



Мачки.
Улуг-Танзек,
Тува

Э.М. Спиридонов

Генетическая минералогия.

ГМ-1. Онтогения. Индивиды

Рост кристаллов

004. Взаимодействие
растущих кристаллов
и маточной среды

Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды

Поверхность кристаллов и её взаимодействие с подвижными средами

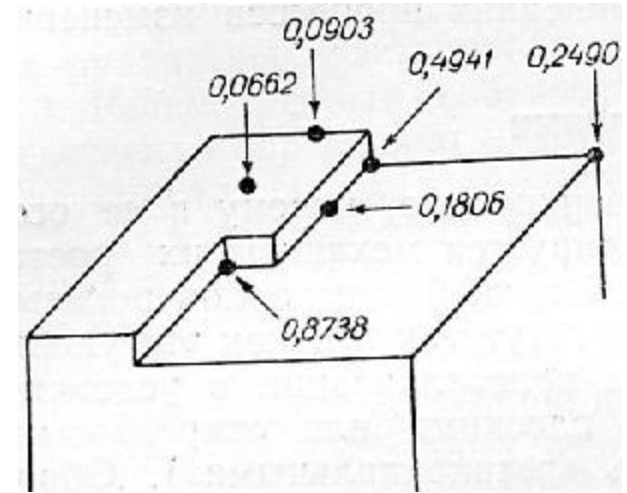
Фундаментальный процесс, составляющий основу роста кристаллов, - адсорбция частиц на поверхности кристаллов. **Адсорбция** - концентрирование вещества на поверхности раздела фаз. Любой кристалл - результат адсорбции вещества из среды, а затем отбора, упорядочения его на своей поверхности. **Кристалл весь состоит из бывших поверхностей адсорбции.**

Рассмотрим проблему от упрощенной идеализированной модели с постепенным усложнением ситуации. Кристаллическая поверхность в вакууме при 0°K - можно получить её, расколов идеальный кристалл по спайности, это так называемый полукристалл. Частицы на поверхности будут иметь частично не скомпенсированные электрические заряды. Поверхность может быть не идеально ровной, обычно на ней имеются микроступени высотой в 1 - n атомных слоев. Сами ступени могут быть неровными, для многоатомных ступеней эти неровности именуют изломами. Отдельные атомы на гладкой поверхности или на ступени как наиболее слабо связанные с кристаллом считаются лишь частично ему принадлежащими и называются адсорбированными. Если кристалл ионный, то можно грубо оценить силы связи атомов в различных

Поверхность кристаллов и её взаимодействие с подвижными средами

положениях на поверхности. Максимальная сила связи иона во внутреннем углу, меньшая - в изломе, еще меньшая на ступени, минимальная на гладкой поверхности.

Энергия присоединения ионов к различным участкам кристалла галита



При 0° K атомы неподвижны и не могут перемещаться ни в объёме, ни по поверхности. При $T > 0^\circ \text{ K}$ уже существуют тепловые колебания строительных частиц кристалла. Эти движения будут приводить к случайному накоплению кинетической энергии частицей, которая может превысить потенциальную энергию адсорбированной частицы и она перескочит в соседнюю потенциальную яму. Такие перескоки будут до тех пор, пока частица либо не попадет в глубокую яму, из которой не сможет уйти при данной температуре, либо оторвётся от поверхности и уйдет в среду кристаллизации. Чем выше T , тем более интенсивным будут и поверхностное движение частиц (диффузия) и уход

Поверхность кристаллов и её взаимодействие с подвижными средами

частиц с поверхности в среду (испарение). Равенство потоков к поверхности и от неё существует при равновесии кристалл - флюид.

Если энергия адсорбции частицы на данной грани велика, то адсорбированная частица не будет диффундировать = мигрировать по поверхности кристалла, а сразу займет какое-то определенное положение.

Если в среде кристаллизации существует не только газ, соответствующий составу кристалла, то "посторонние" частицы будут вести себя в принципе так же, как и "свои". Различия будут только количественные: по энергиям связи с поверхностью кристалла и по содержаниям частиц разного сорта в среде (по их парциальным давлениям p).

Фундаментальная формула Де Бура

$$[p_1 e^{(U_1/kT)}]/[p_2 e^{(U_2/kT)}] = [s_1]/[s_2],$$

где U_1 и U_2 - энергия связи (энергия адсорбции); k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; s_1 и s_2 - площади на поверхности (на грани), занимаемые частицами разного сорта.

В формуле Де Бура выражено то, что ведущую роль в определении времени пребывания частиц на поверхности кристалла при

Поверхность кристаллов и её взаимодействие с подвижными средами

равновесии играет энергия связи частиц с поверхностью - энергия адсорбции находится в показателе степени. Концентрация частиц или давление паров играют второстепенную роль. Иными словами, качество важнее количества. С этим связано то, что некоторые примеси влияют на кристаллизацию в ничтожных концентрациях - n частиц на миллион, а другие слабо влияют даже при концентрации до $n10\%$. По этой же причине на поверхности могут преобладать "свои" или "посторонние" частицы и это явление может проявляться по-разному для граней разных простых форм одного кристалла. Эти положения важные. Избирательность адсорбции, различия в концентрациях и подвижности разных частиц атомно-молекулярного масштаба на разных поверхностях кристаллов обуславливают подавляющую часть особенностей кристаллизации - определяют скорости роста граней, степень их дефектности... Вообще не существует универсальных адсорбатов. Но есть ряд веществ, которые хорошо адсорбируются на больших группах кристаллических веществ,- это так называемые модификаторы, поверхносто-активные вещества; для них характерно наличие нескомпенсированных зарядов и способность легко возбуждаться, порождая свободные химические связи. Сильно адсорбируются органические красители и нафтиды, т.к. они содержат

Поверхность кристаллов и её взаимодействие с подвижными средами

нечётное число электронов в молекуле, чем обусловлена большая ненасыщенность связей и большая адсорбционная способность.

Каково взаимодействие поверхности кристалла с жидкостью?

Практическая неподвижность частиц твёрдой поверхности резко снижает подвижность контактирующих с ней адсорбированных частиц. Снижение подвижности по эстафете с затуханием передается в жидкость на неопределённо большое расстояние. Темп затухания зависит от вязкости и скорости движения жидкости. Около кристалла в слоях любой жидкости микронной толщины изменяются её вязкость, плотность, диэлектрические постоянные... Вблизи поверхности кристалла снижается растворимость, причём по-разному для разных граней. Любое изменение состояния среды - температура, давление, состав, механическая напряженность самого кристалла... через изменение потенциального поля поверхности будет приводить к какому-либо смещению состава адсорбированного слоя.

Таким образом, система растущий кристалл – раствор сложная. Реально она состоит из подсистем – кристалл и адсорбционный пограничный слой, с одной стороны, и пограничный слой раствора и раствор на удалении от растущего кристалла.

Поверхность кристаллов и её взаимодействие с подвижными средами

В состав адсорбционного пограничного слоя в принципе входит всё находящееся в среде кристаллизации. При этом на фоне общего макроскопически равновесного состояния идет постоянная конкуренция за наиболее глубокие потенциальные ямы для каждой частицы и для каждой их группировки. Поэтому процесс отбора наиболее прочно связанных с поверхностью кристалла частиц требует относительно большого времени для установления равновесия.

Итак, рост кристалла - это такая разновидность адсорбции, при которой состав и структура подложки постоянно воспроизводятся (редуплицируются) и поверхность перемещается, оставляя за собой кристаллическое вещество.

Кристалл в равновесии со средой не изменяет массу, но при любых температурах идет внутренняя диффузия вещества со снятием напряжений и поверхностная диффузия с десорбцией частиц и закреплением их в местах с максимальной энергией адсорбции, т.е. происходит снижение свободной энергии кристалла, - происходят необратимые изменения пограничного адсорбционного слоя.

Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды

Массоперенос при кристаллизации

На процессы кристаллизации большое влияние оказывает характер массопереноса вещества из среды на поверхность кристалла. Выделяют три типа массопереноса при росте (и растворении) кристаллов: 1) диффузионный, 2) свободной конвекции, 3) вынужденной конвекции.

1) Диффузия. При существовании различий в концентрациях веществ (или каких-либо полей) в выделенном объёме жидкости, газа или твёрдого тела хаотическое движение частиц приводит к возникновению направленного макроскопического движения вещества из области повышенных в область пониженных концентраций. При разности T в растворе возникают различия в концентрациях - эффект Соре.

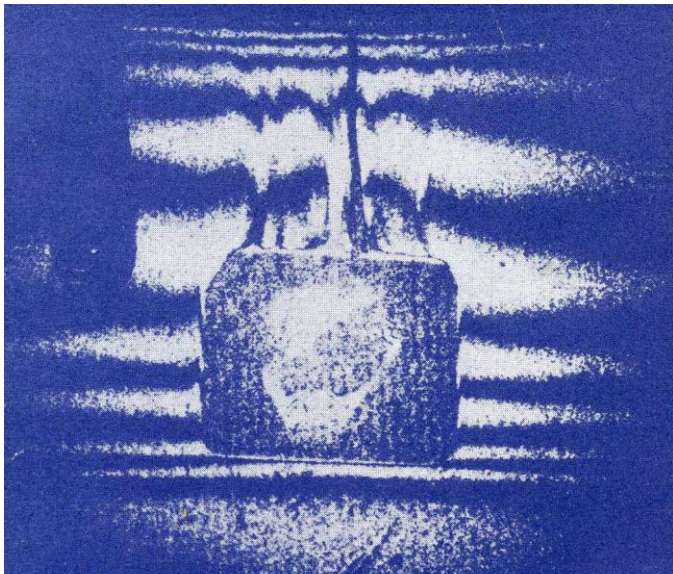
2) Свободная конвекция. При росте кристалла концентрация вещества в пограничном слое раствора понижена, а температура почти всегда повышена из-за выделения теплоты кристаллизации. В результате плотность раствора вблизи растущего кристалла ниже, чем на удалении. Поскольку процессы происходят под влиянием поля силы тяжести, раствор пограничного слоя всплывает и возникает конвекционный поток вверх от кристалла. На его место приходит новая порция - раствор вокруг растущего кристалла расслаивается, в нём возникает градиентная зона. При растворении из-за противоположных изменений плотности раствора

Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды

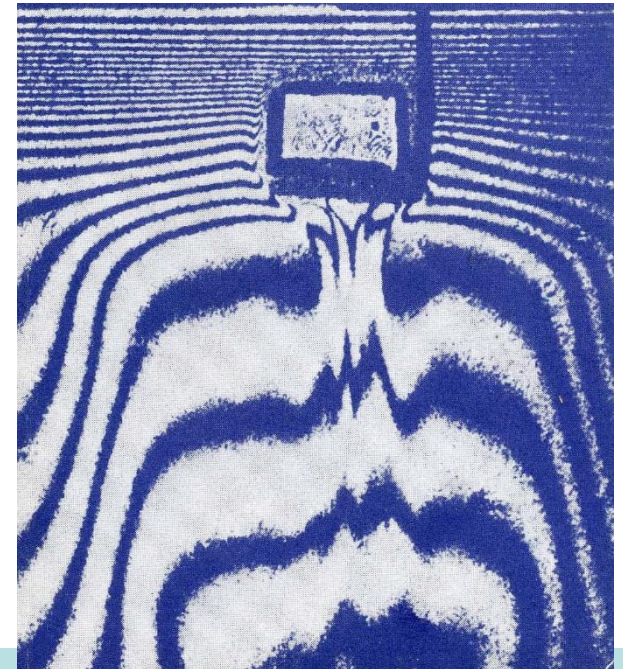
Массоперенос при кристаллизации

растёт и поток от поверхности кристалла направлен вниз. Эти концентрационные потоки именуется ловиц-вильфовскими.

Итак, растущие (или растворяющиеся) в гравитационном поле кристаллы генерируют зону расслоения раствора с чёткой горизонтальной ритмичной слоистостью. Нижние слои с повышенной плотностью и значениями концентрации, верхние - с пониженными. Эти слои по свойствам близки к не смешивающимся жидкостям. После извлечения кристалла в растворе в течение до 1 часа сохраняется расслоенность.

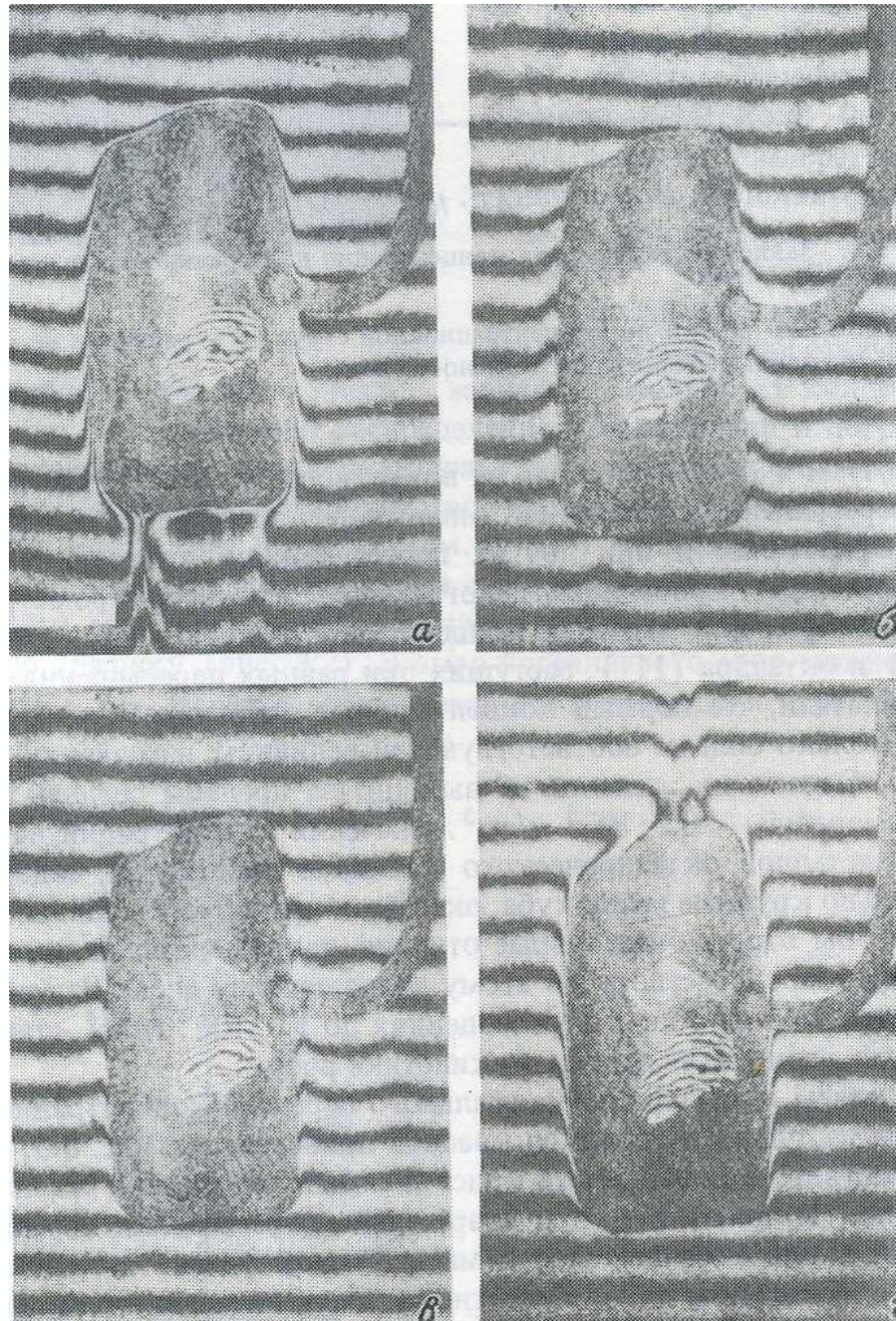


Интерференционные голограммы раствора около растущего кристалла



растворяющегося кристалла

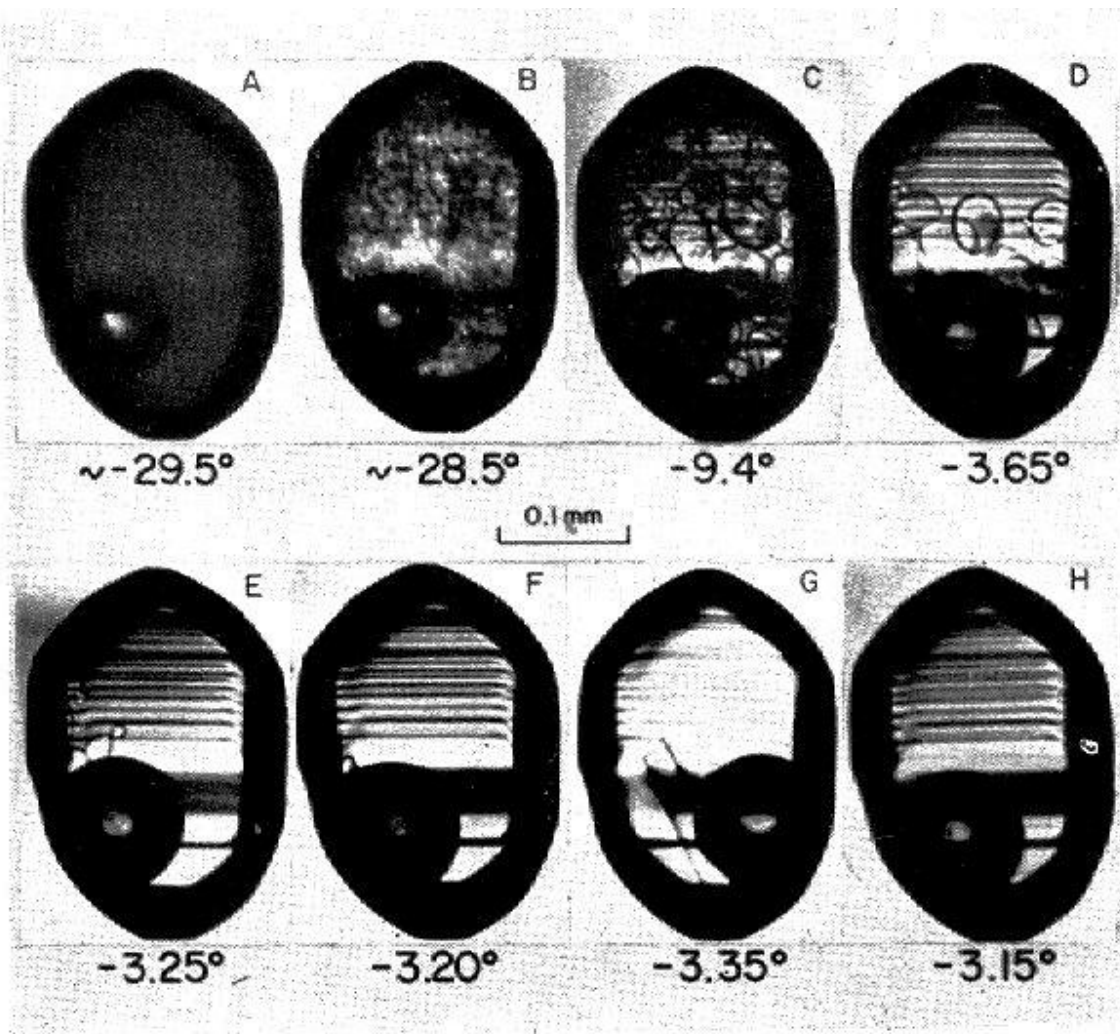
Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды



Интерференционные голограммы раствора при переходе от растворения кристалла к росту кристалла

Помимо того, что кристалл практически постоянно охвачен градиентной зоной, около пограничного слоя кристалла обычны и конвективные потоки. По этим причинам, растущие кристаллы (особенно крупные) реально не однородны. В местах отрыва струй от поверхности кристалла обычно возникают флюидные включения

Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды



Включение жидкости с кристалликами солей в сфалерите месторождения Creede.

Включение было заморожено (левое фото). Затем постепенно нагревалось. При этом, кристаллики солей начали растворяться, возникли конвективные потоки и произошло расслоение раствора во включении

Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды

Массоперенос при кристаллизации

Скорость свободной конвекции зависит от скорости роста (или растворения) кристалла и его размера, от разности плотностей кристалла и растворителя, от вязкости и теплопроводности растворителя, которые в значительной степени определяют толщину пограничного слоя раствора.

3) Вынужденная конвекция возникает при появлении разностей давления в подвижной среде: это поток жидкости под действием гравитации - движение грунтовых и артезианских вод; гидротерм за счёт повышения давления на глубине, а также вследствие вскипания растворов при возрастающей температуре; тектонических напряжений, понижающих пористость пород...

Массоперенос при диффузии минимален, при вынужденной конвекции максимален. Характер массопереноса оказывает сильное воздействие на морфологию растущих и растворяющихся кристаллов.

В каких средах реально действует только диффузионный механизм переноса вещества? В твёрдых телах, в переохлажденных расплавах с высокой вязкостью, в густых гелях, а также в тех случаях, когда кристаллизация из растворов происходит в тонких трещинах и в капиллярах. При этом обычны варианты диффузионного голодания, что приводит к росту скелетных кристаллов и дендритов. Увеличение

Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды

Массоперенос при кристаллизации

массопереноса сверх диффузионного обычно не только увеличивает скорость роста, но и приводит к росту полногранных кристаллов. В направленном потоке скорость роста граней, встречающих поток, больше, чем противоположных.

Кинетика кристаллизации

Скорость роста граней определяет большое число свойств кристалла и сама определяется всей совокупностью внешних условий, формой поверхности и приповерхностной дефектностью. При возникновении и возрастании пересыщения некоторое время рост не начинается. Интервал пересыщений, когда нет роста, - "мертвая зона", её ширина зависит от загрязненности среды активными примесями и обратно от температуры. Обычным является одновременное присутствие на кристалле граней растущих и не растущих, что обусловлено специфичностью адсорбции на поверхностях с разным атомным строением.

После длительной выдержки не растущего кристалла в насыщенном растворе, последующего создания и увеличения пересыщения начинается быстрый рост. При разных механизмах роста зависимость скорости роста от пересыщения различается. При одинаковых пересыщениях и примесном составе раствора скорость роста

Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды

увеличивается при росте температуры. Изменения скорости роста происходят не плавно, а часто скачками - аномалии скоростей приурочены к особым точкам воды, к интервалам ее структурной перестройки. Для многих веществ при постоянной температуре, пересыщении и составе среды обнаружено, что скорости роста не постоянны. Для крупных кристаллов водорастворимых солей колебания скорости роста составляют 2-4 раза, для мелких до 10 раз. Продолжительность флуктуаций скоростей составляет до многих десятков минут. Главные причины столь резких колебаний скоростей роста кристаллов во времени - колебания пересыщения непосредственно на границе раствора с кристаллом, что обусловлено неустойчивостью конвекционных потоков. С изменением пересыщения меняется число, активность и расположение центров роста на гранях, а соответственно и скорость роста граней. Флуктуативное зарождение новых центров роста на поверхности в свою очередь приводит к изменению пересыщения в разных участках поверхности кристалла и таким образом для всей системы постоянно поддерживаются переменные условия. С течением времени при неизменности внешних параметров роста наблюдается тенденция к уменьшению общей скорости роста кристаллов, что объясняется уменьшением числа активных центров на поверхности.

Реальные скорости роста кристаллов

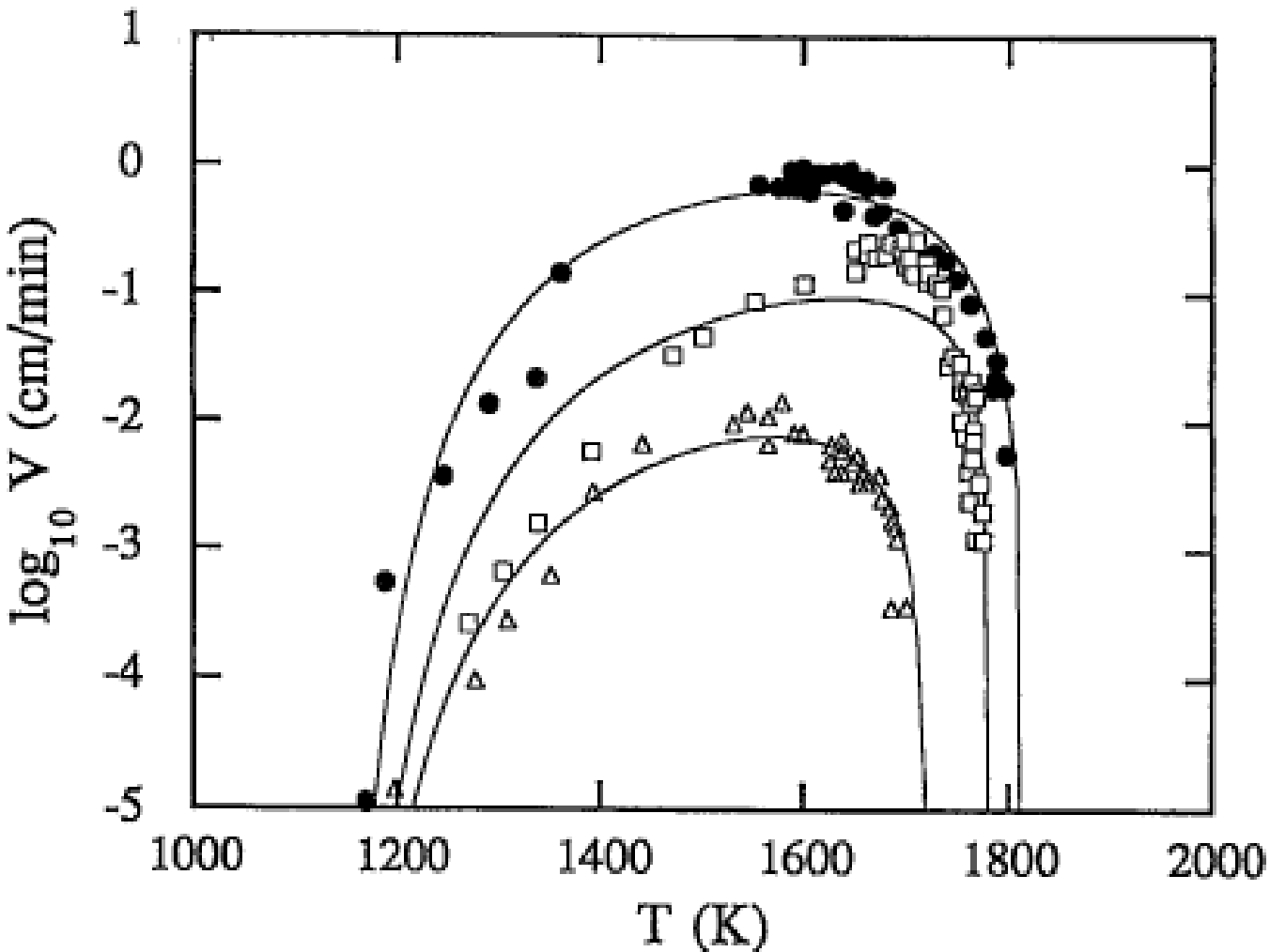


FIG. 1. Measurements of growth velocity in the synthetic Ab-An system (from Kirkpatrick *et al.* 1979) and calculated growth-velocity as a function of temperature for various An-concentrations: 100 mol.% (circles), 75 mol.% (squares), 50 mol.% (triangles).

Kirkpatrick R.J., Klein L., Uhlmann D.R. & Heys J.F., 1979.
J. Geophys. Res. Vol. 84. P. 3671-3676

Степени пересыщения и переохлаждения - форма кристаллов

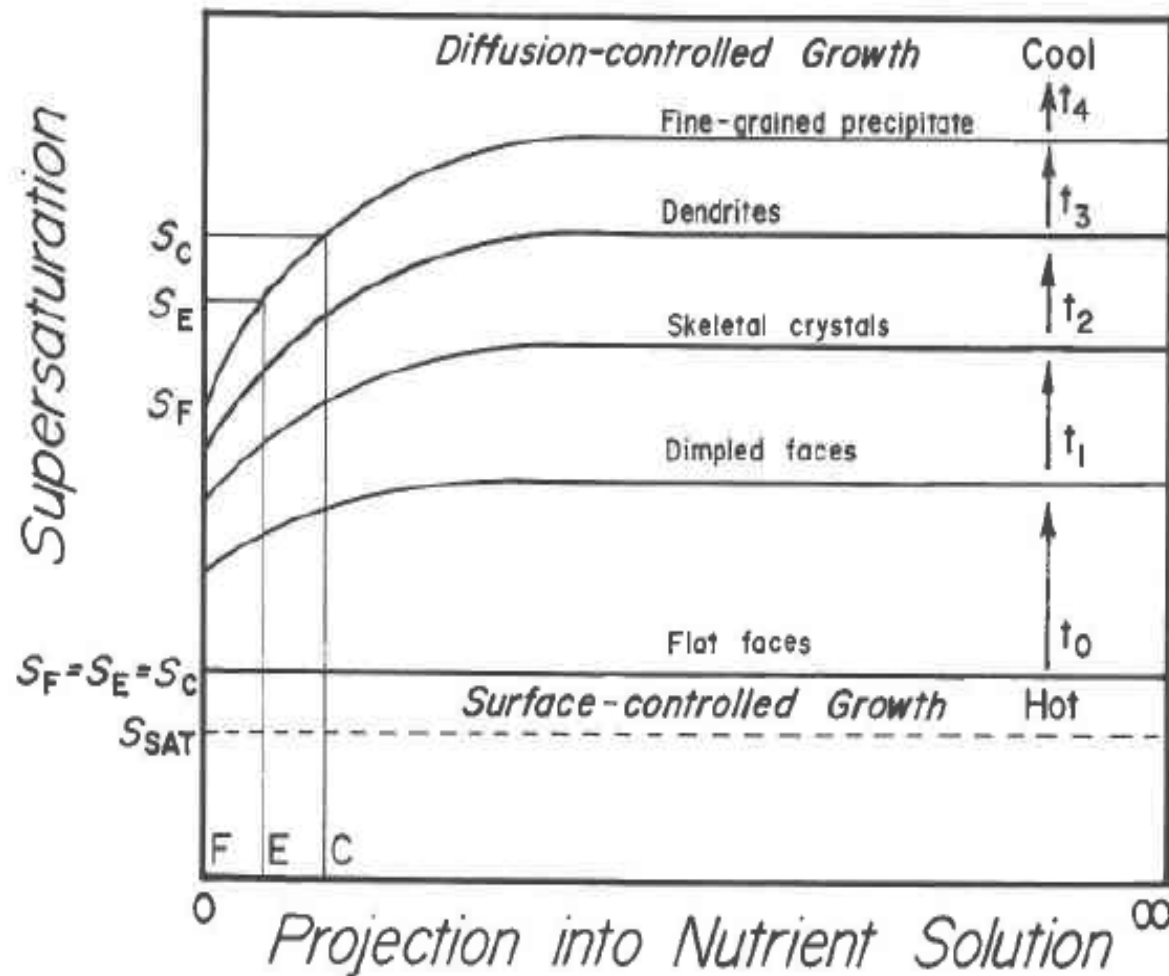


Fig. 6. Schematic profiles of nutrient concentration during quenching. At the inception of cooling at the end of an experiment (t_0), the supersaturation profile was typical of surface-controlled growth ($S_F = S_E = S_C$). As cooling progressed (t_1 to t_4), the profile gradually shifted to that resulting from diffusion-controlled growth ($S_C > S_E > S_F$), explaining the shift from the formation of complex, euhedral crystals at the beginning of the cooling cycle to dendritic growth as cooling continued.

Степени пересыщения и переохлаждения - форма кристаллов пирита

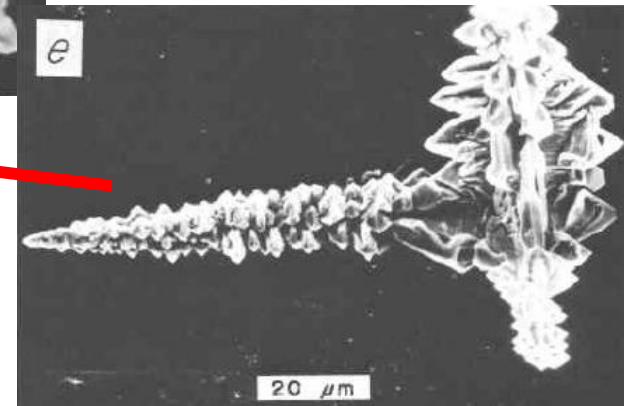
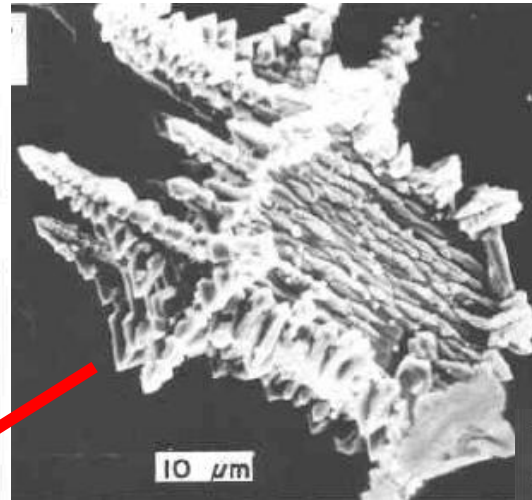
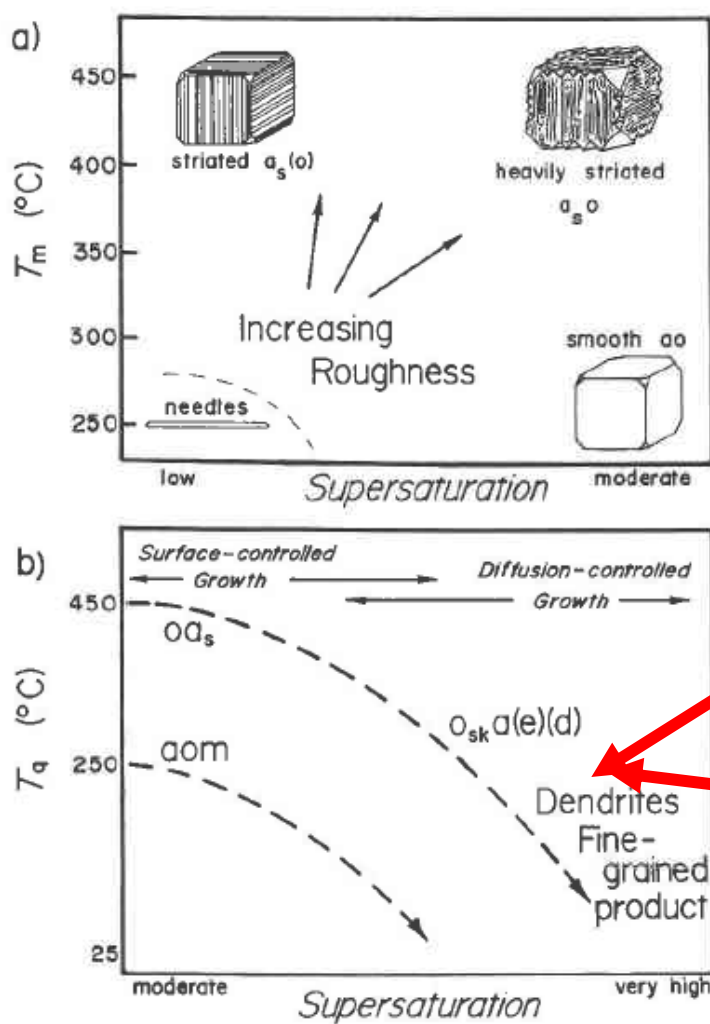
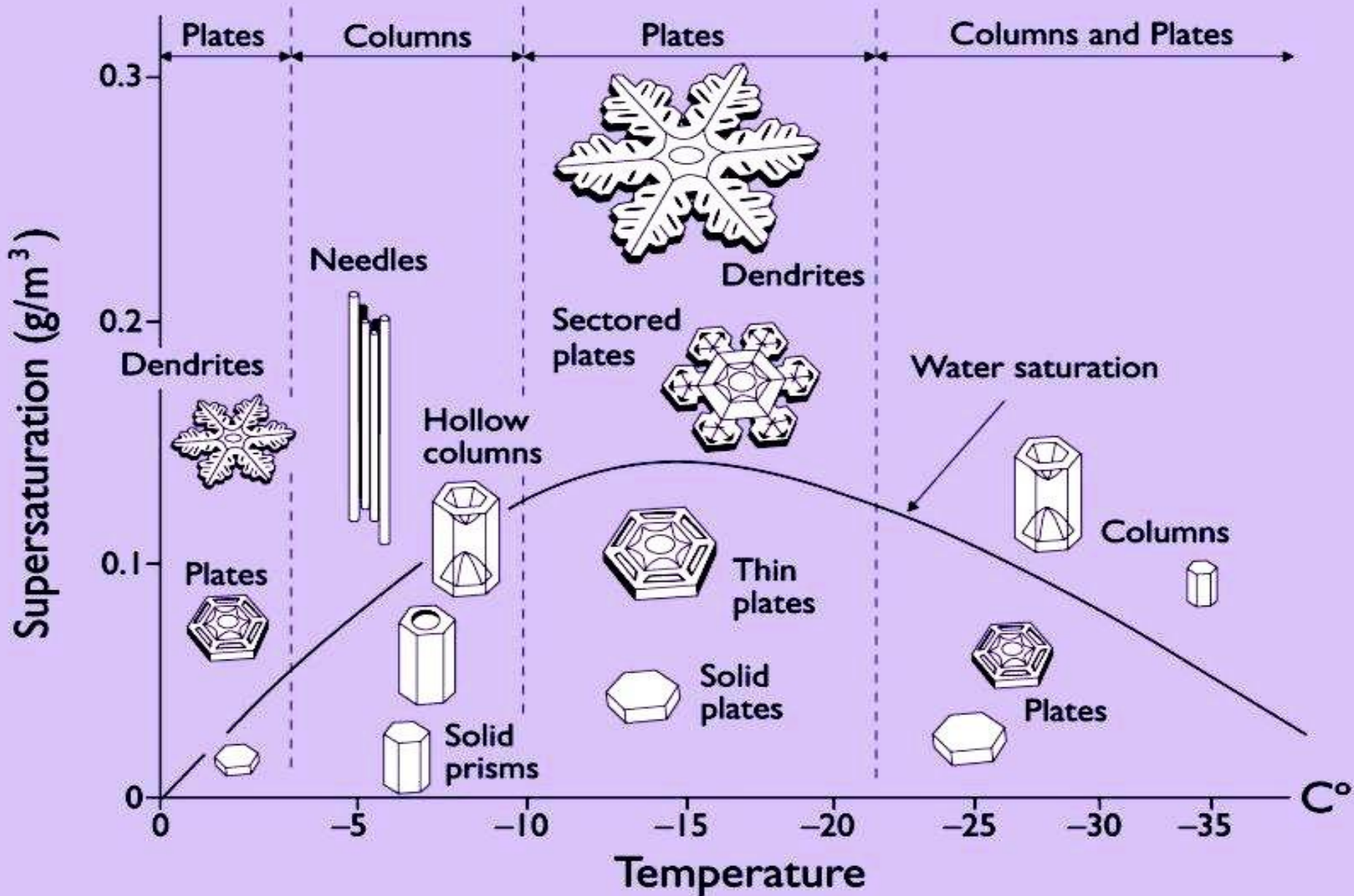


Fig. 4. Morphologies of hydrothermally grown pyrite. (a) Habits produced during steady-state conditions. T_m is the mean run temperature. The degree of supersaturation is known only approximately for this system. (b) Typical temperature vs. supersaturation paths (heavy dashed lines) and habits produced during quenching. T_q is the temperature at the beginning of the quench. Crystal forms are given in decreasing order of development using the letters $a = \{100\}$, $o = \{111\}$, $e = \{210\}$, $m = \{311\}$, and $d = \{110\}$. Subscripts s and sk indicate the associated forms are striated or skeletal, respectively, and parentheses indicate minor development of the form or feature.

Murowchick J.B. & Barnes H.L.
Effect of temperature and degree of
supersaturation on pyrite morphology //
Amer. Mineral. 1987. Vol. 72.
P. 1241-1250.

Степени пересыщения и переохлаждения - форма кристаллов льда





Зебры Нгоронгоро