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,³⁸ по-видимому, аналогичный эффект имеет место и в кристаллах граната гроссуляра

Таблица 1. Примеры ростовой диссимметризации кристаллических твердых растворов (данные дифракционных методов).

Твердый раствор, химическая формула	Сектор роста ^a	Идеальная простран- ственная группа	Реальные простран- ственные группы	Оптические аномалии ^b	Проявление на диф- ракционной картине ^c			Тип упорядо- чения, макси- мальная степе- нь	Число ис- следован- ных струк- тур ^d	Ссылки
					1	2	3			
Изотропные кристаллы										
Гранаты										
Ca ₃ (Al,Fe) ₂ (SiO ₄) ₃	{110}	Ia $\bar{3}d$	Fddd, $\bar{1}$	$\Delta n = 0.015$	+	+	+	Al/Fe, 0.74	9	6–16
Ca ₃ (Al,Cr,V) ₂ (SiO ₄) ₃	{110}	Ia $\bar{3}d$	Fddd, $\bar{1}$	$\Delta n = 0.007$	+	+	+	Al/Cr, 0.66	7	17, 18, наши данные
(Y,Nd) ₃ Ga ₅ O ₁₂	{110}	Ia $\bar{3}d$	?	$\Delta n = 0.0004$	+	?	?	Y/Nd (см. ^a)	—	19–21
Анальцимы-поллуциты	?	Ia $\bar{3}d$	I4 ₁ /acd, Ibca, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	$\Delta n > 0$	+	+	+	Al/Si, 0.92 Na/□, 0.23 Cs/H ₂ O, 0.30	8	22–25
Na(ClO ₃ ,BrO ₃)	{100}, {111}, { $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ }	P2 ₁ 3	P1, R3	$\Delta n = 0.02$	+	+	+	ClO ₃ /BrO ₃ , 0.75	20	26–28
Квасцы										
K(Al,Cr)(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O, (K,NH ₄)Al(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O, некоторые другие изоморфные ряды	{111}	Pa $\bar{3}$	R $\bar{3}$, P $\bar{1}$	$\Delta n = 0.0001$	—	+	—	Al/Cr, 0.10 NH ₄ /K, 0.05	4	29–34, наши данные
(Pb,Ba)(NO ₃) ₂ , (Pb,Sr)(NO ₃) ₂	{111}	Pa $\bar{3}$	R $\bar{3}$, R3	$\Delta n > 0$	—	+	+	Pb/Ba, 0.22 Pb/Sr, 0.09	6	35, 36, наши данные
Одноосные кристаллы										
Апофиллит ^e KCa ₄ (Si ₄ O ₁₀) ₂ (F,OH) · · 8 H ₂ O	{101}, {110}	P4/mnc	?	2V = 88°	?	?	?	OH [—]	6	37–39
Везувиан Ca ₁₉ (Mg,Fe,Al) ₁₃ Si ₁₈ O ₆₈ · · (O,OH,F) ₁₀	{110}, {111}	P4/nnc	P2/n	2V = 45°	+	?	+	Al/Fe, 0.85	6	40–42
Кордиерит Mg ₂ Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈)	{10 $\bar{1}$ 0}, {0001}	P6/mcc	Ccsm	2V = 90°	+	+	+	Al/Si, 1	∞	43–54
Турмалин (эльбаит- лиддикотит) (Ca,Na)(Al,Li) ₃ · · Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ F	{10 $\bar{1}$ 1}, {02 $\bar{2}$ 1}, {11 $\bar{2}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 0}	R3m	Cm, C1	2V = 30°	+	+	+	Al/Li, 0.33	3	55, 56, наши данные
Эдингтонит BaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ · 4 H ₂ O	{110}, {001}	P $\bar{4}$ 2 ₁ m, P2 ₁ 2 ₁ 2	P1	2V = 54°	+	?	?	Al/Si	—	57, 58
бис(11-Бромундеканол)- пероксид	{100}	P4 ₃ 2 ₁ 2 ₁ P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P1	2V > 0	?	?	?	Молекулы	1	39, 59–61
1,5-Дихлор-2,3-динит- робензол	{100}	P4 ₃ 2 ₁ 2 ₁ P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P1	2V > 0	?	?	?	Молекулы, 0.68	2	39
Двуосные кристаллы										
Адуляр KAlSi ₃ O ₈	{110}, {1 $\bar{1}$ 0}	C2/m	C $\bar{1}$	+	+	+	+	Al/Si	∞	43, 47 62–64
Аспарагин-аспараги- новая кислота	{010}	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P12 ₁ 1	—	?	+	?	Молекулы, 0.13	1	60, 61, 65, 66

Таблица 1 (окончание).

Твердый раствор, химическая формула	Сектор роста ^a	Идеальная простран- ственная группа	Реальные простран- ственные группы	Оптические аномалии ^b	Проявление на диф- ракционной картине ^c			Тип упорядо- чения, макси- мальная степ- ень	Число ис- следован- ных струк- тур ^d	Ссылки
					1	2	3			
Двуосные кристаллы										
Брюстерит (Sr,Ba) ₂ Al ₂ Si ₁₂ O ₃₂ ·10H ₂ O	{011}, {610} {010}	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	+	+	?	?	Al/Si	3	67, 68
Топаз Al ₂ SiO ₄ (OH,F) ₂	{ <i>hkl</i> }, { <i>hk0</i> }	<i>Pbnm</i>	<i>P</i> 1	+	—	?	+	ОН/F	1	69–72
Югаваралит CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ ·4H ₂ O	{011}, {120}	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> <i>c</i> , <i>P</i> 1	+	+	?	?	Al/Si	2	58, 73
Циннамамид-2-фенил- акриламид	{001}, {011}	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> <i>c</i> , <i>P</i> 1	—	+	?	+	Молекулы, 0.73	3	61, 65

Примечание. Наши данные — неопубликованные данные о кристаллических структурах, полученные авторами обзора.

^a Представлены данные только о тех секторах роста, для которых были проведены рентгеновские или спектроскопические исследования.

^b Δn — максимальная сила двулучепреломления (разность главных показателей преломления кристалла), $2V$ — максимальный угол оптических осей; в двуосных кристаллах оптические аномалии (+) предполагаются в следующих случаях: при наличии секториальности в распределении оптических параметров, не свойственной для данного вещества оптической индикатрисы, не связанных с изменением состава колебаний оптических свойств по кристаллу. ^c 1 — искажения идеальной элементарной ячейки, 2 — различия в интенсивностях отражений, эквивалентных относительно элементов симметрии исходного кристалла, 3 — появление запрещенных отражений. Знак «+» означает присутствие данного признака диссимметризации, знак «—» — его отсутствие, а знак «?» — отсутствие данных. ^d Указано количество уточнений кристаллической структуры данного соединения в низкосимметричных пространственных группах; если кристаллическая структура не уточнялась, а выводы относительно реальной симметрии делались на основании качественного анализа дифракционной картины, то в графе стоит прочерк; в случае наличия равновесного фазового перехода количество уточненных структур велико, и в этой графе стоит знак «∞». ^e Ориентационное упорядочение ОН-групп выявлено с помощью ИК-спектроскопии, а ростовая природа упорядочения подтверждена исследованием оптических аномалий.

Ca₃Al₂(SiO₄·(OH)₄)₃.^{87, 120} Еще один пример — ориентационное упорядочение в распределении групп SO₄²⁻, выявленное при исследовании диссимметризации кристалла алюмохромокалиевых квасцов K(Al,Cr)(SO₄)₂·12H₂O.³⁴ Однако этим сведения об ориентационном кинетическом упорядочении фактически и ограничиваются. Поэтому в дальнейшем мы будем обсуждать только позиционное упорядочение.

Начало истории исследований кинетического упорядочения атомов, часто называемого ростовой диссимметризацией кристалла, можно отнести к 1960-м годам — ко времени обнаружения нескольких соединений с упорядоченным распределением примесных атомов по кристаллографическим позициям, эквивалентным позициям в высокосимметричной структуре (ионов Gd³⁺ в синтетическом корунде Al₂O₃,⁸⁴ Fe³⁺ в кальците CaCO₃ (см.⁸⁵) и аметисте — фиолетовой

разновидности кварца^{74, 75}). Причиной упорядочения атомов во всех случаях считали ростовые процессы (в том числе отмечали и неэквивалентность различных позиций относительно фронта роста кристалла), однако точного объяснения механизма возникновения такого явления предложено не было. Идея механизма ростового упорядочения на основе теоретических выводов была высказана Шубниковым.¹²¹ Детальная разработка этого механизма впервые осуществлена Цинобером с соавт.⁷⁹ для кварца и Низамутдиновым с соавт. для селената цинка⁸¹ и натриевого кренкита Na₂Cd(SO₄)₂·2H₂O,⁸⁰ а несколько позже Акизуки с соавт. для адуляра (низкотемпературная разновидность калиевого полевого шпата KAlSi₃O₈),⁶³ а также для других соединений (например, апатита Ca₅(PO₄)₃(OH,F),⁹⁷ гранатов,⁷ апофилита,³⁸ топаза,⁶⁹ аналцима NaAlSi₂O₆·H₂O (см.²³) и т.п.).

Таблица 2. Примеры ростовой диссимметризации кристаллических твердых растворов (данные метода ЭПР).

Вещество, химическая формула	Микропримесь	Сектор роста	Идеальная простран- ственная группа	Реальная простран- ственная группа	<i>I</i> ₁ : <i>I</i> ₂ : <i>I</i> ₃ ...	Оптические аномалии	Ссылки
Кварц, SiO ₂	Al ³⁺ , Fe ³⁺	{0001}, {1120}, {0111}	<i>P3₁21</i>	<i>P3₁21</i> <i>P2</i> <i>P1</i>	1 : 1 : 1 1 : 0.2 : 0.2 1 : 0.2 : 0.1	$2V = 25^\circ$	43, 74–79
ZnSeO ₄ ·6H ₂ O	Cu ²⁺	{102}, {112}, {110}, {001}	<i>P4₁2₁2</i>	<i>P1</i>	2 : 1 : 3 : 2.5	$2V > 0$	80–83
Na ₂ Cd(SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Cu ²⁺ , Gd ³⁺ , V ⁴⁺	{010}	<i>P2₁/c</i>	—	8 : 1	?	80, 82, 83
Корунд Al ₂ O ₃	Gd ³⁺	—	<i>R3c</i>	—	—	?	84
Кальцит CaCO ₃	Fe ³⁺ , Mn ²⁺	—	<i>R3c</i>	—	—	?	85

Примечание. Подобное упорядочение парамагнитных дефектов было также обнаружено в гердерите, фенаките и берилле,⁸⁶ однако ростовая природа упорядочения в этих случаях не изучалась. *I*₁ : *I*₂ : *I*₃ ... — максимальное экспериментально измеренное соотношение интенсивностей линий спектра ЭПР, эквивалентных линиям в исходной структуре кристалла.

Таблица 3. Примеры кристаллов, для которых наличие ростовой диссимметризации предполагается по данным косвенных методов.

Соединение	Формула	Класс симметрии	Ссылки
<i>Изотропные кристаллы</i>			
Гранаты гроссуляр–гидрогроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{4-2x}$	$m\bar{3}m$	87
Ральстонит	$\text{Na}_x\text{Mg}_y\text{Al}_{2-x}(\text{OH},\text{F})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$m\bar{3}m$	88
Титанат стронция	SrTiO_3	$m\bar{3}m$	89
<i>Одноосные кристаллы</i>			
Апатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$	$6/m$	90–98
Еремеевит	$\text{Al}_6(\text{BO}_3)_5(\text{OH})_3$	$6mm$	93, 99–102
Кальцит	CaCO_3	$\bar{3}m$	103
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\bar{3}$	103
Миларит	$\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Be}_4\text{Al}_2\text{Si}_{24}\text{O}_{60} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6/mmm$	90, 92, 104
Осумилит	$(\text{K},\text{Na})_2(\text{Fe},\text{Mg})_4 \cdot (\text{Al},\text{Fe})_3\text{Si}_{24}\text{O}_{60} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$6/mmm$	105, 106
Турмалин	$\text{Na}(\text{Al},\text{Li},\text{Mg},\text{Fe})_3 \cdot \text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3 \cdot (\text{OH},\text{O})_3(\text{OH},\text{F})$	$3m$	90, 93, 107
Шабазит (в том числе гершелит, факолит)	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$\bar{3}m$	90, 108–110
<i>Двуосные кристаллы</i>			
Брукит	TiO_2	mmm	111
Гармотом	$\text{Ba}_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$2/m$	112
Мезолит	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240} \cdot 64\text{H}_2\text{O}$	2	113
Натролит	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$mm2$	113
Пренит	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$mm2$	90, 114
Сколецит	$\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	m	113
Ставролит	$\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{O}_7(\text{OH})(\text{SiO}_4)_4$	$2/m$	115
Стильбит	$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	$2/m$	116, 117
Эпидот	$\text{Ca}_4(\text{Al},\text{Fe})_6\text{O}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{OH}$	$2/m$	118
Эпистильбит	$\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$2/m$	119

Согласно результатам этих работ, явление диссимметризации состоит в следующем. Кристаллографические позиции, в которых статистически размещаются различные атомы и вакансии, являются строго эквивалентными только в объеме кристалла. На поверхности кристалла они могут стать геометрически и энергетически неэквивалентными, что создает условия для их упорядоченного заполнения структурными единицами. Возникшее на поверхности упорядоченное состояние в дальнейшем может перемещаться в объем кристалла. Оно является метастабильным, однако может сохраняться в кристалле длительное время вследствие очень низких скоростей диффузии в твердых телах. В результате происходит искажение структуры кристалла и понижение его симметрии.

Известно,¹²² что рост кристаллов происходит путем присоединения атомов, молекул и других строительных единиц к поверхности кристалла. На молекулярном уровне поверхность кристалла может быть либо атомно-гладкой, либо шероховатой. Присоединение атомов к гладкой поверхности затруднено, и рост кристалла может осуществляться лишь путем тангенциального (т.е. параллельного поверхности грани) движения ростовых ступеней (послойный, или тангенциальный, рост), так как присоединение атомов в торце ступени энергетически гораздо выгоднее, чем к плоской поверхности. В случае шероховатой поверхности атомы

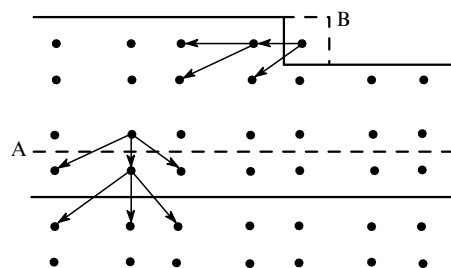


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая неэквивалентность атомов, эквивалентных в объеме кристалла, относительно фронта его роста. А — нормальная селективность, В — тангенциальная селективность. Сплошная и пунктирная линии показывают два последовательных положения фронта роста кристалла; стрелки — геометрическое окружение атома в момент встраивания в кристалл (модифицированная диаграмма из работы⁸⁰).

могут присоединяться к любой ее точке, так что происходит перемещение грани как целого (нормальный рост). Схема возникновения неэквивалентности позиций при нормальном и тангенциальном росте представлена на рис. 1. Видно, что атомы, имеющие одинаковое окружение в объеме кристалла, на его поверхности могут занимать неэквивалентные позиции относительно грани или ступени на грани. В первом случае наблюдается нормальная селективность в захвате компонентов, а во втором — тангенциальная селективность.

Ростовая диссимметризация — интересное явление с точки зрения термодинамики. Наиболее сильно она проявляется при кристаллизации в условиях, близких к равновесным, в частности при низких скоростях роста кристалла. Таким образом, имеет место кажущееся противоречие с положениями неравновесной термодинамики, в соответствии с которыми неравновесные структуры возникают вдали от положения равновесия.^{123–125} В действительности противоречия нет, так как для возникновения неравновесных структур важен не сам факт отклонения от положения равновесия, а нелинейность физических и химических процессов, связанных с таким отклонением. Если нелинейности наиболее сильно проявляются при небольших отклонениях от равновесия (как это и происходит при специфической адсорбции атомов на поверхности растущего кристалла), то вероятность образования неравновесных структур будет увеличиваться при приближении к равновесию.

За историю исследований ростового упорядочения накопилось достаточно много материала, касающегося как непосредственно механизма этого явления, так и его влияния на симметрию и структуру кристаллического твердого раствора.

Целью данного обзора является обобщение и критический анализ имеющейся информации, касающейся всех аспектов ростового упорядочения, а также методов его изучения. Особое внимание уделено кристаллохимической природе ростовой диссимметризации.

II. Методы исследования ростовой диссимметризации кристаллов

1. Кристаллооптика

В соответствии с принципом Неймана понижение симметрии кристалла должно отражаться на симметрии его физических свойств. В частности, это относится к кристаллооптическим характеристикам, описываемым тензором диэлектрической непроницаемости. Диэлектрическая непроницаемость ψ — величина, обратная диэлектрической проницаемости, связанная с показателем преломления¹²⁶

$$\psi = n^{-2}.$$

Указательной поверхностью этого тензора является оптическая индикатриса, форма и ориентация которой должны соответствовать реальной симметрии кристалла. При ростовой диссимметризации наблюдается изменение оптических свойств кристалла, которое выражается в возникновении характерных «оптических аномалий». Например, оптическая индикатриса кубического кристалла может превратиться из сферы в одноосный или двuosный эллипсоид, при этом оптически изотропный кристалл станет двулучепреломляющим. Степень искажения индикатрисы будет характеризоваться разностью максимального и минимального показателей преломления, называемой силой двулучепреломления.

Кристаллооптический метод имеет ряд преимуществ перед другими методами исследования ростового упорядочения. К ним относятся: высокая чувствительность к небольшим искажениям кристаллической структуры, обусловленным упорядоченностью структурных единиц; возможность одновременного наблюдения за изменениями кристаллооптических характеристик на большой площади исследуемого кристалла; высокая экспрессность и доступность — можно быстро просмотреть большое число образцов, и для исследования не потребуется дорогого оборудования. Поэтому кристаллооптика очень полезна на первых этапах исследования кристаллов — при выявлении наличия диссимметризации и при необходимости сравнивать степень проявления этого эффекта в серии образцов, принадлежащих к одному изоморфному ряду. В целом метод не позволяет установить, какими искажениями кристаллической структуры обусловлены наблюдающиеся деформации оптической индикатрисы. Однако в последние годы появилась возможность достаточно точно рассчитывать оптическую индикатрису по структуре кристалла.^{127–134} Сопоставив для серии моделей рассчитанные оптические характеристики с наблюдаемыми, можно судить о природе оптических аномалий и их связи с упорядочением структурных единиц. В частности, подобные расчеты были выполнены для кристаллов гранатовgrossуляр-андрадитового ряда $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$,^{14–16} grossуляр-уваровитового ряда $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2(\text{SiO}_4)_3$ (см.^{15, 16}) и хлората-бромата натрия²⁸ (рис. 2).

2. Электронный парамагнитный резонанс

Впервые кинетическое упорядочение атомов в кристаллах было зафиксировано с помощью метода ЭПР. Этот метод

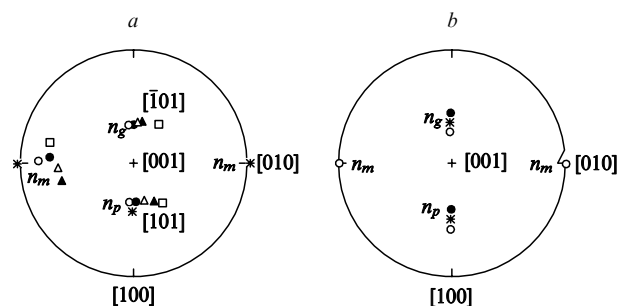


Рис. 2. Расчетные (точки) и экспериментально измеренные (звездочки) ориентации оптической индикатрисы для кристаллов гранатовgrossуляр-уваровитового изоморфного ряда (а) и для кристаллов хлората-бромата натрия²⁸ (б).

n_m , n_p , n_g — главные показатели преломления кристалла; разные точки соответствуют различным образцам; экспериментальные кристаллооптические характеристики и координаты атомов, используемые при расчетах, взяты из работ^{17, 28} для а и б соответственно.

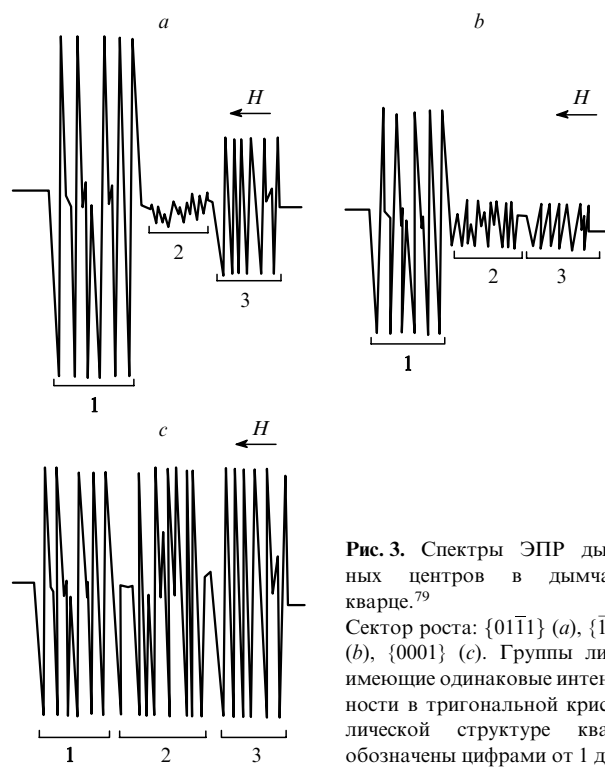


Рис. 3. Спектры ЭПР дырочных центров в дымчатом кварце.⁷⁹

Сектор роста: {0111} (а), {1120} (б), {0001} (с). Группы линий, имеющие одинаковые интенсивности в тригональной кристаллической структуре кварца, обозначены цифрами от 1 до 3.

весьма чувствителен и позволяет надежно определять концентрацию атомов примесей в каждой конкретной позиции данной правильной системы точек. Основные ограничения метода: замещающий ион должен быть парамагнитен (или образовывать парамагнитный центр); концентрация этого иона должна быть невысока (до десятых долей процента); в кристалле не должны присутствовать другие парамагнитные ионы в высоких концентрациях.

Рассмотрим примеры применения этого метода при исследовании явления диссимметризации (см. табл. 2). При замещении атомов кремния атомами алюминия в кристаллической структуре кварца (точечная группа 32) комплекс $[\text{AlO}_4]^{5-}$ может потерять электрон, в результате образуется дырочный центр, который может быть легко зарегистрирован методом ЭПР. Концентрация дырочных центров прямо пропорциональна концентрации алюминия (и соответствующих ионов-компенсаторов), так что по интенсивности линий спектра ЭПР можно судить о доле атомов алюминия в отдельных позициях атомов кремния. При исследовании кристаллов синтетического дымчатого кварца обнаружено, что группы линий в спектрах ЭПР, соответствующие атомам кислорода разных кремнекислородных тетраэдров, могут иметь различные интенсивности⁷⁹ (рис. 3). В секторах роста граней ромбоэдра (симметрия грани 1) все три группы линий имели различную интенсивность, в секторах роста граней призмы (симметрия грани 2) только две группы линий имели одинаковую интенсивность, а в секторах роста граней пинакоида (симметрия грани 3) все три группы линий имели одинаковую интенсивность. Поскольку интенсивность линий спектра ЭПР прямо пропорциональна концентрации дырочных центров, то найденное упорядочение дырочных центров доказывает наличие диссимметризации.

3. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния

Инфракрасную спектроскопию успешно используют для анализа упорядоченности распределения анионов фтора и гидроксильных групп в топазе,^{71, 72} катионов кремния и алюми-

ния в адуляре,⁶³ ориентационного упорядочения групп ОН в гроссуляре¹²⁰ и апофиллите.³⁸ Этим методом обычно нельзя установить заселенности позиций, но на основе его данных с привлечением результатов моделирования можно судить о наличии и степени упорядоченности атомов и их групп в структуре.

К сожалению, чувствительность ИК-спектроскопии невысока. Так, попытки найти упорядочение атомов Al/Fe в гранатах гроссуляр-андрадитового изоморфного ряда с помощью этого метода не увенчались успехом.^{11, 12} Вместе с тем упорядоченность в данном изоморфном ряду была надежно зафиксирована методом рентгеноструктурного анализа (РСА) несколькими авторами.^{6, 16} Отметим, что в одном из образцов, исследованных с помощью РСА в работе⁶, при повторном изучении методом ИК-спектроскопии¹² упорядоченности не выявлено. Однако если в неупорядоченной фазе имеются вкрапления существенно упорядоченной фазы, то методом ИК-спектроскопии они обнаруживаются (причем гораздо меньших размеров, чем размеры вкраплений, обнаруживаемые дифракционными методами).¹³⁵

4. Электронная микроскопия

Метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и другие методы — разновидности электронной микроскопии (TEM, SEM) — позволяют выявить ростовую упорядоченность в кристаллах, если она значительна и приводит к сильным искажениям структуры или вызывает появление сверхструктур. В качестве примеров успешного использования электронной микроскопии можно привести обнаружение упорядочения Al/Si в кордиерите¹³⁵ и прените $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,¹¹⁴ упорядочение Ca/Mg в кальците CaCO_3 и доломите $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.¹⁰³

5. Дифракционные методы

Для анализа природы кинетического упорядочения атомов в кристаллах наиболее эффективны методы рентгенографического, электронографического или нейтронографического структурного анализа монокристаллов (см. табл. 1), которые дают детальную информацию о заселенностях кристаллографических позиций и межатомных расстояниях. В ряде случаев можно судить об изменении упорядоченности и по порошковым рентгенограммам, на которых проявляются сдвиги, расщепления и уширения рефлексов, дополнительные сверхструктурные отражения. В частности, изменения порошковых дифрактограмм в результате диссимметризации наблюдались у кордиерита $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$,^{45, 46} эдингтонита $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.⁵⁷

Поскольку степень ростового упорядочения атомов, как правило, невелика, а уточняемая низкосимметричная структура близка к идеальной высокосимметричной, то при проведении рутинного эксперимента возникают сложности в выявлении понижения симметрии. Для получения достоверных данных о наличии и природе диссимметризации необходимо: провести точное измерение интенсивности дифракционных отражений; выполнить детальный анализ дифракционной картины; провести уточнение исследуемой кристаллической структуры в высокосимметричной пространственной группе и ряде ее подгрупп, которые выбираются на основе анализа дифракционной картины.

Рекомендации по точному измерению интенсивности рентгеновских дифракционных отражений приведены, например, в работах^{25, 136}. В частности, полезно придавать образцам сферическую форму, а съемку кристалла проводить во всей сфере Эвальда, а не только в ее симметрично-независимой части.

Основные признаки диссимметризации, выявляемые по дифракционной картине, следующие: искажения метрики решетки (обычно незначительные); различия интенсивностей рефлексов, эквивалентных в идеальной пространственной группе симметрии кристалла; появление рефлексов, запрещенных в идеальной пространственной группе симметрии кристалла. Рассмотрим особенности анализа диссимметризации кристалла по дифракционной картине на примере гранатов гроссуляр-андрадитового изоморфного ряда (грандитов) $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ ($\text{X} = \text{Ca}$, $\text{Y} = \text{Al}$, Fe , идеальная пр. гр. $Ia\bar{3}d$). Известно аномальное двулучепреломление этих кристаллов.^{7, 13, 90} Идея возникновения оптических аномалий в гранатах вследствие упорядочения атомов впервые высказана в работе¹³⁷. Однако несмотря на ряд попыток обнаружить это упорядочение методом РСА, предпринимавшихся в последние 25–30 лет,^{6, 8–10, 14–17, 138, 139} вопрос о наличии и природе упорядочения в гранатах до последнего времени оставался дискуссионным.

Проиллюстрируем этот подход на примере исследования трех образцов природных грандитов (сектор роста грани ромбоодокаэдра $\{110\}$). Характеристики исследованных грандитов и результаты уточнения их структуры методом РСА представлены в табл. 4, 5 (подробности см. в работе¹⁶).

Значимые нарушения кубической симметрии имеют место для двух из трех образцов. Они проявляются в отклонении одного угла (β) от 90° (см. табл. 4) и свидетельствуют, что реальная симметрия кристаллов не выше ромбической.

Для сравнения интенсивностей рефлексов, эквивалентных в идеальном кубическом дифракционном классе $m\bar{3}m$, все рефлексы были разбиты на группы, связанные элементами симметрии этого класса. Если разность интенсивностей между самым сильным и самым слабым рефлексом ($I_{\max} - I_{\min}$) в группе превышала некоторое пороговое значение (в нашем примере удвоенную разность между интенсивностями фриделевских эквивалентов $2(I_{hkl} - I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}})_{\max}$), то считали, что данный элемент симметрии нарушен.

По каждому из критериев определяли долю групп рефлексов P , нарушающих конкретный элемент симметрии кубического кристалла (рис. 4). Видно, что для кристалла Bazh1 все элементы симметрии кубической точечной группы нарушены незначительно и в равной степени. Эти нарушения могут быть рассмотрены как некий фоновый уровень, связанный с многократным рассеянием, нарушениями сферичности образца и т.д. Нарушения элементов симметрии для двух остальных кристаллов гораздо более значимы. При этом важно отметить, что разные элементы симметрии

Таблица 4. Характеристики двупреломляющих грандитов (образцы Bazh1, Bazh2, Mali), исследованных методом РСА монокристаллов.

Характеристика	Bazh1	Bazh2	Mali
Fe / (Fe + Al)	0.078	0.58	0.23
Цвет	Светло-розовый	Коричневый	Красновато-коричневый
Δn (см. ⁻¹)	0.0002(1)	0.0089(1)	0.0066(1)
Уточненные параметры триклинной элементарной ячейки			
$a_{\text{тр}}$, Å	11.856(4)	11.984(2)	11.892(2)
$b_{\text{тр}}$, Å	11.853(4)	11.979(2)	11.889(2)
$c_{\text{тр}}$, Å	11.857(4)	11.980(2)	11.892(2)
α , град	90.00(0)	90.00(2)	90.00(2)
β , град	90.00(3)	90.29(2)	90.12(2)
γ , град	90.00(0)	89.99(2)	90.03(2)
$\langle a \rangle$, Å	11.855	11.981	11.891

^a Двулучепреломление.

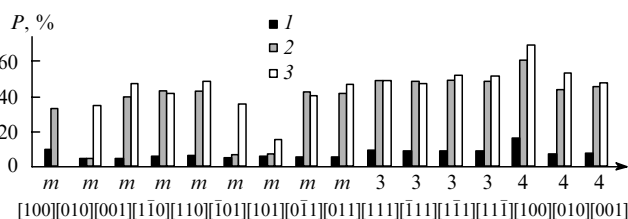
Таблица 5. Параметры рентгеноструктурного эксперимента по уточнению кристаллической структуры двулучепреломляющих гранатов.

Параметр	Bazh1	Bazh2	Mali
Радиус сферического образца, мм	0.100	0.135	0.150
$\rho_{\text{эксп}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	3.597(4)	3.703(2)	3.698(4)
Дифрактометр	Nicolet P3/R3	Nicolet P3/R3	Syntex P2 ₁
$\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)_{\text{max}}$	0.807	0.807	0.994
$\mu, \text{см}^{-1}$	27.91	42.54	33.94
Число измеренных отражений ($I > 2\sigma_I$)	8065	10 619	9238
Число независимых отражений ($F > 4\sigma_F$)			
пр. гр. $Ia\bar{3}d$	314	325	482
пр. гр. $Fddd$	1853	1904	2193
пр. гр. $\bar{I}$	—	7002	6773
$R, \%$			
пр. гр. $Ia\bar{3}d$	2.81	2.64	4.49
пр. гр. $Fddd$	4.36	2.74	3.44
пр. гр. $\bar{I}$	—	3.70	3.26
$R_w, \%$ (см. ^a)			
пр. гр. $Ia\bar{3}d$	4.97	4.94	6.02
пр. гр. $Fddd$	5.16	4.63	3.82
пр. гр. $\bar{I}$	—	5.07	3.80

^a Весовая схема: $w = 1 / [\sigma_F^2 + kF_{\text{набл}}^2]$, $k = 0.0010 - 0.0068$.

нарушены в различной степени. Так, плоскости симметрии (010), (101) и (101) нарушены значительно слабее, чем оси симметрии. Особенно четко это проявляется для кристалла Bazh2, для которого степень нарушения этих плоскостей весьма незначительна и сопоставима со степенью нарушения элементов симметрии кристалла Bazh1 (при значительном нарушении остальных элементов симметрии). Это дает основание полагать, что кристалл Bazh2 является по симметрии ромбическим. В кристалле Mali степень нарушения таких плоскостей симметрии более существенна, что указывает на снижение симметрии до триклинной.

Анализ систематических погасаний выявил 12, 391 и 196 отражений, запрещенных в идеальной пространственной группе $Ia\bar{3}d$, для образцов Bazh1, Bazh2 и Mali соответственно (табл. 6). При этом было доказано, что в образцах Bazh2 и Mali большая часть запрещенных отражений связана с диссимметризацией структуры, а не с эффектом многократного рассеяния.^{16, 140} В образце Bazh1 все 12 запрещенных отражений оказались связаны с явлением многократного рассеяния, т.е. кубическая симметрия этого образца осталась не нарушенной.

**Рис. 4.** Доля групп отражений, нарушающих элементы симметрии точечной группы $m\bar{3}m$ кристаллов гранитов согласно критерию $4\sigma_I$.¹⁵

1 — Bazh1, 2 — Bazh2, 3 — Mali.

Таблица 6. Число отражений, запрещенных в пространственной группе $Ia\bar{3}d$ в кристаллах гранитов.

Тип отражений	Закон погасания в пр. гр. $Ia\bar{3}d$	Bazh2			Mali
		всего	проверено при ψ -сканировании	подтверждено при ψ -сканировании (доля, %)	
hkl	$h + k + l = 2n$	0	—	—	0
$0kl$	$k = 2n, l = 2n$	105	22	19 (86%) ^a	36
$h0l$	$h = 2n, l = 2n$	5	5	0	7
$hk0$	$h = 2n, k = 2n$	107	11	9 (82%) ^a	49
hhl	$2h + l = 2n$	81	22	13 (59%) ^a	41
hkh	$2h + k = 2n$	12	12	0	28
hkk	$2k + h = 2n$	81	16	10 (63%) ^a	35
Итого		391 (4%) ^b	88	51	196 (2%) ^b

^a Доля от числа проверенных отражений. ^b Доля от общего числа.

Подтвердить заключение о диссимметризации кристаллов, сделанное на основании анализа дифракционной картины, можно путем уточнения кристаллической структуры в рамках серии возможных пространственных групп, включая исходную идеальную. В результате такой достаточно трудоемкой работы можно не только надежно определить симметрию кристалла, но и выявить природу диссимметризации на основе данных о заселенностях кристаллографических позиций и соответствующих межатомных расстояниях.

Уточнение кристаллической структуры проводилось стандартно — на основе оптимизации структурной модели методом наименьших квадратов (МНК) и анализа разностных синтезов Фурье. Особое внимание должно уделяться уточнению заселенностей позиций, так как здесь возможны существенные ошибки, связанные с корреляцией заселенностей с другими (прежде всего тепловыми) параметрами. Для нивелирования влияния этих корреляций можно использовать следующие приемы:²⁵ ввести ограничения на средний химический состав кристалла; оптимизировать серию моделей с фиксированными заселенностями, заданными с некоторым шагом; уточнять заселенности по массиву рефлексов с малыми значениями угла дифракции 2θ , влияние неопределенностей температурных факторов на который незначительно. Кроме того, на начальном этапе полезно поместить в позицию, для которой предполагается упорядочение, только один из основных элементов и уточнить его заселенность, не накладывая ограничений на ее величину.

Получение точных и достоверных заселенностей позиций в кристаллах твердых растворов — нетривиальная задача, которую не всегда удастся корректно решить (см. также обсуждение этой проблемы в работах^{141–144} на примере определения заселенностей позиций M1 и M2 магнетом и железом при уточнении кристаллической структуры оливинов $(\text{Mg,Fe})_2(\text{SiO}_4)$). Обобщение экспериментальных данных по ряду неорганических соединений показало,²⁵ что изменение заселенности позиции может быть зафиксировано рентгеноструктурным методом, если $\Delta e / \sum e > 0.004$, где Δe — изменение числа электронов при изменении заселенности позиции с учетом ее кратности, а $\sum e$ — общее число электронов в элементарной ячейке.

Для рассматриваемого нами примера показано, что понижение симметрии образцов Bazh2 и Mali связано с упорядочением катионов железа и алюминия в октаэдрических позициях Y, сопровождающееся изменением соответствующих средних длин связей катион — кислород $\langle Y-O \rangle$ (табл. 7). В кубической структуре гранатов (пр. гр. $Ia\bar{3}d$)

Таблица 7. Средние длины связей и заселенности октаэдрических позиций YO_6 в структурах некубических грандитов.

Октаэдри- ческая позиция	Образец Bazh2		Образец Mali	
	$\langle Y-O \rangle$, Å	x_{Fe}	$\langle Y-O \rangle$, Å	x_{Fe}
<i>Пространственная группа Fddd</i>				
Y1	2.003(2)	0.861(5)	1.956(5)	0.344(6)
Y2	1.962(2)	0.308(5)	1.935(5)	0.052(6)
Y1–Y2	0.041	0.557	0.021	0.292
<i>Пространственная группа $\bar{1}$</i>				
Y11	2.004(3)	0.830(5)	1.964(5)	0.471(5)
Y12	2.002(3)	0.830(5)	1.946(5)	0.241(5)
Y13	2.003(3)	0.868(5)	1.951(5)	0.258(5)
Y14	2.004(3)	0.878(5)	1.961(5)	0.340(5)
(Y1i) _{av}	2.003	0.852	1.956	0.328
(Y1i–Y1j) _{max}	0.002	0.048	0.018	0.230
Y5	1.962(3)	0.277(5)	1.934(5)	0.073(5)
Y6	1.959(3)	0.279(5)	1.938(5)	0.126(5)
Y7	1.960(3)	0.308(5)	1.935(5)	0.032(5)
Y8	1.962(3)	0.320(5)	1.933(5)	0.00(1)
(Y2i) _{av}	1.961	0.296	1.935	0.058
(Y2i–Y2j) _{max}	0.003	0.043	0.005	0.126

Таблица 8. Параметры симметрии кристаллов грандитов.

Параметр	Bazh1	Bazh2	Mali
Сингония			
ориентация оптической индикатрисы	Не выше ромбической	Не выше ромбической	Не выше ромбической
элементарная ячейка	Кубическая	То же	То же
Дифракционный класс ^a	Кубический $m\bar{3}m$	Ромбический mmm	Трикли- нный $\bar{1}$
Пространственная группа			
по законам погасаний	$Ia\bar{3}d$	$Fddd$	$\bar{1}$ или $\bar{1}$
по уточнению структуры	$Ia\bar{3}d$	$Fddd$	$\bar{1}$

^a Анализ интенсивности отражений, эквивалентных в дифракцион-
ном классе $m\bar{3}m$.

имеется одна независимая Y-позиция, в ромбической струк-
туре (пр. гр. $Fddd$) таких позиций две, а в триклинной (пр. гр.
 $\bar{1}$) — восемь.

В целом результаты анализа дифракционной картины
хорошо согласуются с результатами уточнения кристалличе-
ских структур и показывают (табл. 8), что образец Bazh1 в
соответствии с рентгеновскими данными характеризуется
кубической симметрией (пр. гр. $Ia\bar{3}d$). Небольшие искажения
кубической симметрии, на которые указывают результаты
кристаллооптических исследований, находятся за пределами
чувствительности рентгеноструктурного метода. Симметрия
кристалла Bazh2 ромбическая (пр. гр. $Fddd$), а образца Mali —
триклинная (псевдоромбическая, пр. гр. $\bar{1}$ или $\bar{1}$).

III. Симметричный аспект диссимметризации и структурная неоднородность кристаллов

Согласно принципу Кюри,¹²⁶ симметрия кристалла при дис-
симметризации должна определяться симметрией растущей
границы (нормальная селективность в захвате компонентов) и
(или) симметрией ступени на грани (тангенциальная селек-

тивность в захвате компонентов). Пересечение точечной
группы симметрии кристалла и точечной группы симметрии
потока вещества по нормали к грани (симметрия конуса —
предельный класс симметрии ∞mm) или точечной группы
симметрии (плоского) планарного потока вещества к ступени
на грани (вид симметрии m) дает 10 точечных групп, возмож-
ных при нормальной селективности в распределении компо-
нентов (росте гранью), 1, 2, 3, 4, 6, m , $2mm$, $3m$, $4mm$ и $6mm$, и
две точечные группы 1 и m в случае роста ступенью на
грани.¹²¹

Такой простой (и поэтому очень удобный) подход к
описанию симметрии кристаллов применяли для описания
диссимметризации во многих минералах — анализом
 $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$,²³ грассуляре $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$,⁸⁷ шаба-
зите $Ca_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 13 H_2O$,¹⁰⁸ хлорате–бромате натрия²⁶ и
других. Например, было установлено,⁶⁹ что в результате
диссимметризации кристаллов топаза (класс симметрии
 mmm) секторы роста граней пинакоида $\{010\}$ остаются ром-
бическими (плоская группа симметрии этих граней $2mm$),
секторы роста граней ромбических призм $\{hkl\}$ становятся
моноклиновыми (группа симметрии граней m), а секторы
роста граней ромбических бипирамид $\{hkl\}$ становятся три-
клиновыми (группа симметрии граней 1). Здесь и далее при
обозначении символов простых форм,[†] секторов роста и
граней индексы h , k и l характеризуют наклоны граней к
осям координат X , Y , Z и принимают небольшие целочис-
ленные значения.

Следует отметить, что предсказанное понижение симмет-
рии реализуется не всегда, так как рассматриваемый подход
не учитывает собственную симметрию позиций, в которых
происходит упорядочение атомов, и ростового упорядочения
может просто не возникнуть (но если оно возникает, то
подчиняется приведенной выше схеме). Так, в случае нор-
мальной селективности на грани куба $\{100\}$ кристаллов
квасцов (класс симметрии $m\bar{3}$) симметрия сектора роста
этой грани должна стать ромбической $2mm$, в действитель-
ности же этот сектор роста остается кубическим (см. ниже).

Эффект диссимметризации кристалла может быть строго
описан с использованием групп цветной симметрии
Виттке–Гарридо. Впервые этот подход был использован
Винокуровым с соавт.^{80, 82, 83, 86, 146} для описания диссим-
метризации селената цинка и натриевого кренкита
 $Na_2Cd(SO_4)_3 \cdot 2 H_2O$. Рассмотрение групповых свойств осуще-
ствляется на уровне точечной группы с учетом собственной
симметрии позиций. В результате удается получить симмет-
рию кристалла после диссимметризации и информацию о
том, какие позиции имеют (точнее, могут иметь) различные
заселенности изоморфными атомами.

Такой подход проиллюстрирован на примере анализа
симметрии смешанных кристаллов квасцов
 $A^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ($A = K, NH_4, Rb, \dots$; $M = Al, Fe,$
 $Cr, \dots$) (табл. 9). Квасцы принадлежат к кубической сингонии,
точечная группа симметрии $m\bar{3}$, и для них характерны опти-
ческие аномалии, связанные с кинетическим упорядочением
атомов. Рассмотрим упорядочение изоморфных атомов в
позиции A^+ или M^{3+} (частные позиции 4(b) и 4(a) соответст-
венно). Видно, что наблюдаемая симметрия оптической
индикатрисы квасцов не противоречит понижению симмет-
рии, вызываемому ростовым упорядочением катионов A^+
или M^{3+} . Кроме того, можно заметить, что в большинстве
случаев теоретико-групповой анализ дает ту же оптическую
симметрию, что и симметрия растущей грани или ступени на
ней. Так, рост гранью октаэдра (в классе $m\bar{3}$ плоская группа

[†] Напомним, что простыми формами называют совокупности гра-
ней, связанных операциями симметрии точечной группы,¹⁴⁵ а сектор
(пирамида) роста грани представляет собой область кристалла,
сформированную путем нарастания данной грани кристалла.

Таблица 9. Соотношение заселенностей систем трансляционно-эквивалентных позиций (x_i , $i = 1, 2, \dots, 4$) и реальная симметрия разных секторов роста кристаллов квасцов (класс симметрии $m\bar{3}$) по результатам оптических исследований.

Сектор роста	Нормальная селективность			Тангенциальная селективность			Наблюдаемая оптическая индикатриса
	заселенность позиций	симметрия грани	предполагаемая оптическая симметрия	заселенность позиций	симметрия ступеней на грани	предполагаемая оптическая симметрия	
{111}	$x_1 \neq x_2 = x_3 = x_4$	3	Одноосная, параллельна нормали к грани (111)	$x_1 \neq x_2 \neq x_3 \neq x_4$	1	Триклинная	Двуосная, близкая к одноосной
{110}	$x_1 = x_2 \neq x_3 = x_4$	m	Моноклинная	$x_1 = x_2 \neq x_3 = x_4$ (см. ^а)	m	Моноклинная или триклинная	Двуосная
{100}	$x_1 = x_2 = x_3 = x_4$	$2mm$	Кубическая	$x_1 = x_2 \neq x_3 = x_4$	m	Моноклинная	Часто изотропная, иногда двуосная

^а В данном случае результирующая симметрия зависит от ориентации ростовых ступеней — если ступень не перпендикулярна плоскости симметрии, то все заселенности различны, а точечная симметрия $\bar{1}$.

симметрии грани 3) приводит к тригональной симметрии, рост ступенями на грани октаэдра (группа симметрии ступени 1) обеспечивает триклинную симметрию. Однако, как отмечалось выше, возможны и различия. Например, сектор роста грани куба должен иметь ромбическую симметрию $2mm$ в соответствии с плоской группой симметрии этой грани, но при этом групповой анализ для нормальной селективности дает кубическую оптическую симметрию, и реально оптическая индикатриса остается шаром (диссимметризации не происходит).

Итак, симметрия фронта роста (грани кристалла для нормального роста или ступеней на грани в случае тангенциального роста) существенно влияет на симметрию образующегося кристалла. Подавляющее большинство кристаллов образовано набором граней одной или нескольких простых форм, что создает условия для пространственной неоднородности распределения по кристаллу участков с разными симметрией и структурой. Рассмотрим типы возможной пространственной неоднородности, наблюдать которые помогает наличие оптических аномалий.

1. Секториальность

При росте кристалла каждая грань образует собственную пирамиду (сектор) роста, и в идеальном случае кристалл состоит из пирамидок с вершинами в центре кристалла и основаниями, совпадающими с его гранями. Для каждого сектора роста характерны свои симметрия и кристаллическая структура, причем для секторов роста разных простых форм структура может быть принципиально различной, а для разных граней одной простой формы — одинаковой, но с разной ориентацией относительно единой системы координат, что напоминает двойниковую текстуру. Этот тип пространственной неоднородности весьма характерен для явления ростовой диссимметризации и в некотором смысле является визитной карточкой этого явления (см., например, работы 7, 14, 33, 69, 73, 79). В качестве примера на рис. 5 показана различная ориентация оптической индикатрисы в разных секторах роста кристалла еремеевита,¹⁰² а в табл. 10 представлены данные по распределению оптических аномалий в разных секторах роста кристаллов гранатов $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe,Cr})_2(\text{SiO}_4)_3$.

2. Субсекториальность

Оптическая секториальность часто осложняется дополнительной субсекториальной неоднородностью кристаллов.

Термин «субсекториальность» означает, что внутри каждого сектора роста можно выделить некоторые подсекторы, т.е. участки, обладающие различной структурой и физическими свойствами. Субсекториальное изменение упорядоченности атомов — тонкий эффект по сравнению с секториальной неоднородностью, поэтому его проявление было зафиксировано только по изменению кристаллооптических характеристик. Причина субсекториальности состоит в следующем. Ростовые ступени распространяются по граням кристалла от точечных источников ступеней — выходов на поверхность винтовых дислокаций. При этом на плоской грани кристалла формируются ростовые (вицинальные) холмики, форма которых зависит от анизотропии скоростей движения ступеней. Большинство кристаллов, проявляющих диссимметризацию, растут из растворов по дислокационно-спиральному механизму. Так как ориентация ступеней на разных склонах vicinaльного холмика различна, то и упорядочение в областях кристалла, сформированных ступенями разной ориентации, также будет различным (тангенциальная селективность в захвате изоморфных атомов). Соответственно, распределение ростовой упорядоченности по субсекторам, сформиро-

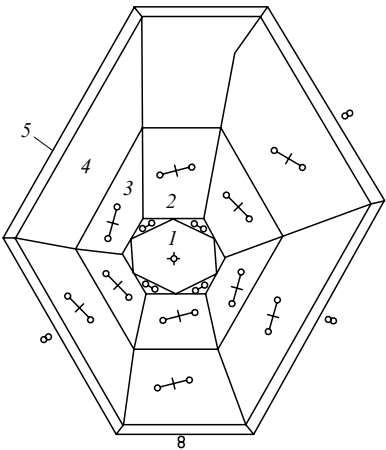


Рис. 5. Оптическая секториальность в пластинке еремеевита $\text{Al}_6(\text{BO}_3)_5(\text{OH})_3$, вырезанной перпендикулярно плоскости (0001).¹⁰² Сектор роста: 1 — пинакOID (угол $2V = 0^\circ$), 2–4 — гексагональная бипирамида (угол $2V = 3^\circ$), 5 — гексагональная призма (угол $2V = 10-18^\circ$).

Таблица 10. Экспериментальные характеристики оптической индикатрисы в различных секторах роста кристаллов гранатов серии $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe,Cr})_2(\text{SiO}_4)_3$ (идеальный класс симметрии $m\bar{3}m$). Данные работ ^{13, 15, 18, 90, 139, 147}.

Сектор роста	Точечная группа симметрии	Наблюдаемая оптическая индикатриса	Теоретическая оптическая индикатриса	Распределение заселенностей октаэдрических позиций
Куб {100}	4mm	Шар	Шар	$x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = x_7 = x_8$
Октаэдр {111}	3mm	Одноосный эллипсоид, Оптическая ось $\parallel$ нормали к грани (111)	Одноосный эллипсоид, Оптическая ось $\parallel$ нормали к грани (111)	$x_1 = x_5 \neq x_2 = x_3 = x_4 = x_6 = x_7 = x_8$
Ромбододекаэдр {110}	2mm	Двуосный эллипсоид, $n_g \parallel [101]$; $n_m \parallel [010]$; $n_p \parallel [101]$ (нормаль к грани)	Двуосный эллипсоид, главные оси параллельны $[010]$, $[101]$ и нормали к грани (101)	$x_1 = x_4 = x_5 = x_6 \neq x_2 = x_3 = x_7 = x_8$
Тетрагонтриоктаэдр {211}	m	Двуосный эллипсоид, $n_p \parallel [211]$ (нормаль к грани); плоскость оптических осей параллельна плоскости симметрии m	Двуосный эллипсоид, одно из главных сечений индикатрисы параллельно плоскости симметрии m	$x_1 = x_5 \neq x_2 = x_8 \neq x_3 = x_7 \neq x_4 = x_6$
Тетрагексаэдр {210}	m	Двуосный эллипсоид, нормаль к грани не соответствует направлению главных осей индикатрисы; плоскость оптических осей параллельна плоскости симметрии m	Двуосный эллипсоид, одно из главных сечений индикатрисы параллельно плоскости симметрии m	$x_1 = x_5 \neq x_2 = x_8 \neq x_3 = x_7 \neq x_4 = x_6$
Гексоктаэдр {321}	1	Двуосный эллипсоид, косая ориентация индикатрисы	Двуосный эллипсоид, косая ориентация индикатрисы	$x_1 \neq x_2 \neq x_3 \neq x_4 \neq x_5 \neq x_6 \neq x_7 \neq x_8$

ванным ступенями разной ориентации, будет отражать форму вицинального холмика.

Так, вицинальные холмики на гранях октаэдра {111} кристаллов квасцов (класс симметрии $m\bar{3}$) обычно имеют форму тригональной пирамиды. Поскольку точечная симметрия грани октаэдра в этом классе 3, то каждый холмик формирует три эквивалентных субсектора. Действительно, в спилах параллельно ростовой грани октаэдра сектор роста {111} часто разбивается на три субсектора (один холмик роста), либо на несколько троек таких субсекторов (несколько холмиков роста) с различной ориентацией оптической индикатрисы. Точка, где сходятся эти субсекторы, обычно соответствует вершине вицинального холмика ³³ (рис. 6). Подобная субсекториальность наблюдается в апатите ⁹⁷ (рис. 7), гранатах гроссуляр-андрадитового ряда, ⁷ анальциме $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ²³ шабазите $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, ¹⁰⁸ эдингтоните $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ⁵⁷ а также в других соединениях. Во всех этих случаях оптическая субсекториальность коррелирует с вицинальным рельефом грани, а симметрия наблюдаемых оптических структур соответствует симметрии грани и вицинальных холмиков на ней.

В спилах, параллельных направлению роста кристалла, можно также наблюдать границы между различными субсекторами, т.е. участками данного сектора роста, образованными разными склонами вицинального холмика. Например, в секторе роста грани октаэдра (111) кристалла квасцов (рис. 8) наблюдаются два дислокационных пучка, которые формировали на поверхности кристалла два вицинальных холмика. Участки кристалла, сформированные различными вицинальными холмиками, имеют разную ориентацию оптической индикатрисы, так что границы этих участков хорошо различимы в скрещенных николях (см. рис. 8).

3. Корреляция между секториальностью и субсекториальностью

В случае ростовой диссимметризации оптическое исследование всегда выявляет четкое секториальное строение кристаллов. Наблюдаемая индикатриса хорошо соответствует случаю нормальной селективности в захвате изоморфных компонентов. Оптическая субсекториальность, отражающая тангенциальную селективность в захвате изоморфных компонентов, проявляется часто, но далеко не всегда. Обычно

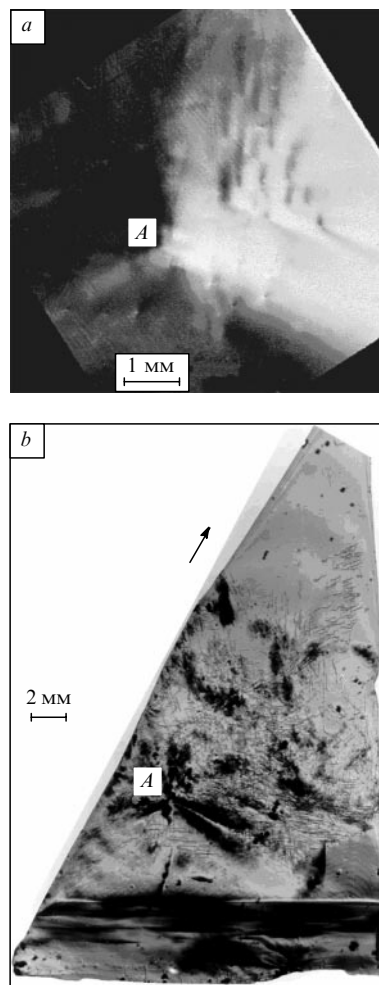


Рис. 6. Субсекториальность в кристалле квасцов $(\text{K}_{0.5}(\text{NH}_4)_{0.5}) \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Спил параллельно ростовой грани (111). ³³ *a* — аномальное двулучепреломление вокруг вершины вицинального холмика (*A*); *b* — рентгеновская топограмма спила, стрелка указывает направление дифракционного вектора *g* рефлекса 220.

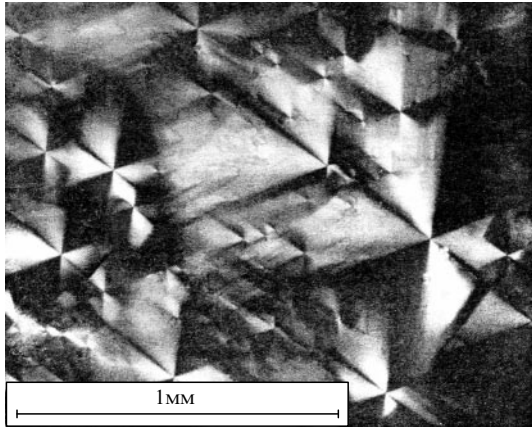


Рис. 7. Оптическая субсекториальность, проявляющаяся в сплавах кристаллов апатита, вырезанных перпендикулярно оси $[0001]$.⁹⁷ Положение вицинальных холмиков, наблюдаемых на поверхности кристалла, коррелирует с оптическими картинками, хотя эта корреляция не вполне однозначна.

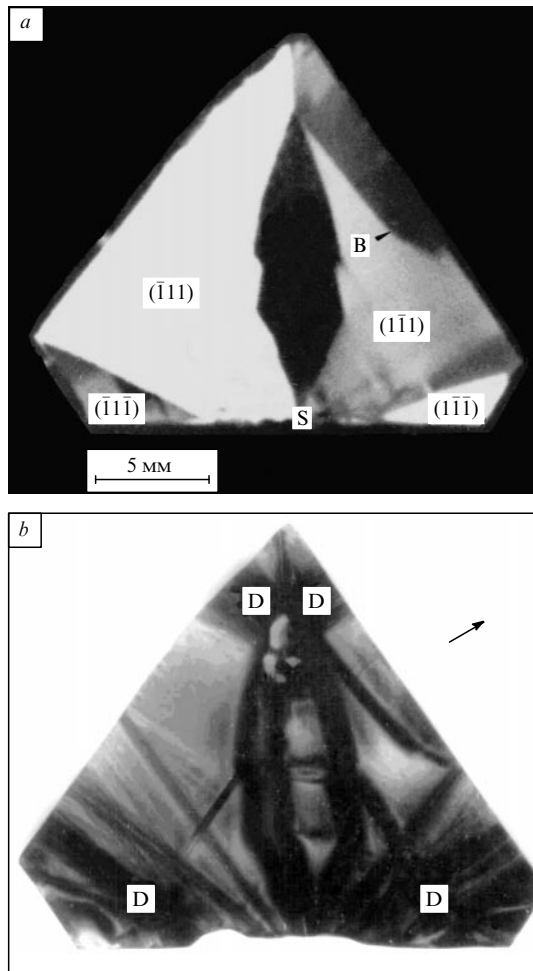


Рис. 8. Субсекториальность в кристалле квасцов $K(Al_{0.5}Cr_{0.5})(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.³³

a — аномальное двулучепреломление в пластине; S — затравочный кристалл; B — субсекториальная граница, разделяющая участки кристалла, сформированные ростовыми ступенями от двух вицинальных холмиков; *b* — рентгеновская топограмма; стрелка указывает направление дифракционного вектора g рефлекса 333; D — пучки дислокаций, возникающие на затравочном кристалле S и жидком включении.

она проявляется слабо (незначительные изменения погасаний и относительно небольшое изменение силы двулучепреломления). И это странно. Такие кристаллы растут из растворов по дислокационно-спиральному механизму, т.е. грани нарастают посредством движения ступеней. Поэтому в большинстве случаев мы должны были бы наблюдать очень четкую субсекториальность в распределении оптических аномалий, чего не самом деле нет. Таким образом, имеет место противоречие — рост осуществляется путем движения ступеней, а распределение оптических аномалий гораздо лучше соответствует нормальному механизму роста кристалла.

Для разрешения данного противоречия предложено несколько гипотез. Одна из них заключается в следующем: если грань создается многими произвольно ориентированными ступенями, то при усреднении мы получим индикатрису, соответствующую симметрии грани, т.е. нормальной селективности. Один из вариантов такой гипотезы сформулирован в работе¹⁴⁸. Однако рост большинства кристаллов происходит на нескольких (1–3) достаточно устойчивых вицинальных холмиках, так что большие участки кристалла могут быть образованы ступенями одной ориентации (см., например, рис. 8), что противоречит рассматриваемому механизму. Другая гипотеза предполагает, что искажения структуры кристалла в случае тангенциальной селективности близки к искажениям, возникшим в результате нормальной селективности, т.е. основные энергетические различия между позициями возникают как следствие неэквивалентности позиций относительно грани кристалла. Дополнительная неэквивалентность, определяемая ступенью, оказывается несущественной. Иными словами, тангенциальная селективность реально имеет место, однако, на первый взгляд, кажется, что упорядочение подчинено нормальной селективности, а вклад тангенциальной селективности выявляется лишь в прецизионных исследованиях. Этот вариант представляется нам вполне вероятным. В соответствии с еще одной гипотезой возможна диффузионная релаксация, переводящая упорядочение, соответствующее тангенциальной селективности, в упорядочение, соответствующее нормальной селективности.

4. Зональность

Часто кристаллы растут при непостоянных условиях — могут изменяться температура, скорость роста, гидродинамический режим, состав среды кристаллизации. Кроме того, в процессе роста может существенно меняться микроморфология растущей грани. Все эти факторы влияют на степень упорядоченности изоморфных атомов и приводят к зональности (часто очень сложной) в распределении оптических характеристик. В данном случае определяющим фактором служит разная интенсивность процесса диссимметризации в разных условиях роста и при разном составе кристалла. Подобная зональность наблюдается во многих соединениях, в частности в смешанных кристаллах квасцов²⁹ и в гранатах гроссуляр-андрадитового изоморфного ряда.¹⁵ Более интересен случай непрерывной зональности (тренда), достоверно зафиксированный в смешанных кристаллах квасцов¹⁴⁹ и не связанный с изменением состава кристалла и условий его роста. В этом случае сила двулучепреломления, а значит и степень упорядоченности атомов, увеличивается от центра кристалла к его краям сначала резко, потом плавно, а затем выходит на плато. Можно предположить, что такая зависимость связана с наследованием относительно низкого начального упорядочения (вызванного процессами регенерации затравочного кристалла) в процессе роста, когда в условиях роста реализуется более высокая степень упорядочения атомов.

IV. Изменения кристаллической структуры при диссимметризации

На основании накопленных к настоящему времени структурных данных (см. табл. 1) можно сказать, что при ростовой диссимметризации топология кристаллической структуры искажается незначительно. Это связано с частичным упорядочением структурных единиц (атомов, ионов, вакансий, молекул) по кристаллографическим позициям. Максимальная степень ростовой упорядоченности η , равная 0.84 (см. ниже), зафиксирована в везувиане $\text{Ca}_{19}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{13} \cdot \text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{10}$.

Степень искажения метрики решетки обычно невелика и закономерно повышается с увеличением порядка в распределении структурных единиц. В качестве примера можно привести линейное увеличение угла моноклинности β в исходно кубических структурах гранатов $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2(\text{SiO}_4)_3$ и хлората-бромата натрия $\text{Na}(\text{ClO}_3, \text{BrO}_3)$ с увеличением разности в заселенностях позиций трехвалентного катиона алюминия и позиций аниона ионом ClO_3^- соответственно (рис. 9).

Упорядочение атомов обычно не сопровождается возникновением сверхструктуры. В качестве исключения из этого правила можно привести появление сверхструктур в кристаллах кальцита и доломита, связанное с упорядочением кальция и магния и обнаруженное с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.¹⁰³ К сожалению, ростовая природа таких сверхструктур пока не доказана.

Результаты исследования серий твердых растворов, принадлежащих к одному структурному типу (гранаты,^{6, 14–17} минералы поллцит-анальцимовой серии $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ (см.^{22–25})), показали, что осо-

бенностью ростовой диссимметризации является возникновение широкого спектра твердых растворов одной изоморфной серии, различающихся по симметрии и заселенностям кристаллографических позиций. Часто возникает ситуация, когда в первом приближении распределение заселенностей относят к нормальной селективности, в то время как более точный анализ указывает на более низкую пространственную группу, соответствующую тангенциальной селективности в распределении атомов (см. выше).

Например, диссимметризация гранатов гроссуляр-андрадитового и гроссуляр-уваровитового изоморфных рядов (сектор роста $\{110\}$, идеальная пр. гр. $Ia\bar{3}d$) в случае нормальной селективности в захвате трехвалентных катионов должна приводить к расщеплению одной октаэдрической позиции катиона в кубической структуре Y на две Y1 и Y2 и, соответственно, к понижению симметрии кристалла до ромбической. В случае тангенциальной селективности каждая из этих двух позиций разбивается еще на четыре (Y1i, Y2i, $i = 1-4$), что должно приводить к триклинной симметрии. Рентгеноструктурное исследование одиннадцати кристаллов гранатов этих изоморфных серий с оптическими аномалиями^{6, 14–17} показало, что симметрия семи кристаллов понижается до триклинной, а остальных четырех — до ромбической. При этом триклинные кристаллы обнаруживают ярко выраженную псевдоромбичность, т.е. восемь позиций октаэдрического катиона разбиваются на две четверки позиций таким образом, что различия в заселенностях внутри каждой четверки существенно меньше, чем соответствующие различия между четверками. Формально эту псевдоромбичность можно описать параметром «степень триклинности»

$$\xi = \frac{\max(|x_{1i} - x_{1j}|, |x_{2i} - x_{2j}|)}{|x_1 - x_2|}, \quad i, j = 1-4,$$

где x_1 и x_2 — заселенности позиций Y1 и Y2 соответственно; x_{1i} и x_{2i} , — заселенности позиций Y1i, Y2i соответственно ($i = 1-4$).

Базируясь на ромбической или псевдоромбической ячейке, можно вычислить степень упорядоченности катионов по двум позициям

$$\eta = \frac{x_1 - x_2}{1 - |1 - x_1 - x_2|}.$$

Сопоставление данных по всем изученным кристаллам показало, что оба изменяются в широких пределах: ξ принимает значения от 0.045 до 0.74, в то время как η варьирует от 0.065 до 0.79.¹⁶

Другой пример — диссимметризация секторов роста $\{100\}$ кристаллов хлората-бромата натрия $\text{Na}(\text{ClO}_3, \text{BrO}_3)$ (идеальная пр. гр. $P2_13$), в которых нормальная селективность приводит к разбиению одной позиции, занимаемой хлором и бромом, на две, что сопровождается понижением симметрии кристалла до моноклинной (пр. гр. $P2_1$). При тангенциальной селективности все четыре позиции оказываются по-разному заселенными, и симметрия понижается до триклинной (пр. гр. $P1$). С помощью РСА тринадцати образцов обнаружено понижение симметрии до моноклинной или триклинной (псевдомоноклинной).^{26–28} Показано также, что степень упорядоченности и степень триклинности, как и в гранатах, существенно меняются от кристалла к кристаллу.

Еще одна особенность ростовой диссимметризации — наличие корреляций между упорядочением атомов по различным структурным позициям, это связано с необходимостью соблюдения локального баланса зарядов. Весьма ярко это проявляется в анальцимах²² и поллцит-анальци-

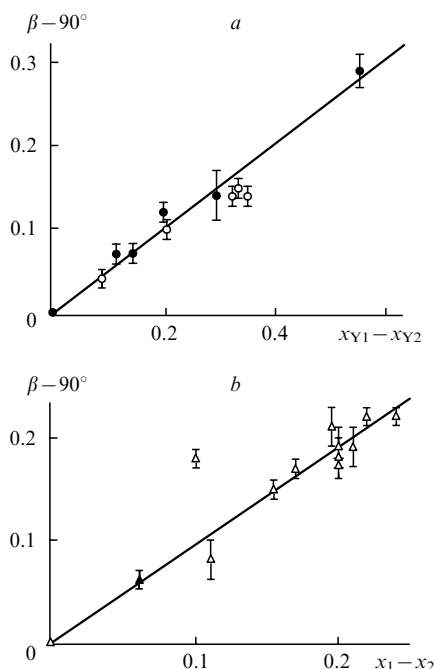


Рис. 9. Зависимости угла моноклинности от различий заселенностей позиций.

a — гранаты гроссуляр-андрадитового (светлые точки — данные работ^{6, 14–16}) и гроссуляр-уваровитового (темные точки — данные работы¹⁷) изоморфных рядов, сектор роста $\{110\}$; *b* — твердые растворы хлората-бромата натрия, сектор роста $\{100\}$; светлые точки — данные работы²⁷, две совпадающие темные точки — данные работы²⁵.

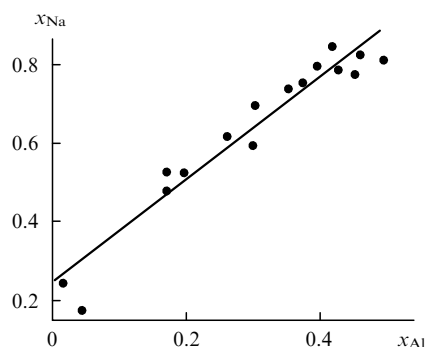


Рис. 10. Зависимость заселенности позиций Na (x_{Na}) от заселенности Al (x_{Al}) в ближайшей тетраэдрической позиции в структурах двучепреломляющих анальцимов.²²

мовых твердых растворах $CsAlSi_2O_6$ (поллуцит) — $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ (анальцит).^{24, 25} В случае анальцитов понижение кубической симметрии (пр. гр. $Ia\bar{3}d$) до тетрагональной (пр. гр. $I4_1/acd$) или ромбической (пр. гр. $Ibca$) обусловлено упорядочением катионов алюминия и кремния в тетраэдрических позициях и катионов натрия и вакансий в октаэдрических позициях. При этом установлена линейная зависимость между долей катионов алюминия в тетраэдрических позициях и долей вакансий в ближайшей позиции натрия (рис. 10). В случае поллуцит-анальцитовых твердых растворов понижение симметрии до ромбической (пр. гр. $I2_12_12_1$) обусловлено не только описанными выше причинами, но и частичной упорядоченностью распределения катионов цезия и молекул воды в каналах Al/Si-каркаса. Соответственно, намечается линейная зависимость между заселенностью тетраэдрических позиций алюминием и содержанием одновалентных катионов ($Cs + Na$) в ближайших позициях.²⁵

В кристаллических структурах природных гранатов $X_3Y_2(SiO_4)_3$ ($X = Ca, Fe(II), Mg, Mn(II)$; $Y = Al, Fe(III)$) упорядочение катионов также может происходить одновременно в позициях X и Y.⁸ Кинетическое упорядочение в уграндитовых гранатах $Ca_3Y_2(SiO_4)_3$ широко известно (см. выше), однако в пиральспитовых гранатах $X_3Al_2(SiO_4)_3$ оно обнаружено не было.^{150–153} Это дает основание предполагать, что упорядочение в позиции X в кристаллах гранатов возникает, вероятно, в дополнение к кинетическому упорядочению в позиции Y. Изовалентные изоморфные замещения в позициях X и Y не приводят к нарушению баланса зарядов, поэтому можно предположить, что причиной корреляции в этом случае является необходимость компенсации локальных структурных напряжений, возникающих из-за различия размеров упорядочивающихся атомов.¹⁷

Диссимметризация кристаллической структуры вследствие кинетического упорядочения, обычно не приводящая к изменению структурного типа, значимо проявляется во взаимосвязанных деформациях различных координационных полиэдров. Так, в кристаллической структуре уграндитовых гранатов упорядоченность распределения катионов Al и Cr/Fe по Y-октаэдрам приводит не только к существенным изменениям длин связей Y—O и O—O (рис. 11), но и к вариациям углов O—Si—O в тетраэдрах SiO_4 , связывающих октаэдры через общие вершины, и, соответственно, к развороту тетраэдров (рис. 12).^{6, 17}

Для описания изменений кристаллической структуры вследствие диссимметризации успешно используют кластерные модели.^{17, 24, 25} Например, в структуре низкосимметричных уграндитовых гранатов $Ca_3Y_2(SiO_4)_3$ ($Y = Al, Cr, Fe$) вычлениют высоко- и низкохромовые/железистые кластеры

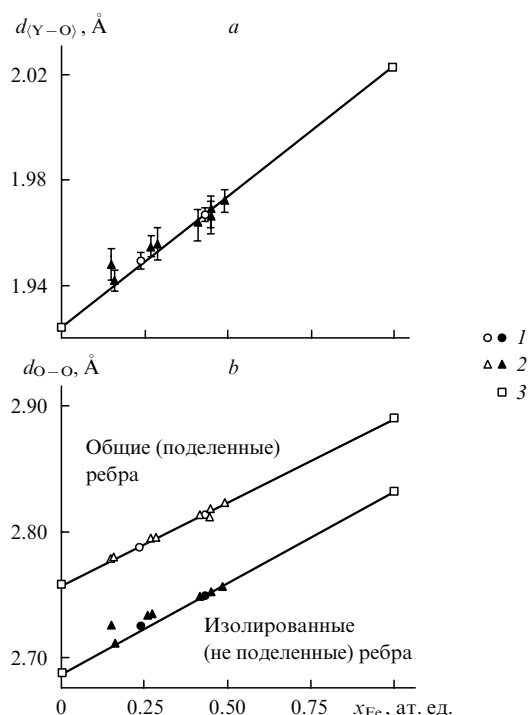


Рис. 11. Изменения размеров октаэдров YO₆ в зависимости от заселенности позиции Y железом в кристалле граната $Ca_3(Al_{0.68}Fe_{0.32})_2 \cdot (SiO_4)_3$ (образец Munam, данные работы 6).

a — длины связей Y—O; b — длины ребер O—O (ребра, поделенные и не поделенные с другими полиэдрами, обозначены соответственно светлыми и темными точками). Уточнение в ромбической пр. гр. $Fddd$ (1) и в триклинной пр. гр. $\bar{1}$ (2), прямые проведены через точки, соответствующие значениям для крайних членов ряда (3).

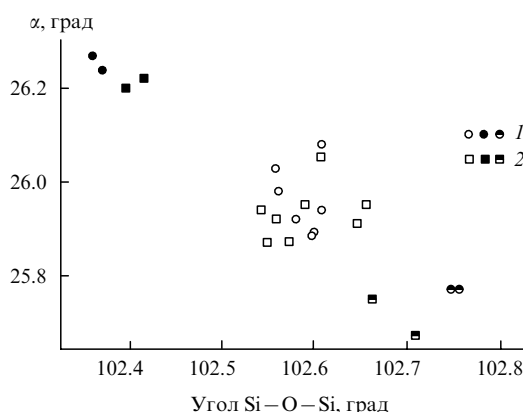


Рис. 12. Углы разворота α тетраэдров SiO_4 в зависимости от угла O—Si—O, опирающегося на ребро O—O, общее с полиэдром CaO_8 для двух образцов (точки 1 и 2) низкосимметричных гранатов $Ca_3(Al,Cr)_2(SiO_4)_3$.¹⁷

Светлые точки соответствуют ребрам тетраэдров, связывающих соседние октаэдры с преобладанием Cr и Al, темные точки соответствуют ребрам тетраэдров, связывающих октаэдры с преобладанием Cr, полутемные точки соответствуют ребрам тетраэдров, связывающих октаэдры с преобладанием Al.

CaY_4O_{24} , связанные между собой Si-тетраэдрами, которые чередуются вдоль оси [010] (псевдокубическая установка, см. табл. 10) (рис. 13).¹⁷ В ромбических гранатах кластеры состоят из октаэдров одного типа, а в триклинных — из октаэдров, принадлежащих одному квартету.

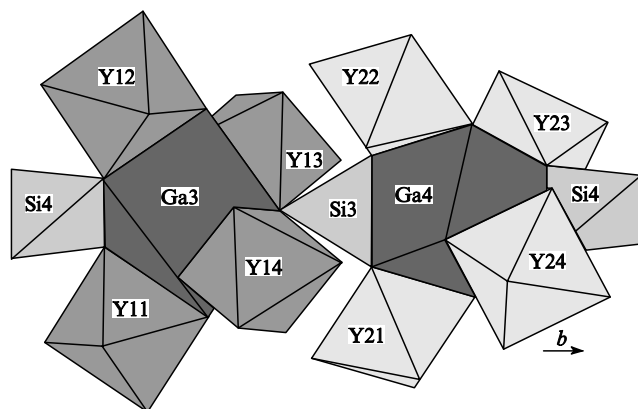


Рис. 13. Высоко- и низкохромовые кластеры $\text{CaY}_4\text{O}_{24}$, чередующиеся вдоль оси [010] (псевдокубическая установка) в структуре низкосимметричных гранатов $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2(\text{SiO}_4)_3$.¹⁷

V. Метастабильность кинетического упорядочения

Упорядоченное состояние, равновесное относительно поверхности кристалла, после перехода в объем кристалла становится метастабильным, и начинается процесс диффузионного выравнивания заселенностей позиций. Как правило, при комнатной температуре скорость этого процесса чрезвычайно мала вследствие очень медленной диффузии в твердых телах. Однако при высокотемпературном отжиге кристаллов ($T > 0.8 T_{\text{пл}}$) диффузионная релаксация в объеме кристалла должна протекать гораздо быстрее, что будет приводить к уменьшению степени диссимметризации. Этот эффект действительно наблюдался для кристаллов ряда соединений: кварца,^{78,79} брукита TiO_2 ,¹¹¹ топаза,⁶⁹ анальцима,¹⁵⁴ ральстонита $\text{Na}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x}(\text{OH,F})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$,⁸⁸ хлората-бромата натрия,^{26,27} гранатов гроссуляр-андрадитового изоморфного ряда,^{6,8,15,155} синтетических гранатов $(\text{Y}_{0.53}\text{Nd}_{0.47})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$,²⁰ квасцов,¹⁵⁶ нитрата свинца-стронция³⁶ и других. Заметим, что понятие «высокотемпературный отжиг» условно. Твердые растворы кристаллов квасцов $(\text{K,NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{пл}} \approx 90^\circ\text{C}$) отжигаются уже при комнатной температуре таким образом, что при длительном хранении аномальное двулучепреломление этих кристаллов самопроизвольно уменьшается. Для аномально-двулучепреломляющих кристаллов граната и хлората-бромата натрия проводили уточнение кристаллической структуры до и после полного снятия оптических аномалий с помощью высокотемпературного отжига.^{8,26,27} Показано, что при отжиге выравниваются заселенности позиций и упорядочение (равно как и аномальное двулучепреломление) исчезает.

Рассмотрим кристалл, в котором имеются два типа атомов, упорядоченно занимающих две позиции в структуре. Обозначим эти позиции подстрочным индексом $i = 1, 2$; мольная доля одного из компонентов в первой позиции равна x_1 , а доля этого же компонента во второй позиции x_2 . В общем случае у каждой позиции типа 1 имеется n_{1-1} ближайших соседей типа 1 и n_{1-2} соседей типа 2. Ограничиваясь переходами атомов только между ближайшими позициями и рассматривая диффузию как процесс случайного блуждания атома, запишем кинетическое уравнение, которое в статистическом смысле характеризует процесс изменения концентрации данного компонента в позиции 1 (результат не изменится, если рассматривать позицию 2),

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= \frac{n_{1-1}P_E x_1 + n_{1-2}P_E x_2}{n_{1-1} + n_{1-2}} - P_E x_1 = \\ &= \frac{n_{1-2}}{n_{1-1} + n_{1-2}} P_E (x_2 - x_1) = n^* P_E (x_2 - x_1). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь t — время, а P_E — вероятность перескока атома в соседнее (вакантное) положение, $n^* = n_{1-2}/(n_{1-1} + n_{1-2})$. Решение этого уравнения

$$\frac{x_2 - x_1}{x_{20} - x_{10}} = \exp(-2n^* P_E t) = \exp\left(-\frac{2n^* D t}{h^2}\right), \quad (2)$$

где разности $(x_2 - x_1)$ и $(x_{20} - x_{10})$ — различия заселенностей позиций в кристалле до и после отжига в течение времени t , h — расстояние между ближайшими позициями i , D — коэффициент самодиффузии атомов, $D = h^2 P_E$ (строго говоря, коэффициент самодиффузии должен быть различен для каждого сорта атомов, поэтому в уравнение (2) входит некоторая усредненная величина). Предположим, что сила двулучепреломления Δn (или некоторая другая подходящая характеристика искажения оптической индикатрисы) прямо пропорциональна различиям концентраций одного сорта атомов в разных позициях. Такое предположение вполне разумно и находит подтверждение при моделировании оптической индикатрисы по кристаллической структуре¹⁵ (рис. 14). Тогда переход кристалла из двулучепреломляющего состояния в изотропное может рассматриваться как квазихимическая реакция. Соответствующую глубину превращения (ξ) можно записать так

$$\xi = \frac{\Delta n}{\Delta n_0} = \exp\left(-\frac{2n^* D t}{h^2}\right) = \exp(-kt). \quad (3)$$

Таким образом, отжиг оптических аномалий должен подчиняться кинетике реакции первого порядка, и сила двулучепреломления будет экспоненциально убывать в зависимости от времени отжига. В выражении для константы скорости k содержится коэффициент самодиффузии атомов, который экспоненциально зависит от температуры

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right). \quad (4)$$

(E_d — энергия активации самодиффузии).

Отсюда следует, что скорость отжига оптических аномалий будет экспоненциально расти с повышением температуры отжига.

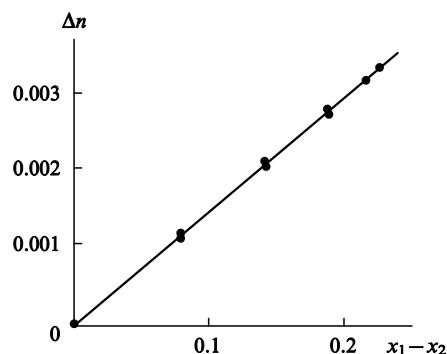


Рис. 14. Зависимость силы аномального двулучепреломления в гранатах гроссуляр-андрадитового изоморфного ряда (расчет в ромбической пр. гр. $Fddd$) от разности заселенностей позиций октаэдрического катиона Y ионами железа (пересчет данных работы¹⁵).

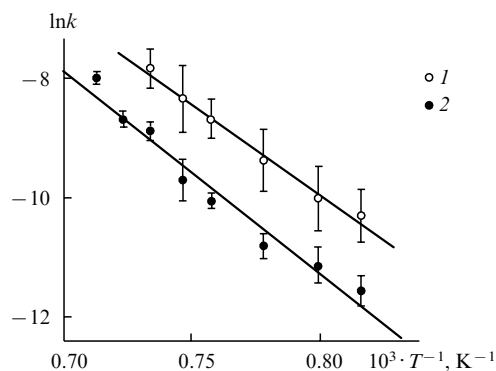


Рис. 15. Температурные зависимости константы скорости уменьшения аномального двулучепреломления в центральной части (1) и кайме (2) кристалла граната $\text{Ca}_3(\text{Al}_{0.5-0.7}\text{Fe}_{0.5-0.3})_2(\text{SiO}_4)_3$.¹⁵

Полученные закономерности хорошо соответствуют экспериментальным данным. Кинетику отжига кристаллов с ростовым упорядочением атомов исследовали на кристаллах кварца,^{78, 79} квасцов двух изоморфных рядов $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$,¹⁵⁶ гранатов гроссуляр-андрадитового ряда $\text{Ca}_3(\text{Al}_{0.9-0.5}\text{Fe}_{0.1-0.5})_2(\text{SiO}_4)_3$ (см.¹⁵) и твердых растворов нитрата свинца – стронция.³⁶

Рассмотрим пример гранатов более подробно. Мы исследовали кинетику уменьшения силы двулучепреломления при отжиге двух кристаллов из месторождений Мали. Оказалось, что константа скорости уменьшения аномального двулучепреломления k различна для разных участков одного кристалла. Так, в кайме одного из кристаллов, характеризующейся большим содержанием воды, титана и дефектов (дислокаций), константа скорости превращения оказалась в 3.3 раза выше, чем в центральной (более совершенной) части кристалла. И это логично, так как самодиффузия происходит с участием вакансий, поэтому ускоряется на более дефектных участках кристалла. Полученные кинетические данные строятся в аррениусовских координатах (рис. 15). Наклоны прямых одинаковы в пределах точности измерения, а все различия сводятся к различию предэкспоненциальных множителей. Такая же закономерность характерна для разных секторов роста кристаллов квасцов. По совокупности данных для двух кристаллов граната (рис. 16) энергия активации перехода из двулучепреломляющего состояния в изо-

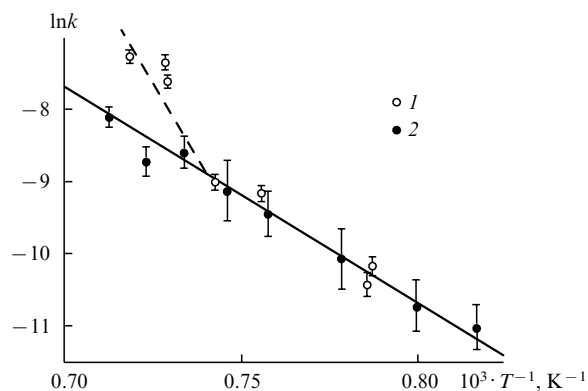


Рис. 16. Температурная зависимость константы скорости уменьшения аномального двулучепреломления для двух кристаллов гранатов (точки 1 и 2).¹⁵

тропное в интервале температур от 950 до 1090°C составляет 249 ± 12 кДж·моль⁻¹. Точки, полученные при температурах выше 1090°C для одного из кристаллов, выпадают из общей зависимости, так что на графике появляется излом, четко фиксируемый в экспериментах по очень резкому увеличению скорости падения двулучепреломления при температурах порядка 1090°C (см. рис. 16). Это может означать смену механизма диффузии, что сильно ускоряет отжиг аномального двулучепреломления. Можно думать, что при относительно низких температурах коэффициент диффузии определяется концентрацией имеющихся вакансий (примесных или связанных с линейными дефектами), а при высоких температурах существенную роль начинают играть тепловые вакансии.^{157, 158} Это предположение объясняет не только изменение энергии активации отжига оптических аномалий в гранатах с увеличением температуры, но также ее постоянство в разных кристаллах, в разных зонах и секторах роста одного кристалла при сильных вариациях предэкспоненциального множителя, зависящего от концентрации вакансий. Аналогичные изменения наблюдаются в квасцах¹⁵⁶ и в твердых растворах нитрата свинца – стронция.³⁶

К сожалению, коэффициенты самодиффузии трехвалентных катионов для гранатов неизвестны. Однако опубликовано много данных по коэффициентам диффузии двухвалентных катионов в пиральспитах^{159–162} (см. также ссылки в последней работе). Энергии активации диффузии двухвалентных катионов лежат в интервале от 155 до 290 кДж·моль⁻¹. Эти значения хорошо согласуются с энергиями активации снижения силы двулучепреломления в гранатах при отжиге, что свидетельствует в пользу диффузионной природы этого процесса.

VI. Кинетическое упорядочение и атомная структура растущей грани

Доказательством ростовой природы упорядочения, приводящего к диссимметризации, можно считать его связь с атомной структурой поверхности растущего кристалла (без учета возможной реконструкции и релаксации поверхности). Рассматривая положение позиций, эквивалентных в объеме кристалла, относительно граней и ростовых ступеней на гранях можно выявить геометрические различия, являющиеся основанием для упорядочения атомов в процессе роста кристаллов. Подобный подход мы уже применяли при анализе симметрии позиций. Однако тогда констатировалась только возможность проявления различий, в то время как прямой анализ структуры поверхности позволяет оценить эти различия более явно. Анализ структуры поверхности проведен для ряда соединений — кварца SiO_2 ,^{75, 79} кордиерита $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$,⁴³ шабазита $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$,¹⁰⁸ топаза $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$,⁶⁹ стильбита $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$,¹¹⁶ адуляра KAlSi_3O_8 ,⁶³ югаваралита $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,⁷³ гранатов $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$,^{7, 14} брюстерита $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (см.⁶⁷) и других. В качестве примера рассмотрим, в соответствии с данными работы⁷⁹, связь упорядочения в кварце со структурой его граней. Проекция кристаллической структуры кварца на плоскости, соответствующие граням разных простых форм кристалла — ромбоэдра, призмы и пинакоида (рис. 17), позволяют выявить геометрические различия в расположении кремнекислородных тетраэдров относительно фронта роста кристалла. Относительно граней ромбоэдра (в пирамидах роста которого концентрации дырочных центров различны для всех трех позиций атомов кислорода) возможны три различных положения кремнекислородных тетраэдров. Относительно граней призмы (из трех позиций атомов кислорода две имеют одинаковую заселенность дырочными центрами) существуют два неэквивалентных положения крем-

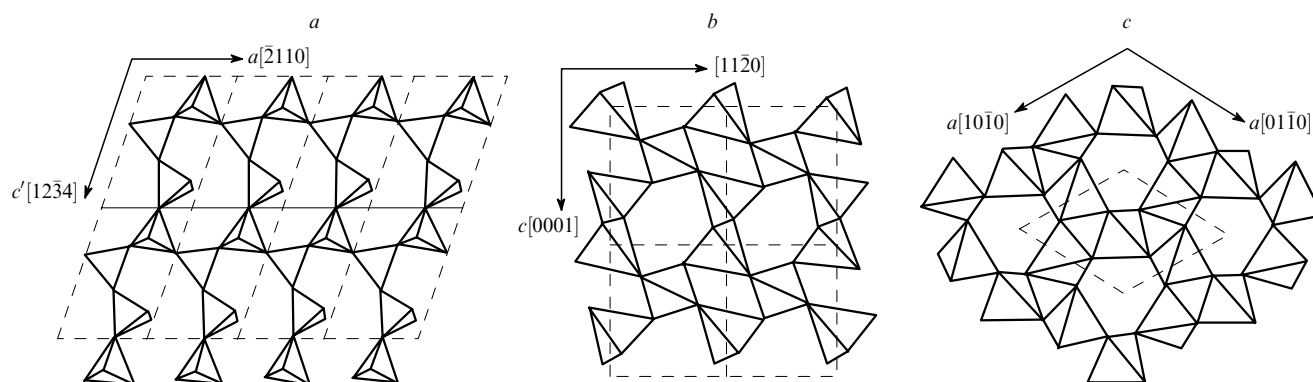


Рис. 17. Проекция структуры α -кварца на плоскости $\{01\bar{1}1\}$ (a), $\{\bar{1}120\}$ (b) и $\{0001\}$ (c).⁷⁹

некислородных тетраэдров, а относительно граней пинакоида (все три позиции атомов кислорода в соответствующей пирамиде роста имеют одинаковые заселенности дырочными центрами) все тетраэдры ориентированы одинаково. Таким образом, соотношение между заселенностями позиций коррелирует с геометрической ориентацией разных кремнекислородных тетраэдров относительно фронта. Итак, становится понятным, каким образом симметрия грани кристалла определяет результирующую симметрию кристалла, порождаемую ростовым упорядочением. Атомная структура грани обеспечивает геометрическую неэквивалентность позиций в соответствии с симметрией грани, приводящую к диссимметризации.

Аналогичное соответствие между атомной структурой грани и распределением заселенностей позиций изоморфными атомами установлено для кристаллов гранатов гроссуляр-андрадитового изоморфного ряда¹⁴ и хлората-бромата натрия.²⁸

VII. Диффузионная релаксация

Упорядочение изоморфных компонентов, возникающее в процессе роста кристалла в ступени или на поверхностном слое, будет стремиться релаксировать к равновесному состоянию непосредственно во время роста путем диффузионного обмена между позициями. Механизм диффузионной релаксации рассмотрен Черновым с соавт.¹²² для описания неравновесного захвата изоморфных примесей. Мы предложили вариант этого механизма в приложении к кинетическому упорядочению атомов в структуре кристалла.

Рассмотрим рост кристалла твердого раствора, в котором замещающие друг друга атомы могут упорядочиваться по нескольким позициям, эквивалентным в объеме кристалла, но неэквивалентным относительно ступени и грани кристалла. В этом случае заполнение каждой позиции изоморфными атомами можно описать с помощью равновесных коэффициентов распределения (см. раздел VIII.1), различных для ступени, грани или объема кристалла вследствие разного геометрического окружения. При встраивании в ступень происходит различное заполнение неэквивалентных позиций изоморфными атомами, соответствующее данному составу раствора и условиям роста кристалла, т.е. возникает распределение атомов, отвечающее случаю тангенциальной селективности. Как только ступень переходит в поверхностный слой, возникшее распределение атомов уже не является равновесным, так как изменилось геометрическое окружение позиций. Поэтому данное состояние стремится перейти (путем диффузионного перераспределения атомов) в равновесное для поверхности состояние, отвечающее нормальной селективности. Такое диффузионное перераспределение

будет происходить до тех пор, пока данный слой не перекроется следующим слоем и не перейдет в объем кристалла. В объеме кристалла все позиции становятся одинаковыми, и диффузионное перераспределение концентраций будет теперь направлено на полное выравнивание заселенности позиций. Однако это может происходить лишь при высоких температурах (при отжиге, см. раздел V).

Рассмотрим поверхностный слой кристалла, возникший в результате продвижения ростовой ступени и являющийся неравновесным по отношению к объему раствора. Скорость обмена атомами между любой позицией поверхностного слоя кристалла и раствором определяется вероятностью отрыва атомов от поверхностного слоя (P_d). При этом концентрация x_i некоторого элемента в позиции i изменяется от значения, определяемого равновесием раствора со ступенью x_{si} , до значения, соответствующего равновесию с гранью x_{fi} . Скорость этого изменения определяется уравнением

$$\frac{dx_i}{dt} = (x_{fi} - x_{si})P_d. \quad (5)$$

Вероятность выхода атома из поверхностного слоя

$$P_d = \frac{D_s}{h^2},$$

где D_s — коэффициент диффузии для перехода атома из поверхностного слоя в среду кристаллизации, h — высота элементарной ступени. Решением этого уравнения с начальным условием $x_i(0) = x_{si}$ будет

$$\frac{x_{fi} - x_i}{x_{fi} - x_{si}} = \exp(-\tau_{ml}P_d). \quad (6)$$

Здесь $\tau_{ml} = h/V$ — время, необходимое для перекрытия поверхностного слоя новым слоем, т.е. время формирования монослоя; V — нормальная скорость роста кристалла. Результирующие заселенности определяются выражением

$$x_i = x_{fi} + (x_{si} - x_{fi}) \exp\left(-\frac{D_s}{vh}\right). \quad (7)$$

Коэффициент диффузии в первом приближении определяется уравнением

$$D_s = vh^2 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right), \quad (8)$$

где $v = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ — частота колебаний атомов, E_s — энергия активации диффузии частиц с поверхности кристалла в среду кристаллизации.

В случае перехода из низкосимметричной в более высокосимметричную фазу левая часть уравнения (6) представляет собой степень завершенности этого перехода (параметр порядка), определяемый экспоненциальным членом в выражении (7))

$$\eta = \exp\left(-\frac{D_s}{vh}\right).$$

Если этот экспоненциальный член близок к единице (скорость диффузии мала по сравнению со скоростью роста кристалла), то $x_i = x_{si}$, и диффузионного перераспределения заселенностей не происходит, в объеме кристалла сохраняется состояние, отвечающее упорядочению в ступени (случай тангенциальной селективности). И наоборот, если экспоненциальный член близок к нулю (скорость диффузии велика по сравнению со скоростью роста кристалла), то $x_i = x_{fi}$. В этом случае диффузионное перераспределение происходит полностью, и в объем переходит новое состояние, соответствующее упорядочению в поверхностном слое (случай нормальной селективности).

К сожалению, данные по величинам E_s отсутствуют, что затрудняет количественную оценку действия данного механизма. Однако примем во внимание, что энергия активации выхода атомов из поверхностного слоя кристалла E_s больше энергии активации растворения кристалла E_{ds} и меньше энергии активации самодиффузии в объеме кристалла E_d . Это связано с тем, что при отрыве атомов из изломов на ступенях (растворение кристалла) необходимо разорвать меньше связей, чем при выходе атома из поверхностного слоя и тем более из объема кристалла. Поскольку E_{ds} и E_d могут быть оценены, то с хорошим приближением можно оценить по крайней мере верхний и нижний пределы величины E_s . Рассмотрим два примера.

При диссимметризации в кристаллах гранатов гроссуляр-андрадитового изоморфного ряда возможно снижение исходной кубической симметрии либо до ромбической пространственной группы $Fddd$ (упорядочение катионов по двум позициям, соответствующее случаю нормальной селективности), либо до триклинной пространственной группы I (упорядочение катионов по восьми позициям, соответствующее случаю тангенциальной селективности). Значения нормальной скорости роста природных кристаллов граната сильно различаются: от сантиметра в десять миллионов лет до нескольких сантиметров в год; подробный анализ этих данных проведен в работе¹⁶³. Для расчетов возьмем максимальную оценку ($10^{-9} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ или 3.1 см в год), которая нам представляется наиболее оправданной. При отрыве катиона из октаэдрической позиции (Al, Fe) поверхностного слоя кристалла граната разрываются три или четыре связи, в зависимости от ориентации октаэдра. Для отрыва атома из излома на ступени нужно разорвать две связи, т.е. в качестве грубого приближения можно считать $E_s \approx 1.75 E_{ds}$. Для гранитов величину E_{ds} экспериментально не измеряли, однако можно попытаться ее оценить, используя данные по энергиям активации роста и растворения для схожих соединений, выращенных в аналогичных условиях (в частности, гидротермальных). Согласно данным Демьянец (личное сообщение) и Кузнецова,¹⁶⁴ значение энергии активации роста E_g ряда оксидов и силикатов (кварц, канкринит $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al-SiO}_4)_6(\text{CO}_3)_2$, содалит $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{Cl})$, Al_2O_3 , ZnO , TeO_2) находится в интервале 33–92 кДж·моль⁻¹ (за исключением корунда, для некоторых простых форм которого эта величина достигает 130 кДж·моль⁻¹). Удельная теплота кристаллизации ΔH обычно не превышает 20 кДж·моль⁻¹, так что

$$E_{ds} = E_g + \Delta H = 53\text{--}112 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

По данным работы¹⁵⁷, энергия активации растворения кристаллов E_{ds} диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, энстатита $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, авгита $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$, форстерита Mg_2SiO_4 , кварца составляет 37–75 кДж·моль⁻¹ (для диопсида в качестве верхнего предела приведено значение 150 кДж·моль⁻¹). Опубликованы данные по энергии активации растворения кристаллов альмандина $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ $E_{ds} = 46\text{--}54 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁶⁵) и по кинетике кристаллизации пиральспитов $(\text{Fe,Mg,Mn,Ca})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ $E_g = 50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁶³). Таким образом, можно оценить верхнее значение энергии активации растворения кристаллов гранитов $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$ как 110 кДж·моль⁻¹, а $E_s = 192 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Наиболее вероятны средние величины $E_{ds} = 60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $E_s = 105 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В экспериментах по отжигу гранитов получено значение энергии активации самодиффузии катионов, составившее 249 кДж·моль⁻¹ (см. раздел V). Для перескока катиона из одной октаэдрической позиции в другую требуется разорвать шесть связей, поэтому можно считать

$$E_s \approx 0.58 E_d = 145 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Эта оценка хорошо согласуется с предыдущей.

Расчет по уравнению (7) показал, что в зависимости от энергии активации отрыва октаэдрического катиона и температуры кристаллизации в объем кристалла переходит либо триклинная, либо ромбическая модификация (рис. 18, а). Для данной величины E_s с изменением температуры кристаллизации происходит переход от одной модификации к другой. Обычные температуры кристаллизации граната составляют 200–700°C, поэтому если энергия активации меньше или равна 100 кДж·моль⁻¹ (что маловероятно), то всегда будет

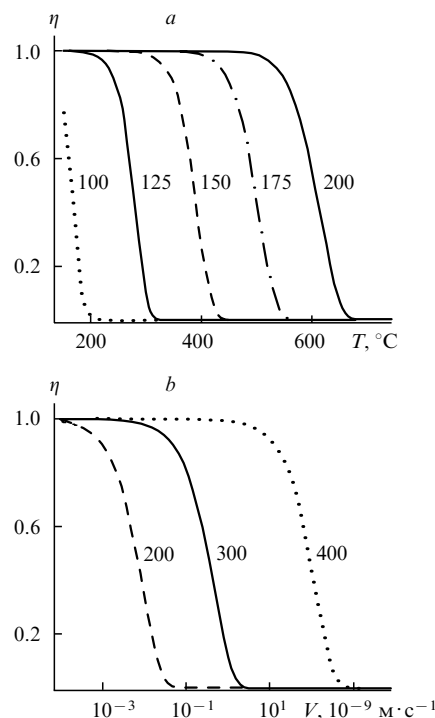


Рис. 18. Изменение степени упорядоченности граната от максимально упорядоченного триклинного (параметр порядка $\eta = 1$) до ромбического ($\eta = 0$) кристалла в зависимости от температуры кристаллизации и энергии активации отрыва атомов (а) и скорости роста (б). Пересчет данных работы¹⁶. а: числа у кривых — значения энергии активации в кДж·моль⁻¹, скорость роста равна $10^{-9} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; б: числа у кривых — температура кристаллизации в °C, энергия активации равна 125 кДж·моль⁻¹.

образовываться ромбическая модификация. Если же $E_s > 230$ кДж·моль⁻¹ (что очень маловероятно), то всегда будет возникать триклинная модификация. При промежуточных значениях E_s (которые, видимо, и являются наиболее реальными) структура (симметрия) кристалла будет зависеть от температуры кристаллизации. Этим и объясняется тот факт, что в природе могут образовываться как ромбические, так и триклинные гранаты. На значение параметра порядка η может также влиять скорость кристаллизации (рис. 18, б), которая в этом случае и является управляющим параметром кинетического фазового перехода.

Диссимметризация кристаллов хлората–бромата натрия в секторе роста куба проявляется в понижении кубической симметрии до моноклинной или триклинной (соответствующей случаю нормальной или тангенциальной селективности в захвате изоморфных анионов). Эти соединения выращивают из низкотемпературных водных растворов. Поэтому скорости роста, равно как и удельная теплота кристаллизации и энергия активации роста кристаллов известны достаточно хорошо.^{166–169} Расчет показал, что энергия активации растворения изменяется в интервале от 35 до 40 кДж·моль⁻¹. Для отрыва аниона NaO_3^- из излома ступени нужно разорвать три или четыре связи, в то время как для отрыва этой же группировки из поверхностного слоя требуется разорвать пять связей. С учетом этого можно считать

$$E_s \approx 1.43 E_{ds} = 50–57 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Расчет с использованием этой величины и типичных значений скоростей роста $(0.1–5) \cdot 10^{-8}$ м·с⁻¹ дает либо моноклинную модификацию, либо структуру, переходную к максимально упорядоченной триклинной модификации, т.е. результат отвечает некоторой пограничной области структур, что соответствует экспериментальным данным.

VIII. Факторы, управляющие кинетическим упорядочением

1. Состав твердого раствора

Рассмотрим зависимость степени кинетического упорядочения атомов от соотношения между компонентами в изоморфных рядах с хорошей смешиваемостью компонентов (совершенный изоморфизм в гранатах, квасцах и т.д.). Предположим, что в твердом растворе с полной изоморфной смешиваемостью компонентов А и В происходит упорядочение катионов по двум неэквивалентным подсистемам позиций, исходно принадлежавшим одной правильной системе точек. Обозначим эти подсистемы подстрочным индексом $i = 1, 2$. Каждую из этих подсистем будем считать самостоятельной, и при росте кристалла каждая система будет характеризоваться собственным коэффициентом распределения K_i относительно раствора (среды кристаллизации). Коэффициент распределения K_i входит в соотношение (см. определение K_i , например, в работе¹⁷⁰)

$$\frac{x_i}{1-x_i} = K_i \frac{y}{1-y}. \quad (9)$$

Здесь x_i — мольная доля одного из компонентов (В) в позиции i в кристалле, а y — мольная доля этого же компонента в солевой части раствора. Для твердых растворов, незначительно отклоняющихся от идеальных, коэффициенты распределения, определенные таким образом, не зависят от соотношения компонентов А и В в кристалле или в растворе. Отношение левых частей уравнения (9) для раз-

ных подсистем i определяет так называемый межпозиционный коэффициент распределения

$$K = \frac{K_2}{K_1} = \frac{1-x_1}{x_1} \frac{x_2}{1-x_2}. \quad (10)$$

Найдем различия в захвате компонента В двумя подсистемами. Для этого выразим заселенности позиций компонентом В через его среднее содержание в кристалле

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2}$$

и разность в заселенностях

$$\delta = \frac{x_1 - x_2}{n_1 + n_2} > 0,$$

где n_i — число позиций в подсистеме,

$$x_1 = x + n_2 \delta, \quad (11)$$

$$x_2 = x - n_1 \delta.$$

Сумма

$$n_1 + n_2 = n$$

называется кратностью рассматриваемой правильной системы точек в исходной высокосимметричной пространственной группе. При таком выборе обозначений $x_1 > x_2$ и $0 < K < 1$. Подставив выражения (11) в соотношение (10), получим квадратное уравнение относительно δ , имеющее два решения. Физический смысл имеет только одно из этих решений

$$x_1 - x_2 = \frac{n_1 + n_2}{2n_1 n_2} \left\{ x(n_2 - n_1) + \frac{Kn_2 + n_1}{1 - K} - \sqrt{\left[x(n_2 - n_1) + \frac{Kn_2 + n_1}{1 - K} \right]^2 - 4x(1-x)n_1 n_2} \right\}. \quad (12)$$

При $n_1 = n_2$ полученная зависимость симметрична относительно $x = 0.5$. Если значение K существенно отклоняется от 1, то данная зависимость представляет собой два практически линейных сегмента, сопрягающихся в точке $x = 0.5$; если коэффициент K близок к 1 (степень упорядочения невелика), то полученное выражение упрощается до

$$x_1 - x_2 \approx \frac{2(1-K)}{1+K} x(1-x), \quad (13)$$

и зависимость разности заселенностей позиций от среднего состава кристалла параболическая. Расхождения при расчетах по точному выражению (12) и приближенному (13) максимальны в середине изоморфного ряда и определяются значением коэффициента распределения: чем ближе K к единице (т.е. чем меньше различие между заселенностями позиций), тем меньше разность. Так, для $K = 0.01$ различия достигают 40%, для $K = 0.1$ они составляют 21%, для $K = 0.2$ — уже 13%, а при $K = 0.4$ расхождения $< 5\%$ и ими можно пренебречь. Если $n_1 \neq n_2$, то при $n_1 > n_2$ и $x_1 - x_2 > 0$ максимум величины $(x_1 - x_2)$ смещается к компоненту В. При этом чем ближе K к единице, тем менее значительно отклонение положения максимума от середины изоморфного ряда.

Уравнения (12) и (13) справедливы только для идеальных твердых растворов, когда $K = \text{const}$. Для неидеальных твердых растворов коэффициент распределения будет зависеть от состава раствора, и это приводит к незначительному смещению максимума разности $x_1 - x_2$.

Для оценки степени упорядоченности удобно использовать зависимости характеристик оптической индикатрисы от состава кристалла. Чтобы получить такие зависимости, не требуются трудоемкие рентгеноструктурные исследования. Разумно предположить, что сила двулучепреломления (или иная подходящая характеристика степени искажения оптической индикатрисы) прямо пропорциональна степени отклонения упорядоченной структуры от неупорядоченной, т.е. в первом приближении

$$\Delta n \sim x_1 - x_2.$$

В таком случае выражения (12) и (13) дают функциональную связь силы аномального двулучепреломления с составом кристалла. Что касается варианта упорядочения по нескольким позициям, то такой простой зависимости наблюдаться не будет, хотя общая тенденция к повышению степени упорядочения к середине изоморфного ряда должна сохраниться.

Нами проведено обобщение собственных и литературных данных по связи между силой аномального двулучепреломления и степенью упорядоченности с изменением состава кристаллов. Использована информация для трех изоморфных рядов квасцов — $(\text{NH}_4, \text{K})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4(\text{Al}, \text{Fe})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,^{29, 32} кристаллов хлората–бромата натрия^{27, 28} и гранатовgrossуляр–андрадитового изоморфного ряда.^{13, 15} Во всех случаях экспериментально действительно наблюдается подобная квази-параболическая зависимость. В качестве примера на рис. 19 приведен график в координатах сила аномального двулучепреломления–состав кристалла для изоморфного ряда квасцов состава $(\text{NH}_4, \text{K})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, на примере кристалла состава $(\text{NH}_4)_{0.47}\text{K}_{0.53}(\text{Al}_{0.885}\text{Cr}_{0.115})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ показано, что сила двулучепреломления аддитивна при изоморфных замещениях в разных позициях.¹⁵⁶

Природные гранаты $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2(\text{SiO}_4)_3$ представляют собой один из наиболее ярких примеров ростовой диссимметризации в кристаллах. Однако зависимость силы двулучепреломления от соотношения алюминия и железа (обобщение данных разных источников) выглядит не как парабола, а как поле точек, ограниченное снизу нулевым двулучепреломлением, а сверху некоторой кривой параболического типа с максимумом в середине изоморфного ряда (рис. 20). Примерно такой же вид имеет и зависимость степени упорядоченности Al/Fe и Al/Cr по двум позициям октаэдрического катиона, полученная из обобщения данных

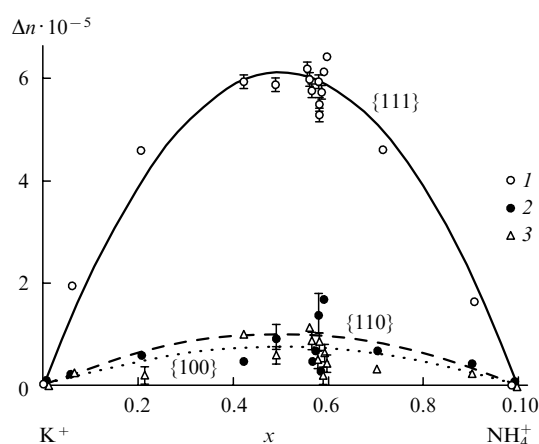


Рис. 19. Зависимости силы аномального двулучепреломления от состава кристаллов квасцов $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в секторах роста октаэдра {111} (1), ромбододекаэдра {110} (2) и куба {100} (3).³²

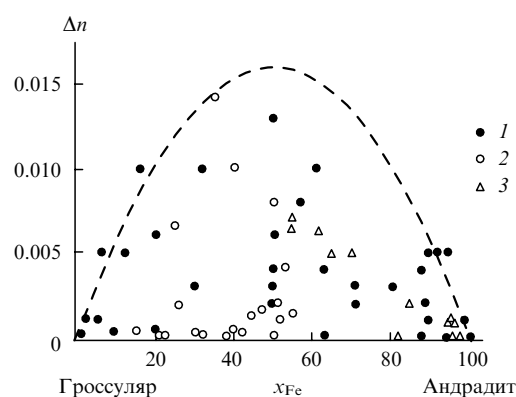


Рис. 20. Зависимость силы двулучепреломления от средней доли железа (x_{Fe}) в октаэдрических позициях в гранатахgrossуляр–андрадитового изоморфного ряда.³² 1 — литературные данные разных авторов, 2 — наши данные; 3 — данные, полученные на одном зональном кристалле. Для сравнения с теоретической зависимостью пунктиром проведена парабола.

по всем имеющимся, к сожалению немногочисленным, уточнениям кристаллической структуры двулучепреломляющих гранатов (рис. 21). Причиной такого сложного поведения является присутствие среди этих образцов кристаллов, образовавшихся при разных условиях роста (прежде всего при разной температуре роста), что существенно влияет на степень проявления оптических аномалий (см. раздел VIII.5). При построении зависимости силы двулучепреломления от состава однозонального кристалла (или разных точек внутри одной зоны кристалла) теоретическая зависимость выполняется гораздо лучше.

В секторах роста граней тетраэдров твердых растворов хлората–бромата натрия упорядочение происходит по двум группам позиций, содержащим одну и три позиции соответственно.²⁷ Согласно выражению (12), в этом случае зависимость от состава кристалла должна быть асимметричной, что и наблюдается в действительности (рис. 22).

В случае микроизоморфизма (небольшие примеси Al^{3+} и Fe^{3+} в кварце, Cu^{2+} — в $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) уравнение (12) существенно упрощается, и степень кинетического упорядочения становится прямо пропорциональной концентрации

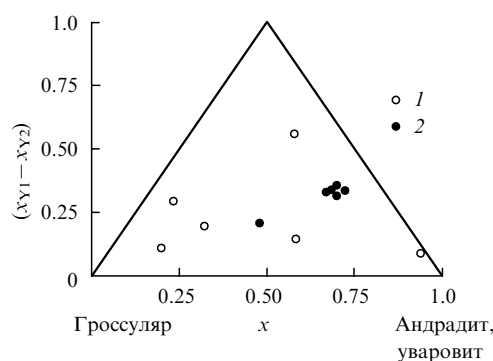


Рис. 21. Зависимость разности заселенностей между двумя позициями октаэдрического катиона (в предположении ромбической пр.гр. $Fddd$) от средней доли железа или хрома (x) в октаэдрических позициях в гранатахgrossуляр–андрадитового (1) иgrossуляр–уваровитового (2) изоморфных рядов. Линии ограничивают область возможных составов (максимальную степень упорядоченности); 1 — данные работ^{6, 9, 14–16}, 2 — данные работы¹⁷.

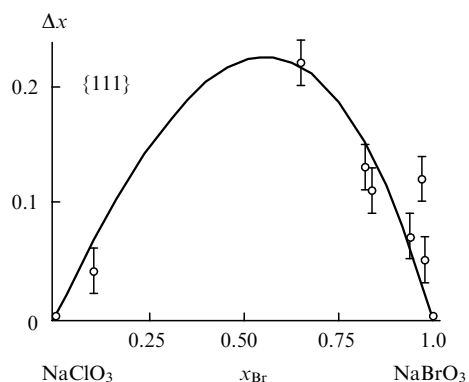


Рис. 22. Зависимость разности заселенностей позиций в секторах роста тетраэдра кристаллов хлората – бромата натрия от среднего содержания брома в этих позициях (пересчет данных работы²⁷). Линия — расчет по формуле (12) для $K = 0.4$.

примесей. К сожалению, экспериментальные данные, подтверждающие или опровергающие этот вывод, нам не известны.

Сравнение характеристик оптических аномалий в десяти изоморфных рядах одного структурного типа (квасцы, табл. 11) показало, что оптический знак жестко связан с позицией, в которой происходит замещение.³² Максимальная сила двулучепреломления при этом сильно варьирует от одного ряда к другому. Корреляций между силой двулучепреломления и разностями радиусов замещающих ионов, а также параметров элементарной ячейки и показателей преломления крайних членов ряда при этом не наблюдается.

На степень упорядоченности атомов и вакансий в данной кристаллографической позиции могут также влиять примеси, входящие в другие структурные позиции кристалла. Данные о таком влиянии достаточно скудны, а его причины не изучены. Примером может служить влияние серии примесей на степень упорядоченности Si и Al в синтетических кордиеритах. В качестве примесей в решетку вводили атомы, занимающие различные структурные позиции: Be, Cs, Ca, Mn, Ti, Li, Cu, B, Sc, V, Cr, Fe.^{45, 46} В кордиеритах $Mg_2Al_2Si(Al_2Si_4O_{18})$ имеет место фазовый переход из гексагональной (пр. гр. $P6/mcc$) в ромбическую (пр. гр. $Cccm$) модификацию. Этот переход может происходить и как обычный термодинамический фазовый переход при определенных P – T -условиях, и как кинетический фазовый переход при других P – T -усло-

виях. Он связан с упорядочением алюминия и кремния по трем группам кремнекислородных тетраэдров.⁴³ Выяснилось, что степень упорядоченности зависит от состава кристалла. В частности, повышение концентраций примесей Be, Al, Sc и B в кристалле приводит к снижению степени упорядоченности и формированию гексагональных кристаллов, а изоструктурные кордиериту кристаллы бериллиевого индиалита $Mg_2(Al, Be)_3Si_6O_{18}$, индиалита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ и берилла $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$ либо вообще не обнаруживают ростовой диссимметризации, либо она проявляется в значительно меньшей степени.^{48, 50–52} Введение примесей Cs, Rb, Li, Cr, напротив, способствует увеличению степени упорядоченности. Однако примесный состав кристаллов кордиерита влияет не только на кинетическое упорядочение Al/Si, но также и на термодинамические параметры равновесного фазового перехода, что сильно усложняет интерпретацию рассматриваемых данных.

В смешанных кристаллах квасцов $K(Al, Cr)(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ замещение значительной части ($\sim 70\%$) обычной воды на дейтерированную приводит к существенному (в несколько раз) снижению силы аномального двулучепреломления. Механизм такого влияния также не изучен.

2. Состав среды кристаллизации

На кинетическое упорядочение атомов влияют и примеси, непосредственно не входящие в кристалл, но присутствующие в среде кристаллизации. Такое влияние можно хорошо проиллюстрировать на примере гранатовgrossуляр-андрадитового изоморфного ряда. Эксперименты по синтезу гранатов гидротермальным методом¹⁷² показали связь между составом среды кристаллизации и силой двулучепреломления. Например, замена источника кальция с $CaCO_3$ на CaO или $Ca(OH)_2$ приводит к снижению двулучепреломления; растворитель, представляющий собой водный раствор Na_2CO_3 , обеспечивает более высокое двулучепреломление, чем раствор Na_2SiO_3 или $Na_2B_4O_7$. По данным работы¹⁵⁵, содержание CO_2 и H_2O в шихте при гидротермальном синтезе гранатов влияет на возникновение оптических аномалий. Например, если рост происходит при температуре $650^\circ C$ и давлении 800 бар, наличие 10% воды в исходной шихте приводит к появлению оптических аномалий, а при содержании воды 5% аномалии не возникают. При этом оптические аномалии могут появиться и в случае роста из шихты, не содержащей CO_2 и H_2O . Механизмы связи аномального двулучепреломления с составом среды пока не изучены.

Таблица 11. Сравнительные характеристики разных изоморфных рядов квасцов и аномального двулучепреломления в секторах роста октаэдра в соответствующих кристаллах.

Изоморфный ряд	Замещение в позиции	Знак Δn	$ \Delta n_{max} , 10^{-7}$	$\delta a, \text{\AA}$	$\delta r, \text{\AA}$	δn
$(NH_4, K)Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	A^+	—	600 ± 30	0.082	0.10	0.0029
$(Rb, K)Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	A^+	—	540	0.085	0.14	0.0001
$(Rb, NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	A^+	?	~ 0	0.003	0.04	0.0028
$(NH_4, K)Cr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	A^+	—	> 70	0.078	0.10	0.0028
$(K, Rb)Cr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	A^+	?	~ 0	0.083	0.14	0.0001
$K(Al, Cr)(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	M^{3+}	+	820 ± 30	0.038	0.09	0.0249
$NH_4(Al, Fe)(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	M^{3+}	+	550 ± 70	0.078	0.02	0.0254
$NH_4(Al, Cr)(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	M^{3+}	+	> 430	0.034	0.09	0.0248
$NH_4(Fe, Cr)(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	M^{3+}	?	~ 0	0.044	0.07	0.0006
$NH_4(Al, Ga)(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	M^{3+}	+	> 130	0.027	0.09	0.0090

Примечание. Приняты следующие обозначения: δa — различия параметров элементарных ячеек крайних членов изоморфного ряда; δr — различия ионных радиусов для замещающих друг друга ионов (использованы ионные радиусы по Шеннону¹⁷¹); δn — различия показателей преломления крайних членов ряда.

3. Температура и давление

Выведем зависимость разности заселенностей позиций ($x_1 - x_2$), а значит и характеристик искажения оптической индикатрисы, от температуры роста кристалла. Для коэффициента распределения характерна экспоненциальная зависимость от температуры аррениусовского типа¹²²

$$K_i = K_i^{\#} \exp\left(-\frac{U_i}{RT}\right), \quad (14)$$

где $K_i^{\#}$ — предэкспоненциальный множитель, U_i включает в себя упругую энергию и энергию смещения при замещении в кристалле, $i = 1, 2$. При подстановке уравнения (14) в уравнение (12) получается достаточно громоздкое выражение, которое мы здесь не приводим. Однако можно показать, что с повышением температуры разность заселенностей позиций уменьшается. Более явная асимптотическая зависимость имеет место, если коэффициент распределения близок к единице, т.е. различия между заселенностями позиций невелики. В этом случае получается обратная зависимость разности заселенностей позиций от температуры³²

$$x_1 - x_2 \approx x(1 - x) \left(\frac{U_1 - U_2}{RT} \right). \quad (15)$$

Итак, в соответствии с расчетами степень упорядоченности должна уменьшаться при повышении температуры роста кристалла. Физический смысл этой зависимости состоит в том, что при повышении температуры энергия тепловых колебаний становится сравнимой с энергетическими различиями между неэквивалентными позициями. Вследствие этого селективность в захвате изоморфных атомов выражена слабо, и упорядочение проявляется в меньшей степени. Помимо указанного эффекта с повышением температуры роста усиливаются процессы диффузионной релаксации и «отжига» упорядоченного распределения атомов непосредственно в процессе роста и в постростовый период (см. разделы V, VII).

Экспериментально ослабление кинетического упорядочения и оптических аномалий с повышением температуры роста обнаружено и исследовано для квасцов^{32, 156} (рис. 23) и кварца.^{77, 79} Кроме того, отсутствие оптических аномалий для относительно высокотемпературных условий роста отмечено для кристаллов гранатов гроссуляр-андрадитового изоморфного ряда^{155, 173} (рис. 24) и для кристаллов кордиерита.⁴³

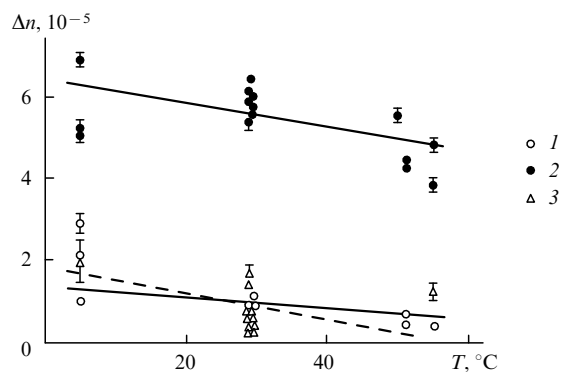


Рис. 23. Зависимости силы аномального двулучепреломления от температуры роста для кристаллов квасцов $(K_{0.51-0.40}(NH_4)_{0.49-0.60}Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$ в трех секторах роста.¹⁵⁵ Измерения проводили в спиле по плоскости (110). Сектор роста: 1 — {100}, 2 — {111}, 3 — {110}.

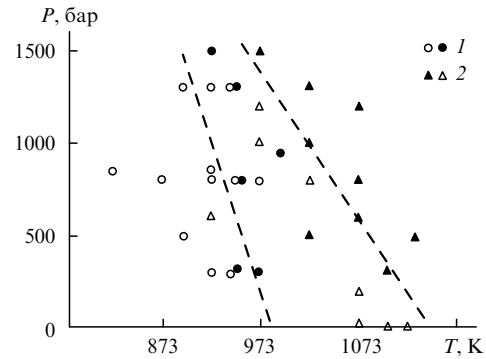


Рис. 24. Поля образования (условно разделены штриховыми линиями) оптически изотропных (темные точки) и анизотропных (светлые точки) кристаллов гранатов гроссуляр-андрадитового изоморфного ряда в зависимости от температуры и давления.¹⁵⁶ 1 — синтетические кристаллы, 2 — природные кристаллы.

Экспериментальные данные о влиянии давления на оптические аномалии практически отсутствуют. Нам известен только один пример — гранаты гроссуляр-андрадитовой серии (см. рис. 24). В этом случае имеется тенденция к усилению оптических аномалий при повышении давления.¹⁵⁵

По-видимому, именно вариациями P – T -условий образования и вызвано отсутствие четкой связи аномального двулучепреломления кристаллов гранитов с их составом по отношению Al/Fe (см. раздел VIII.1 и рис. 20), для которых все экспериментальные точки лежат внутри теоретической параболы.

4. Скорость роста

С увеличением скорости роста кристалла кинетическое упорядочение атомов и возникающие при этом оптические аномалии должны ослабевать. Это связано с тем, что возрастание скорости кристаллизации ведет к ухудшению условий для статистического отбора атомов на поверхности растущей грани. Поскольку встраивание атомов в кристалл в значительной степени подчиняется статистике «проб и ошибок»,¹²² то компоненты не успевают полностью упорядочиться перед захоронением поверхностного слоя в объеме кристалла: т.е. происходит захоронение состояния, неравновесного относительно растущей поверхности кристалла (относительно объема кристалла это состояние, наоборот, может быть гораздо ближе к равновесному). Экспериментально этот эффект был обнаружен на ряде природных минералов,⁴⁷ для которых известны обычные термодинамические фазовые переходы типа порядок–беспорядок (полевые шпаты $KAlSi_3O_8$, омфациит $(Ca, Na)(Mg, Fe, Al)_2Si_2O_6$, доломит $CaMg(CO_3)_2$).

Ослабление оптических аномалий, связанных с диссимметризацией, при увеличении скорости роста кристаллов отмечено для альбита $NaAlSi_3O_8 \cdot 2H_2O$.²³ Детальное исследование влияния скорости роста на аномальное двулучепреломление в кристаллах квасцов $(K, NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (см.³²) показало (рис. 25,а) отсутствие какой-либо зависимости в широком интервале скоростей роста. Вместе с тем в случае изоморфного ряда $K(Al, Cr)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ тенденция к уменьшению силы двулучепреломления с увеличением скорости роста обнаружена экспериментально (рис. 25,б). Таким образом, влияние скорости роста на оптические аномалии проявляется, но оно может быть незначительным.

Эффект, обратный ростовой диссимметризации, т.е. кинетического разупорядочения атомов в области устойчивости

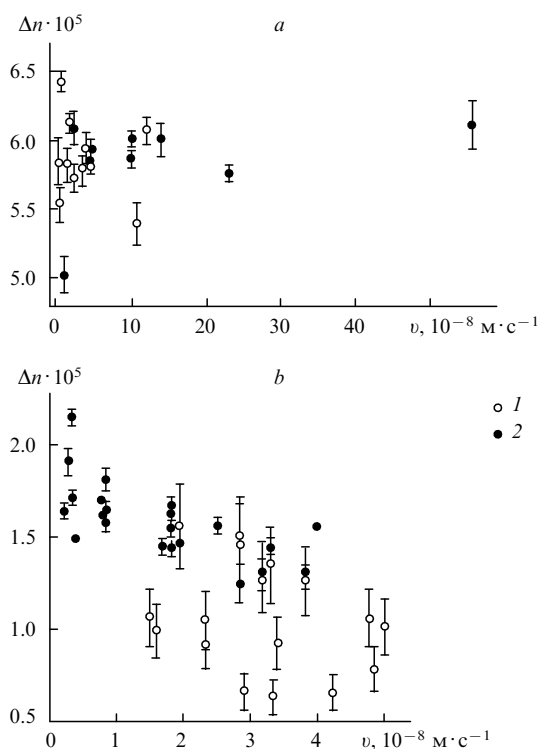


Рис. 25. Зависимость силы аномального двулучепреломления кристаллов квасцов от скорости роста.³²
 а — изоморфный ряд твердых растворов $(K_{1-x}(NH_4)_x) \cdot Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$: 1 — $x = 0.55-0.60$ ($T = 28-30^\circ C$); 2 — $x = 0.36-0.42$ ($T = 29.5-32^\circ C$); б — $K(Al_{1-x}Cr_x)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$: 1 — $x = 0.03-0.05$ ($T = 24-37^\circ C$); 2 — $x = 0.04-0.05$ ($T = 34-36^\circ C$). Рост происходил в режиме свободной (светлые точки) и вынужденной (темные точки) конвекции (число Рейнольдса 1400–3200).²⁹

упорядоченных твердых растворов, рассмотрен теоретически для процесса кристаллизации из пара^{1, 2, 174} и расплава.¹⁷⁵ В указанных работах проанализирован рост бинарного кристалла Косселя, состоящего из равного числа частиц сортов А и В, в котором энергии связи между соответствующими парами атомов следующие: $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}$ и $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BA} = \psi \varepsilon_{AA}$. Этот же эффект должен ослаблять и ростовое упорядочение при увеличении скорости роста кристалла. В соответствии с моделью Чернова,¹ нами выполнены расчеты,³² которые показали, что при небольших отклонениях от равновесия (но уже заметных пересыщениях раствора порядка 0.3) и $\psi = 2$ отклонение степени упорядоченности от равновесной величины пренебрежимо мало. К сожалению, такое приближение достаточно грубое, поскольку исходит из сильного коллективного взаимодействия между соседними атомами и значительной положительной неидеальности твердого раствора. В действительности большинство кристаллов с ростовой диссимметризацией относятся к практически идеальным твердым растворам, для которых $\psi \rightarrow 1$ и уравнения Чернова «работают» плохо. В качестве альтернативного подхода к этому очень важному вопросу можно рассматривать подход с позиции теории абсолютных скоростей реакций. В основе такого подхода лежит зависимость коэффициента распределения от скорости роста раствора кристалла (пересыщения).^{1, 122, 176} Теоретическое рассмотрение показало, что степень упорядоченности при диссимметризации должна быть обратно пропорциональна пересыщению раствора, однако детальные исследования этого вопроса не проводились.

5. Гидродинамика и массоперенос в растворе

Экспериментальные данные о влиянии гидродинамики и массопереноса в среде кристаллизации на оптические аномалии, связанные с ростовой упорядоченностью кристаллов, имеются только для квасцов.³² Для большой серии кристаллов $(K, NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $K(Al, Cr)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, выросших в разных гидродинамических условиях, отмечено отсутствие связи силы аномального двулучепреломления с коэффициентом массопереноса на фоне общего разброса экспериментальных точек. Значительное изменение условий перемешивания в растворе (от естественной конвекции к интенсивному перемешиванию) непосредственно не сказывается на силе аномального двулучепреломления одного и того же кристалла, растущего из данного раствора. Отсутствие значимой зависимости свидетельствует о том, что определяющее влияние на возникновение оптических аномалий в кристаллах квасцов оказывают процессы на поверхности кристалла, что согласуется с гипотезой кинетического упорядочения атомов.

В то же время условия массопереноса могут заметно влиять на неоднородность распределения оптических аномалий по кристаллу. Это влияние реализуется через возникновение более сложного вицинального рельефа при усложнении гидродинамики в среде кристаллизации (что приводит к более сложному субсекториальному строению кристалла). Кроме того, условия перемешивания влияют на характер тренда двулучепреломления.^{33, 149}

IX. Заключение

Всесторонний анализ кинетических фазовых переходов упорядочения, приводящих к диссимметризации кристаллических твердых растворов, показал их значительные отличия от классических полиморфных превращений. Симметрия и структура поверхности растущей грани кристалла существенно отличаются от симметрии и структуры всего кристалла, поэтому при росте на поверхности кристалла может возникнуть упорядочение структурных единиц, которое в определенных условиях «наследуется» объемом кристалла. Таким образом, управляющим параметром рассматриваемого фазового перехода служит избирательная адсорбция компонентов твердого раствора на поверхности растущего кристалла. Этот факт и определяет основные особенности кинетических фазовых переходов упорядочения.

Состояние поверхности и кинетику адсорбции компонентов при росте кристалла нельзя охарактеризовать какой-либо одной переменной — на него влияют как обычные термодинамические параметры (температура, давление, химические потенциалы компонентов), так и сугубо кинетические параметры (скорость роста, особенности микро-рельефа поверхности кристалла). Вследствие этого в схожих условиях кристаллизации одни и те же соединения могут давать целый спектр структур с разными симметрией и степенями упорядоченности, что позволяет положительно ответить на классический вопрос о симметрии и структуре кристаллов анальцима: «Is each analcime different?»[‡] (является ли каждый анальцим уникальным?). Причем, конечно, это относится не только к анальциму, но и к большинству неорганических кристаллических твердых растворов.

В дополнение к упомянутому выше отличительным особенностям отметим, что кинетическое упорядочение атомов всегда метастабильно и может быть переведено в равновесное неупорядоченное состояние путем высокотемператур-

[‡] Название статьи²².

ного отжига. Отжиг может инициироваться непосредственно в процессе роста или после него, что еще больше увеличивает разнообразие возникающих кристаллических структур.

Поскольку механизм кинетического упорядочения атомов существенно отличается от механизма обычного равновесного упорядочения, то эти два явления в кристалле могут проявляться независимо друг от друга. Поэтому кинетическое упорядочение атомов может происходить в кристаллах с отрицательной (тенденция к упорядочению компонентов), нулевой и даже положительной (тенденция к сегрегации компонентов вплоть до разрыва смесимости) энергией смешения компонентов твердого раствора. В качестве примера такого кажущегося противоречия можно привести кристаллы твердых растворов хлората-бромата натрия, для которых значительная положительная энергия смесимости компонентов (не исключен даже разрыв смесимости¹⁷⁷) сопровождается отчетливым кинетическим упорядочением анионов NaIO_3^- (см.²⁸).

Кинетические фазовые превращения широко распространены — они характерны практически для всех кристаллических твердых растворов. Однако несмотря на относительно долгую историю исследований этого явления, в целом оно изучено недостаточно полно. В последнее десятилетие при активном участии авторов этого обзора детально изучена структурная природа диссимметризации, разработаны вопросы анализа симметрии кристаллов с аномальными оптическими свойствами по рентгендифракционным данным. Проанализирован и достаточно хорошо (хотя и не до конца) проработан большой материал по реализующимся схемам упорядочения, влиянию среднего состава кристалла на этот процесс, роли высокотемпературного отжига, причинам неоднородности распределения участков с различной упорядоченностью по кристаллу. При этом остаются очень плохо изученными вопросы влияния на ростовое упорядочение химического состава примесных структурных единиц, а также условий роста, прежде всего температуры и скорости роста. Кроме того, справедливость механизма ростовой диссимметризации подтверждена лишь косвенными данными, в то время как прямые доказательства отсутствуют. Это связано в первую очередь с недостаточным развитием динамических методов исследования структуры поверхностного слоя растущего кристалла. Поэтому в истории исследования механизма ростовой диссимметризации еще рано ставить точку.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-05-64289) и INTAS YS Fellowship Program (грант 2004-83-2826).

Литература

1. А.А.Чернов. *Успехи физ. наук*, **100**, 277 (1970)
2. А.А.Чернов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **53**, 2090 (1967)
3. A.Putnis, J.D.C.McConnell. *Principles of Mineral Behaviour*. Blackwell, Oxford; London, 1980
4. R.W.Benè. *J. Appl. Phys.*, **61**, 1826 (1987)
5. K.N.Tu, S.R.Herd, U.Gösele. *Phys. Rev. B*, **43**, 1198 (1991)
6. Y.Takéuchi, N.Haga, S.Umizu, G.Sato. *Z. Kristallogr.*, **158**, 53 (1982)
7. M.Akizuki. *Am. Mineral.*, **69**, 328 (1984)
8. F.M.Allen, P.R.Buseck. *Am. Mineral.*, **73**, 568 (1988)
9. K.J.Kingma, J.W.Downs. *Am. Mineral.*, **74**, 1307 (1989)
10. D.T.Griffen, D.M.Hatch, W.R.Phillips, S.Kulaksiz. *Am. Mineral.*, **77**, 399 (1992)
11. B.P.McAloon, A.M.Hofmeister. *Am. Mineral.*, **78**, 957 (1993)
12. B.P.McAloon, A.M.Hofmeister. *Am. Mineral.*, **80**, 1145 (1995)
13. A.G.Shtukenberg, Yu.O.Punin, O.V.Frank-Kamenetskaya, O.G.Kovalev, P.B.Sokolov. *Mineral. Mag.*, **65**, 445 (2001)
14. A.G.Shtukenberg, D.Yu.Popov, Yu.O.Punin. *Mineral. Mag.*, **66**, 275 (2002)
15. А.Г.Штуkenберг, Ю.О.Пунин. *Оптические аномалии в кристаллах*. Наука, Санкт-Петербург, 2004
16. A.G.Shtukenberg, D.Yu.Popov, Yu.O.Punin. *Mineral. Mag.*, **69**, 539 (2005)
17. M.Wildner, M.Andrut. *Am. Mineral.*, **86**, 1231 (2001)
18. M.Andrut, M.Wildner. *Am. Mineral.*, **86**, 1219 (2001)
19. G.Balestrino, P.Paroli, S.Geller. *Phys. Rev. B*, **34**, 8104 (1986)
20. K.Kitamura, N.Iyi, S.Kimura, F.Cherrier, J.M.Davignes, H.Le Gall. *J. Appl. Phys.*, **60**, 1486 (1986)
21. K.Kitamura, S.Kimura, J.M.Davignes, H.Le Gall. *J. Cryst. Growth*, **74**, 453 (1986)
22. F.Mazzi, E.Galli. *Am. Mineral.*, **63**, 448 (1978)
23. M.Akizuki. *Am. Mineral.*, **66**, 403 (1981)
24. О.В.Франк-Каменецкая, И.В.Рождественская, И.И.Баннова, А.В.Костицына, Т.Н.Каминская, В.В.Гордиенко. *Кристаллография*, **40**, 698 (1995)
25. О.В.Франк-Каменецкая, И.В.Рождественская. *Атомарные дефекты и кристаллическая структура минералов. Кристаллохимия. Т. 33. (Итоги науки и техники)*. Космосинформ, Москва, 2001
26. P.S.H.Gopalan, M.L.Peterson, G.Crundwell, B.Kahr. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3366 (1993)
27. G.Crundwell, P.Gopalan, A.Bakulin, M.L.Peterson, B.Kahr. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **53**, 189 (1997)
28. A.G.Shtukenberg, I.V.Rozhdestvenskaya, D.Yu.Popov, Yu.O.Punin. *J. Solid State Chem.*, **177**, 4732 (2004)
29. А.Г.Штуkenберг, Ю.О.Пунин, Е.Н.Котельникова, С.М.Сухаржевский. *Журн. структ. химии*, **35** (5), 60 (1994)
30. А.Г.Штуkenберг, О.В.Франк-Каменецкая, И.И.Баннова, И.В.Рождественская, С.В.Кулакова, Т.И.Иванова, Ю.О.Пунин. *Кристаллография*, **45**, 999 (2000)
31. H.Euler, A.Kirfel, H.Klapper, A.Stukenberg. *Z. Kristallogr.*, (Suppl. Issue 16), 30 (1999)
32. A.G.Shtukenberg, Yu.O.Punin, V.N.Soloviev. *Mineral. Mag.*, **64**, 837 (2000)
33. A.G.Shtukenberg, Yu.O.Punin, E.Haegele, H.Klapper. *Phys. Chem. Miner.*, **28**, 665 (2001)
34. И.В.Рождественская, О.В.Франк-Каменецкая, А.Г.Штуkenберг, И.И.Баннова. *Журн. структ. химии*, **42**, 753 (2001)
35. P.S.H.Gopalan, B.Kahr. *J. Solid State Chem.*, **107**, 563 (1993)
36. A.G.Shtukenberg. *J. Solid State Chem.*, **178**, 2608 (2005)
37. M.Akizuki, H.Konno. *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, **151**, 99 (1985)
38. M.Akizuki, T.Terada. *Neues Jahrb. Mineral., Mh.*, **5**, 234 (1998)
39. B.Kahr, J.M.McBride. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1 (1992)
40. F.M.Allen, C.Burnham. *Can. Mineral.*, **30**, 1 (1992)
41. M.Ohkawa, A.Yoshiase, S.Takeno. *Mineral J.*, **17**, 1 (1994)
42. T.Tanaka, M.Akizuki, Y.Kudoh. *Mineral. Mag.*, **66**, 261 (2002)
43. Л.И.Цинобер, М.И.Самойлович, Т.В.Демина, А.А.Бобр-Сергеев. *Кристаллография*, **22**, 354 (1977)
44. Л.И.Цинобер, М.И.Самойлович. *Докл. АН СССР*, **242**, 1137 (1978)
45. Т.В.Демина. *Записки Всесоюз. минералог. о-ва*, **109** (1), 37 (1980)
46. Т.В.Демина. Дис. канд. геол.-минер. наук., ИГ, Новосибирск, 1980
47. M.A.Carpenter, A.Putnis. In *Methamorphic Reactions. Kinetics, Textures, and Deformation*. (Eds A.B.Thompson, D.C.Rubie). Springer-Verlag, Berlin, 1985. P. 1
48. Т.В.Демина. *Записки Всесоюз. минералог. о-ва*, **119** (4), 74 (1990)
49. Т.В.Демина, Г.Г.Афонина. *Записки Всерос. минералог. о-ва*, **123** (6), 59 (1994)
50. Т.В.Демина, М.А.Михайлов. *Записки Всерос. минералог. о-ва*, **129** (5), 81 (2000)
51. Т.В.Демина, М.А.Михайлов. *Записки Всерос. минералог. о-ва*, **130** (2), 114 (2001)
52. С.Г.Печерская, М.А.Михайлов, Т.В.Демина, Л.А.Богданова, О.Ю.Белозерова. *Кристаллография*, **48**, 407 (2003)
53. Т.В.Демина, М.А.Михайлов, О.Ю.Белозерова. *Записки Всерос. минералог. о-ва*, **132** (5), 1 (2003)

54. Т.В.Демина. *Изв. АН. Сер. физ.*, **68**, 621 (2004)
55. М.Аkizuki, Т.Кuribayashi, Т.Нagase, А.Kitakaze. *Am. Mineral.*, **86**, 364 (2001)
56. А.Г.Штуkenберг, И.В.Рождественская, Ю.М.Бронзова, О.В.Франк-Каменецкая, А.А.Золотарев, И.И.Баннова. В кн. *Минералогические музеи. (Тезисы докладов конференции)*. Санкт-Петербург, 2005. С. 265
57. М.Аkizuki. *Am. Mineral.*, **71**, 1510 (1986)
58. Т.Tanaka, R.Kimura, М.Аkizuki, Y.Kudoh. *Mineral. Mag.*, **66**, 409 (2002)
59. J.M.McBride, S.B.Bertman. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 330 (1989)
60. I.Weissbuch, L.Addadi, M.Lahav, L.Leiserowitz. *Science*, **253**, 593 (1991)
61. I.Weissbuch, R.Popovitz-Biro, M.Lahav, L.Leiserowitz. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **51**, 115 (1995)
62. У.Чейсон. В кн. *Полевые шпаты*. (Под ред. Д.С.Белянкина). Изд-во иностр. лит., Москва, 1952. С. 295
63. М.Аkizuki, I.Sunagawa. *Mineral. Mag.*, **42**, 453 (1978)
64. М.Аkizuki. *Neues Jahrb. Mineral., Mh.*, 181 (1981)
65. M.Vaida, L.J.W.Shimon, Y.Weisinger-Lewin, F.Frolow, M.Lahav, L.Leiserowitz, R.K.McMullan. *Science*, **241**, 1475 (1988)
66. J.M.McBride. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 377 (1989)
67. М.Аkizuki. *Am. Mineral.*, **72**, 645 (1987)
68. М.Аkizuki, Ya.Kudoh, Т.Кuribayashi. *Am. Mineral.*, **81**, 1507 (1996)
69. М.Аkizuki, М.С.Hampar, J.Zussman. *Mineral. Mag.*, **43**, 237 (1979)
70. J.B.Parise, C.Cuff, F.H.Moore. *Mineral. Mag.*, **43**, 943 (1980)
71. K.Shinoda, N.Aikawa. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 21 (1994)
72. K.Shinoda, N.Aikawa. In *Abstracts of the 16th General Meeting of International Mineralogical Association*. Pisa, 1994. P. 373
73. М.Аkizuki. *Mineral. Mag.*, **51**, 615 (1987)
74. T.I.Barry, W.J.Moore. *Science*, **144**, 289 (1964)
75. T.M.Barry, P.McNamara, W.J.Moore. *J. Chem. Phys.*, **42**, 2599 (1965)
76. Л.И.Цинобер, М.И.Самойлович, Л.А.Гордиенко, Л.Г.Ченцова. *Кристаллография*, **12**, 65 (1967)
77. Л.И.Цинобер, М.И.Самойлович, В.Е.Хаджи, М.В.Лелекова. *Докл. АН СССР*, **176**, 676 (1967)
78. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, В.Е.Хаджи, М.В.Лелекова. *Кристаллография*, **13**, 850 (1968)
79. Л.И.Цинобер, М.И.Самойлович. В кн. *Проблемы современной кристаллографии*. (Под ред. А.А.Чернова). Наука, Москва, 1975. С. 207
80. В.М.Винокуров, Г.Р.Булка, Н.М.Низамутдинов, Н.М.Хасанова. *Докл. АН СССР*, **237**, 1388 (1977)
81. Н.М.Низамутдинов, Г.Р.Булка, Н.М.Хасанова, В.Д.Щепкин, В.М.Винокуров. *Кристаллография*, **22**, 775 (1977)
82. А.М.Ануфриев, Г.Р.Булка, В.М.Винокуров, Г.А.Кринари, Н.М.Низамутдинов, М.А.Урасин, Н.М.Хасанова. В кн. *Неоднородность минералов и рост кристаллов. (Материалы 11 съезда ММА)*. Наука, Москва, 1980. С. 10
83. G.R.Bulka, V.M.Vinokurov, N.M.Nizamutdinov, N.M.Hasanova. *Phys. Chem. Miner.*, **6**, 283 (1980)
84. S.Geschwind, J.P.Remeika. *Phys. Rev.*, **122**, 757 (1961)
85. S.A.Marshall, A.R.Reinberg. *Phys. Rev.*, **132**, 134 (1963)
86. Н.М.Низамутдинов, Г.Р.Булка, Н.М.Гайнуллина, В.М.Винокуров. В кн. *Физические свойства минералов и горных пород*. (Под ред. В.М.Винокурова). Изд-во КГУ, Казань, 1976. С. 3
87. М.Аkizuki. *Am. Mineral.*, **74**, 859 (1989)
88. В.И.Степанов, В.А.Молева. *Записки Всесоюз. минералог. о-ва*, **2**, 556 (1962)
89. А.Ф.Константинова, А.Н.Степанов, Л.А.Коростель, А.В.Корнилов, Н.А.Кулагин, Г.Р.Отобаев. *Кристаллография*, **38**, 194 (1993)
90. R.Brauns. *Die Optischen Anomalien der Kristalle*. Preisschr. Jablonowski-Ges., Leipzig, 1891
91. Л.А.Варданянц. *Записки Всерос. минералог. о-ва*, **1**, 16 (1941)
92. J.Takano, K.Takano. *J. Geol. Soc. Jpn.*, **65**, 236 (1959)
93. S.E.Frood, B.A.Mills. *Am. Mineral.*, **63**, 316 (1978)
94. J.M.Hughes, M.Cameron, A.N.Mariano. *Am. Mineral.*, **76**, 1165 (1991)
95. J.M.Hughes, M.Cameron, K.D.Crowley. *Am. Mineral.*, **76**, 1857 (1991)
96. J.Rakovan, R.J.Reeder. *Am. Mineral.*, **79**, 892 (1994)
97. М.Аkizuki, H.Nisidon, Y.Kudoh, T.Watanabe, K.Kurata. *Mineral. Mag.*, **58**, 307 (1994)
98. J.Rakovan. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance. Vol. 48*. (Eds M.J.Kohn, J.Rakovan, J.M.Hughes). MSA, Washington, DC, 2002. P. 51
99. И.И.Шафрановский, В.И.Михеев, В.А.Мокиевский. *Записки Всесоюз. минералог. о-ва*, **1**, 28, (1952)
100. H.Strunz, H.Wilk. *Z. Dtsch. Gemmol. Ges.*, **23**, 2, 142 (1974)
101. С.А.Ананьев, С.И.Коноваленко. *Геология и геофизика*, **9**, 97 (1984)
102. А.А.Золотарев, З.Т.Джураев, И.В.Пеков, К.В.Михайлова. *Записки Всерос. минералог. о-ва*, **129** (2), 64 (2000)
103. R.J.Reeder. In *Reviews in Mineralogy. Vol. 27*. (Ed. R.J.Reeder). MSA, Washington, DC, 1992. P. 381
104. М.Б.Чистякова, Г.А.Осолодкина, З.П.Разманова. *Докл. АН СССР*, **159**, 1305 (1964)
105. D.S.Goldman, G.R.Rossman. *Am. Mineral.*, **63**, 490 (1978)
106. T.Armbruster, R.Oberhansli. *Am. Mineral.*, **73**, 585 (1988)
107. А.Н.Карножицкий. *Записки Импер. С.-Пб. минералог. о-ва*, **27**, 209 (1891)
108. М.Аkizuki. *Lithos*, **14**, 17 (1981)
109. М.Аkizuki, H.Konno. *Mineral. Mag.*, **51**, 427 (1987)
110. М.Аkizuki, H.Nishido, M.Fujimoto. *Am. Mineral.*, **74**, 1337 (1989)
111. Н.Ю.Икорникова-Леммлейн. *Докл. АН СССР*, **53**, 3, 255 (1946)
112. М.Аkizuki. *Am. Mineral.*, **70**, 822 (1985)
113. М.Аkizuki, K.Harada. *Am. Mineral.*, **73**, 613 (1988)
114. М.Аkizuki. *Can. Mineral.*, **25**, 707 (1987)
115. P.H.Ribbe. In *Reviews in Mineralogy. Vol. 5*. MSA, Washington, DC, 1980. P. 171
116. М.Аkizuki, H.Konno. *Am. Mineral.*, **70**, 814 (1985)
117. М.Аkizuki, Ya.Kudoh, Y.Satoh. *Eur. J. Mineral.*, **5**, 839 (1993)
118. E.Dowty. *Am. Mineral.*, **61**, 460 (1976)
119. М.Аkizuki, H.Nishido. *Am. Mineral.*, **73**, 1434 (1988)
120. G.R.Rossman, R.D.Aines. *Am. Mineral.*, **71**, 779 (1986)
121. А.В.Шубников. *Кристаллография*, **6**, 319 (1961)
122. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров, В.А.Кузнецов, Л.Н.Демьянец, А.Н.Лобачев. *Современная кристаллография. Т. 3*. Наука, Москва, 1980
123. Г.Николис, И.Пригожин. *Самоорганизация в неравновесных системах*. Мир, Москва, 1979
124. Г.Хакен. *Информация и самоорганизация*. Мир, Москва, 1991
125. П.М.Горянков, Г.Ю.Иванюк. *Самоорганизация минеральных систем*. ГЕОС, Москва, 2001
126. Дж.Най. *Физические свойства кристаллов*. Мир, Москва, 1967
127. Т.А.Захарченко. В кн. *Физические свойства минералов и горных пород*. (Под ред. В.М.Винокурова). Изд-во КГУ, Казань, 1976. С. 97
128. D.Pohl. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **34**, 574 (1978)
129. R.N.Abbott Jr. *Am. Mineral.*, **78**, 952 (1993)
130. R.N.Abbott Jr. *Can. Mineral.*, **32**, 909 (1994)
131. R.N.Abbott Jr. *Can. Mineral.*, **34**, 595 (1996)
132. G.A.Lager, T.Armbruster, D.Pohl. *Phys. Chem. Miner.*, **14**, 177 (1987)
133. Д.Ю.Попов. *Кристаллография*, **47**, 893 (2002)
134. Д.Ю.Попов, О.А.Попова. *Кристаллография*, **49**, 932 (2004)
135. A.Putnis, D.L.Bish. *Am. Mineral.*, **68**, 60 (1983)
136. П.Зейлер. В кн. *Молекулярные структуры. Прецизионные методы исследования*. (Под ред. А.Доменикано, И.Харгиттай). Мир, Москва, 1997. С. 211
137. H.S.Yoder Jr. *J. Geol.*, **58**, 221 (1950)
138. Y.Takéuchi, N.Haga. *Proc. Jpn. Acad.*, **52**, 228 (1976)

139. И.В.Рождественская, О.В.Франк-Каменецкая, О.Г.Ковалев, И.И.Баннова, Ю.О.Пунин. В кн. *Рентгенография минерального сырья. (Тезисы докладов 14 международной конференции)*. Санкт-Петербург, 1999. С. 112
140. E.Rossmann, Th.Armbruster. *Z. Kristallogr.*, **210**, 645 (1995)
141. H.Kroll, T.Lueder, H.Schlenz, A.Kirfel, T.Vad. *Eur. J. Mineral.*, **9**, 705 (1997)
142. R.Heinemann, V.Staack, A.Fisher, H.Kroll, T.Vad, A.Kirfel. *Am. Mineral.*, **84**, 1400 (1999)
143. M.Merli, L.Ungaretti, R.Oberti. *Am. Mineral.*, **85**, 532 (2000)
144. A.Kirfel. *Phys. Chem. Miner.*, **23**, 503 (1996)
145. Б.К.Вайнштейн. *Современная кристаллография. Т. 1*. Наука, Москва, 1979
146. Н.М.Низамутдинов, Г.Р.Булка, Н.М.Гайнуллина, В.М.Винокуров. В кн. *Физические свойства минералов и горных пород*. (Под ред. В.М.Винокурова). Изд-во КГУ, Казань, 1976. С. 49
147. M.Akizuki, Y.Takéuchi, T.Terada, Y.Kudoh. *Neues Jahrb. Mineral., Mh.*, **12**, 565 (1998)
148. S.Gali. *Z. Kristallogr.*, **163**, 43 (1983)
149. A.G.Shtukenberg, Yu.O.Punin. *Neues Jahrb. Mineral., Mh.*, **6**, 241 (2003)
150. G.A.Novak, G.V.Gibbs. *Am. Mineral.*, **56**, 791 (1971)
151. T.Armbruster, C.A.Geiger, G.A.Lager. *Am. Mineral.*, **77**, 512 (1992)
152. J.R.Smyth, R.E.Madel, T.C.McCormick, J.L.Munoz, G.R.Rossmann. *Am. Mineral.*, **75**, 314 (1990)
153. R.Basso, F.Cimmino, B.Messiga. *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, **150**, 247 (1984)
154. I.Náray-Szabó. *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.*, **99**, 291 (1938)
155. Y.Hariya, M.Kimura. *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. IV*, **18**, 611 (1978)
156. А.Г.Штуkenберг, Ю.О.Пунин, О.Г.Ковалев. *Кристаллография*, **43**, 505 (1998)
157. A.Lasaga. In *Kinetics of Geochemical Processes. Reviews in Mineralogy. Vol. 8*. (Eds A.C.Lasaga, R.J.Kirkpatrick). MSA, Washington, DC, 1981. P. 261
158. Ж.-П.Пуарье. *Получение кристаллов*. Мир, Москва, 1988
159. S.Chakraborty, J.Ganguly. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **111**, 74 (1992)
160. R.Freer, A.Edwards. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **134**, 370 (1999)
161. C.S.Schwandt, R.T.Cygan, H.R.Westrich. *Am. Mineral.*, **80**, 438 (1995)
162. C.S.Schwandt, R.T.Cygan, H.R.Westrich. *Am. Mineral.*, **81**, 448 (1996)
163. П.Я.Азимов. Дис. канд. геол.-мин. наук. ИГГД, Санкт-Петербург, 2000
164. В.А.Кузнецов. В кн. *Гидротермальный синтез кристаллов*. (Под ред. А.Н.Лобачева). Наука, Москва, 1968. С. 77
165. Дж.В.Уолтер, Б.Дж.Вуд. В кн. *Взаимодействие «флюид – порода» при метаморфизме*. Мир, Москва, 1989. С. 225
166. G.Bliznakov, E.Kirkova, K.Nikolayeva. *Krist. Tech.*, **6** (1), 33 (1971)
167. Е.Б.Трейвус. *Кинетика роста и растворения кристаллов*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1979
168. V.Kitamura, A.Kouchi, S.Hosoya, I.Sunagawa. *Mineral J.*, **11** (3), 119 (1982)
169. Е.Б.Трейвус. *Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 7*, (7), 17 (1987)
170. C.Balarew. *Z. Kristallogr.*, **181** (1–4), 35 (1987)
171. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
172. Д.В.Калинин. *Докл. АН СССР*, **172**, 1167 (1967)
173. R.Milke. *Am. Mineral.*, **89**, 211 (2004)
174. A.A.Chernov, J.Lewis. *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 2185 (1967)
175. Yu.A.Baikov, Yu.V.Zelenev, W.Haubenreisser, H.Pfeiffer. *Phys. Status Solidi A*, **61**, 435 (1980)
176. Е.Б.Трейвус. *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 7*, (15), 14 (2000)
177. T.Swenson, J.E.Ricci. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1974 (1939)

KINETIC ORDERING AND THE GROWTH DISSYMMETRISATION IN CRYSTALLINE SOLID SOLUTIONS

A.G.Shtukenberg, Yu.O.Punin, O.V.Frank-Kamenetskaya

Department of Geology, St. Petersburg State University

7/9, Universitetskaya nab., 199034 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)328–4418

The review concerns the order–disorder kinetic (growth) phase transitions, which are characteristic of inorganic crystalline solid solutions. The emphasis is placed on the formation of low-symmetry metastable phases (dissymmetrisation of crystals), which can occur due to the drastic difference between the atomic structure of growing face and of the bulk crystal. Experimental techniques for the elucidation of the phenomenon, dissymmetrisation-induced crystal symmetries and crystal structures as well as effects of crystal composition, growth medium composition, growth temperature and growth rate are analysed.

Bibliography — 177 references.

Received 5th October 2005