САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

КИРЬЯНОВА

Елена Викторовна

ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ВАРИАЦИИ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ И СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

Специальность 25.00.05 - минералогия, кристаллография

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург

2009

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете

Научный консультант: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Аркадий Эдуардович Гликин
(СПбГУ, Санкт-Петербург).

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор Асхаб Магомедович Асхабов
(Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар);

доктор геолого-минералогических наук
Наталья Рафаиловна Хисина
(Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва);

доктор химических наук,
профессор Николай Александрович Чарыков
(ЗАО "Инновации Ленинградских институтов и
предприятий", Санкт-Петербург).

Ведущая организация: Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН
(Москва).

Защита состоится 21 мая 2009 г. в $15^{\underline{00}}$ часов в ауд. 52
на заседании совета Д 212.232.25 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, геологический факультет. E-mail: m-char@yandex.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета

Автореферат разослан апреля 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, М.В. Чарыкова
доктор геолого-минералогических наук

Актуальность проблемы. Основные явления и процессы кристаллизации, прежде всего морфология и кинетика роста кристаллов, а также фазовые равновесия, определяются структурным состоянием раствора и его зависимостью от физико-химических параметров системы. Значимость этого фактора неоднократно подчеркивалась в связи с решением задач генетической и экспериментальной минералогии и проблемами синтеза кристаллических материалов. Тем не менее, представления о реальном строении растворов, в особенности с доминирующими ионными и ионно-молекулярными взаимодействиями, в силу ряда объективных причин остаются весьма ограниченными, в отдельных случаях речь идет о ближнем порядке. Отчасти в связи с этим при минералого-генетическом анализе и экспериментальных исследованиях роста кристаллов данные аппроксимируют обычно монотонными зависимостями. Прежде всего, это касается огранения кристаллов – важнейшей и одновременно наиболее яркой характеристики кристаллического вещества, традиционно использующейся при реконструкции условий минералообразования. Монотонные зависимости составляют основу большинства моделей влияния концентрации и температуры на свойства растворов. Такие подходы оправданы для описания общих тенденций, но они заранее исключают из рассмотрения возможные особенности процессов, что влечет за собой потерю или искажение информации, в том числе генетической.

Цель исследования – выявление закономерностей связи кинетико-морфологических свойств кристаллов и физико-химических свойств растворов с основными параметрами модельных систем в свете проблемы структурного состояния среды кристаллизации.

Тема работы находится в русле исследований явлений кристаллизации, начатых в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН в 60-х гг. XX века В.В. Сипягиным и А.А. Черновым и в дальнейшем развивавшихся в лаборатории кристаллогенезиса кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ Т.Г. Петровым, Ю.О. Пуниным, А.Э. Гликиным, В.Д. Франке, С.Н. Бочаровым.

Основные задачи: 1) получение комплекса детальных экспериментальных закономерностей связи формы кристаллов синтетических аналогов минералов и модельных соединений с температурой, составом, пересыщением и pH в широком диапазоне изменения этих параметров; 2) экспериментальное исследование влияния состава раствора и органических

микропримесей на фазовые равновесия кристалл–раствор в модельных водно-солевых системах; 3) экспериментальное исследование зависимости термических и ИК-спектроскопических свойств, pH и светорассеяния растворов от их концентрации в связи с особенностями фазовых равновесий в модельных водно-солевых системах; 4) построение моделей основных элементов строения кристаллообразующих сред.

Научная новизна. Впервые на основе обширного экспериментального материала показана немонотонность зависимости огранения кристаллов от основных параметров кристаллизации – флюорита от температуры и pH, калийной селитры от состава раствора, соединений ряда барит-хашемит от изоморфного состава. Экспериментально показана одновременность изменения огранения парагенетичных кристаллов (флюорита с малладритом или авогадритом, лопецита с тарапакаитом и фазой β-$K_2Cr_2O_7$) при отсутствии единых морфологических схем. Впервые экспериментально выявлены условия появления ромбододекаэдра на флюорите (75−190 °C и pH=0−10, водные среды с Na_2SiF_6 и KBF_4) и острейшего ромбоэдра $\{0\bar{8}\bar{8}1\}$ на кальците (20 °C, pH=11−12, водно-сульфатные и водно-цитратные среды). Предложены модели адсорбционных эпитаксиальных структур, определяющих форму кристаллов.

Впервые обнаружено и детально исследовано на примере 8 модельных водно-солевых систем новое явление – осциллирующее изменение температур насыщения растворов с концентрацией кристаллизующегося вещества. Показано, что осцилляции температур насыщения сопровождаются немонотонным и согласованным изменением других свойств растворов – светорассеяния в нанометровом диапазоне, термических и ИК-спектроскопических (по ОН-связям) свойств и pH. Предложены модели строения простейших водно-солевых кластеров.

Впервые обнаружено и детально исследовано на примере 11 модельных систем (10 водно-солевых и водно-фосфорнокислотной) существенное влияние микропримесей ионных поверхностно-активных веществ на фазовые равновесия кристалл−раствор. Показано, что в присутствии органических добавок осцилляции температур насыщения сохраняются, а форма кривых насыщения часто усложняется.

Практическая значимость работы. Результаты исследований представляют собой качественно новую базу для поиска и оценки информативности морфологических критериев для анализа процессов и

выявления условий образования (преобразования) кристаллического вещества земной коры. Они были использованы при оптимизации технологий, основанных на кристаллизации; в связи с диссертационной темой выполнено 4 хоздоговорные работы (Гипрохим, 1988-1992 гг.).

Результаты исследований включены в программы лекционно-практических курсов для студентов геологического факультета СПбГУ («Минералогические модели морфогенезиса кристаллов», 1998; «Органическое вещество в геологических и технологических процессах», 1999; «Генетическая кристалломорфология, 1986-2008 гг.). Они использованы при создании электронного альбома по морфологии кристаллов и учебного CD-фильма "Образование кристаллов", предлагаемого как учебное пособие по кристаллогенезису, а также при подготовке образовательной программы по росту кристаллов для старших школьников. Материалы диссертации послужили основой для постановки студенческих научных работ: под руководством автора успешно защищены 12 курсовых работ и 2 бакалаврских диплома.

Фактическую основу диссертации составляют результаты синтеза и исследования морфологии кристаллов (свыше 340 экспериментов), фазовых равновесий кристалл–раствор (свыше 1400 экспериментов). Объекты исследований (более 25 соединений) в основном представлены синтетическими аналогами минералов (флюорита CaF_2, кальцита $CaCO_3$, барита $BaSO_4$, хашемита $BaCrO_4$, малладрита Na_2SiF_6, авогадрита KBF_4, арканита K_2SO_4, тарапакаита K_2CrO_4, лопецита $K_2Cr_2O_7$, нитратина $NaNO_3$, нитрамита NH_4NO_3, калийной селитры KNO_3, мирабилита $Na_2SO_4{\cdot}10H_2O$, тенардита Na_2SO_4), а также модельными соединениями (KBr, $NaBr{\cdot}2H_2O$, $RbNO_3$, $NaClO_3$, пр.). Среди объектов имеются кристаллы, использующиеся как оптические материалы (CaF_2, $CaCO_3$, KH_2PO_4). Некоторые из соединений входят в состав природного минерального сырья ($Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$, Na_2SO_4, $Na_2SO_4{\cdot}10H_2O$, разные селитры) или являются продуктами его переработки (H_3PO_4, $H_3PO_4{\cdot}0.5H_2O$, $(NH_4)_4P_2O_7$).

Эксперименты, направленные на изучение морфологии кристаллов и фазовых равновесий, выполнены в 77 модельных системах (2-, 3- и 4-компонентных). Температуры варьировали в диапазоне от 5 ^oC до 420 ^oC в водных средах и до 950 ^oC в растворах в расплаве, pH – от -1 до 14, давление – от 1 до 1000 атм. Менялось содержание микрокомпонентов. Использованы разные способы задания пересыщения; образование кристаллов происходило при прямом росте и в ходе мета- и биметасоматических реакций.

Для растворов $NaNO_3$ и KNO_3 массив данных по фазовым равновесиям дополнен данными по другим их свойствам – термическим (10 серий), ИК-спектроскопическим (30 опытов), светорассеянию (304 опыта) и pH (свыше 1300 опытов).

Достоверность данных обеспечивается использованием проверенных экспериментальных методик, высокой плотностью экспериментальных точек и согласованностью данных, полученных независимо различными методами.

Исследование особенностей роста кристаллов in situ и равновесий в растворах осуществлялось по хорошо отработанной микрокристаллизационной методике (Петров и др., 1983). Методика позволяет определять температуру насыщения с точностью ±0.05 ^oC, а также измерять скорости роста кристаллов в контролируемых условиях (ультратермостат Haake DC-30). Определение температуры насыщения основано на визуальной регистрации под микроскопом состояний роста и растворения пробного кристалла, находящегося в термостатированной кювете с раствором. Фазовые равновесия изучены с шагом по концентрации, составляющим в среднем 0.1-1.2% от содержания соли (в г / 100 г воды), что, по крайней мере, на порядок меньше, чем принято обычно при таких исследованиях. Все компоненты взвешивались (±0.01 г, для органических добавок ±0.00005 г). Рассчитывались погрешности с учетом точности взвешивания, массы навесок и потерь (минимальных) на испарение воды из раствора. Для повышения надежности выводов за основу принята удвоенная погрешность по составу – 0.3%. Достоверность данных обеспечивается также их согласованностью в пределах одной серии (проведение экспериментов в несколько «проходов», выборочная проверка ~5% точек, наличие или отсутствие перемешивания раствора) и в различных сериях (использование разных реактивов, отсутствие или наличие специально введенных органических примесей). Результаты исследований подтверждены при независимой проверке (С.И. Ковалев, Институт кристаллографии РАН).

Достоверность данных по фазовым равновесиям подкреплена выявленными закономерностями изменения других свойств растворов (термических, ИК-спектроскопических, светорассеяния и pH) для тех же диапазонов концентраций. Комплексный термический анализ (прибор STA 429, испарение жидкой пробы при равномерном нагреве, растворы, близкие к насыщению) выполнен к.х.н. В.Л. Уголковым (ИХС РАН), а ИК-спектроскопические исследования (Фурье-спектрометр Vertex, кварцевая

кювета, точность по температуре 1 ^{o}C, растворы, близкие к насыщению) проведены к.х.н. Д.А. Медведевой и к.х.н. Б.З. Волчеком (ИВС РАН) по стандартным методикам. Для исследования относительного светорассеяния использован волоконно-оптический прибор ИМС-2, регистрирующий неоднородности в среде размером от 10 до нескольких сотен нм (обратное малоугловое рассеяние, λ=780 нм, точностью по температуре 1 ^{o}C, растворы, близкие к насыщению; предоставлен НИИ лазерных исследований СПбГУ). Растворы для этих исследований были приготовлены на основе химических реактивов, применявшихся в экспериментах по фазовым равновесиям.

При изучении морфологии спонтанно образовавшихся кристаллов обращалось внимание на представительность выборок (обычно изучалось 30-100 кристаллов в опыте). Для исследования продуктов синтеза привлекались гониометрия, электронная микроскопия и микрозондовый анализ, кристаллооптический и иммерсионный методы, метод порошковой рентгенографии, включая терморентгенографию.

Личный вклад автора. Основная часть экспериментального материала получена непосредственно соискателем. Обработка результатов комплексного термического анализа и ИК-спектроскопических исследований растворов выполнена автором совместно с к.х.н. В.Л.Уголковым, к.х.н. Д.А. Медведевой, к.х.н. Б.З. Волчеком и к.х.н. М.Ю. Скрипкиным. В проведении отдельных модельных экспериментов участвовали коллеги из лаборатории кристаллогенезиса, а также студенты в рамках научных работ под руководством соискателя. Теоретическое осмысление экспериментальных закономерностей принадлежит, в основном, соискателю, оно базируется на современных представлениях кристаллогенезиса и теории растворов.

Основные защищаемые положения.

1. Форма кристаллов в общем случае меняется немонотонно с изменением параметров кристаллизации (состава, температуры, pH), что доказано экспериментально на примере соотношений простых форм {100}, {111}, {110}, {112} у флюорита в гидротермальных системах (минерализаторы NaCl, KF, $CaCl_2$ и $NaSiF_6$, 75–350 ^{o}C, pH=-1–14), в низкотемпературных водно-солевых средах (реакции $NH_4F+Ca(CH_3COO)_2$, $KF+Ca(NO_3)_2$ и $NH_4F+CaCl_2$, 20 ^{o}C, pH=-1–14) и в растворно-расплавной системе (растворители NaCl, NaF и $CaCl_2$, 650–950 ^{o}C), форм {100}, {001}, {011}, {110}, {210} у кристаллов соединений ряда барит–хашемит в водно-солевых средах (реакции

$BaCl_2+K_2SO_4+K_2CrO_4$ и $BaCl_2+K_2SO_4+K_2Cr_2O_7$, переменное соотношение изоморфных компонентов S и Cr, 20 °C), а также удлинения вдоль [001] у калийной селитры в водном растворе (43.0–44.5 и 55.0–57.5 г / 100 г H_2O, 20 °C); соотношение простых форм $\{10\bar{1}1\}, \{0001\}, \{01\bar{1}2\}$ и $\{08\bar{8}1\}$ у кальцита в водно-водно-солевой среде (реакция $K_2CO_3+CaSO_4$, 20 °C) меняется монотонно при pH=8–12.

2. Растворимость солей $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, $RbNO_3$, K_2SO_4, K_2CrO_4, KBr и $NaBr\cdot 2H_2O$ в интервале 15–45 °C испытывает множественные отклонения от монотонности в виде изломов, перегибов и экстремумов («температурно-концентрационные осцилляции фазовых равновесий кристалл–раствор»), до 2–4 мас. % по концентрации соли и 5–9 °C по температуре; они скоординированы с немонотонным изменением светорассеяния в нанометровом диапазоне, термических, ИК-спектроскопических (OH-связи) свойств и pH растворов при сохранении макроскопической гомогенности системы и, в основном, приурочены к относительно простым мольным соотношениям соли и воды в растворе.

3. Микропримеси ионных поверхностно-активных веществ ($5\cdot10^{-6}$–$5\cdot10^{-2}$ мас.%) смещают фазовые равновесия кристалл–раствор по температуре до 10 °C в водных растворах $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, $RbNO_3$, K_2SO_4, K_2CrO_4, KBr, $NaBr\cdot 2H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O$, $(NH_4)_4P_2O_7$, H_3PO_4 и $H_3PO_4\cdot 0.5H_2O$ в интервале 5–50 °C; эффективность примесей повышается в областях температурно-концентрационных осцилляций фазовых равновесий и в окрестностях эвтонических точек, а также при увеличении длины углеводородного радикала и наличии в их составе аминогруппы (по сравнению с сульфатной группой); эффект отсутствует в случае микродобавок неионных соединений.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации опубликованы в 21 научной статье, всего по теме диссертации более 75 публикаций. Материалы представлены более чем в 80 сообщениях на конференциях и семинарах разного уровня: Всесоюзном совещании «Теория и методология минералогии» (Сыктывкар, 1985; 1991), Всесоюзных и российских конференциях по росту кристаллов (Ереван, 1985; Москва, 1988, 2000, 2002, 2006, 2008; Харьков, 1992), Международном семинаре по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул (Харьков, 1994), Всесоюзной конференции «Основные проблемы теоретической и прикладной минералогии» (Москва, 1985), Всесоюзной и Российских совещаниях по экспериментальной

минералогии (Черноголовка, 1986, 1995, 2001), XI Всесоюзном совещании по рентгенографии минерального сырья (Миасс, 1989), Уральских кристаллографических совещаниях (Сыктывкар, 1990, 1998), VII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Саратов, 1991), XIV Европейской кристаллографической конференции (Эншеде, Нидерланды, 1992), VII Международном совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (С.-Петербург, 1995), XI и XII Международных конференциях по росту кристаллов (Гаага, Нидерланды, 1995; Иерусалим, Израиль, 1998), Международной конференции «Закономерности эволюции земной коры» (С.-Петербург, 1996), Международной конференции "Перспективы развития естественных наук на Западном Урале" (Пермь, 1996), Международном минералогическом семинаре «Структура и эволюция минерального мира» (Сыктывкар, 1997), V Международном симпозиуме по гидротермальным реакциям (Гатлинбург, США, 1997), Международном симпозиуме по истории минералогии и минералогических музеев (С.-Петербург, 1998), IX и X Съездах Российского Минералогического общества (С.-Петербург, 1999, 2004), XIV и XV Международных совещаниях по рентгенографии минералов (С.-Петербург, 1999, 2003), Международной конференции «Экологическая геология и рациональное недропользование» (С.-Петербург, 2000), Международной конференции «Минералогические музеи в XXI веке» (С.-Петербург, 2000), Международных конференциях «Кристаллогенезис и минералогия» (С.-Петербург, 2001, 2007), IV Международном симпозиуме по истории минералогии, геммологии, кристаллохимии и кристаллогенезису (С.-Петербург, 2002), Юбилейной Международной Федоровской сессии (С.-Петербург, 2003), Международном минералогическом семинаре «Теория, история, философия и практика минералогии» (Сыктывкар, 2006), VI Международном симпозиуме «Минералогические музеи» (С.-Петербург, 2008).

Результаты исследований доложены на семинаре по росту кристаллов кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.И. Ломоносова (Москва, 2007), семинаре «Химия растворов» Санкт-Петербургского городского отделения Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (С.-Петербург, 2007) и семинаре Отдела горения и взрыва Института проблем химической физики РАН (Черноголовка, 2007).

Объем и структура работы. Диссертация содержит 316 стр. текста, 113

рисунков, 14 таблиц; список литературы из 458 наименований и состоит из 5 глав. В первой главе рассмотрены тесно взаимосвязанные проблемы морфогенеза и кинетики роста кристаллов, фазовых равновесий кристалл–раствор и структуры растворов, обоснованы теоретические и экспериментальные предпосылки тонких кристаллизационных явлений, показана роль кристаллогенетических исследований при изучении процессов минералообразования, определены объекты и условия экспериментов. В остальных главах освещается направление исследований, в том числе приводятся необходимые литературные сведения, излагаются основные аспекты методик, наиболее важные экспериментальные данные и интерпретации закономерностей. В заключении подведены итоги обсуждения экспериментальных данных в связи с защищаемыми положениями.

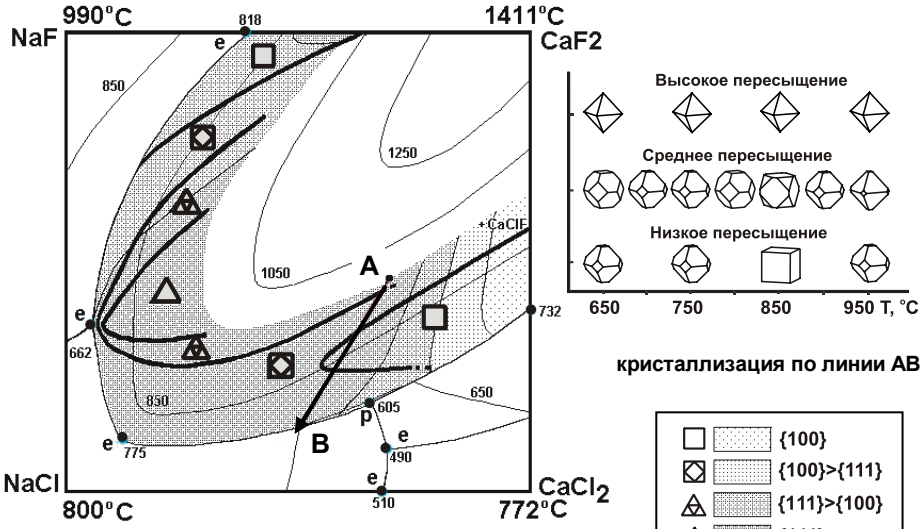
Исследования выполнены в 1981-2008 гг. в лаборатории кристаллогенезиса кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ за счет бюджетного финансирования (темы "Кристаллическое вещество в земной коре", "Фундаментальные закономерности морфогенеза при природном и экспериментальном минералообразовании"), с привлечением хоздоговорных средств (Гипрохим, 1988-1992 гг.); они были поддержаны программами Минвуза РФ ("Университеты России", раздел "Кристаллогенезис"), грантами РФФИ (94-05-16926, 96-05-66150, 96-05-66151; 96-05-66280; 01-05-64912, 04-05-64416) и грантами Фонда Европейского Сообщества (INTAS-93-2498; 93-2498Ext, 99-0247).

Благодарности. Приношу благодарность сотрудникам лаборатории кристаллогенезиса, рентгеновской лаборатории и кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ за помощь на разных этапах работы. Особенно признательна к.г.-м.н. В.Д. Франке, проф. Е.Н. Котельниковой, проф. В.Г. Кривовичеву, проф. С.В. Кривовичеву, к.г.-м.н. М.Ю. Синай, к.г.-м.н. О.С. Грунскому. Выражаю благодарность Л.А. Пьянковой, С.Н. Бочарову, Ю.В. Александровой, О.Ю. Казицыной, И.В. Новожиловой, В.А. Старковой, выполнявшим в разное время студенческие научные исследования под руководством соискателя. Благодарю за сотрудничество к.х.н. В.Л. Уголкова, к.х.н. Д.А. Медведеву, к.х.н. Б.З. Волчека, с.н.с. М.Д. Толкачева, к.х.н. М.Ю. Скрипкина, группу коллег из Казанского университета под руководством проф. А.И. Бахтина. Благодарю проф. А.Б. Кольцова, проф. Т.Г. Петрова и проф. Ю.О. Пунина за полезные дискуссии и советы.

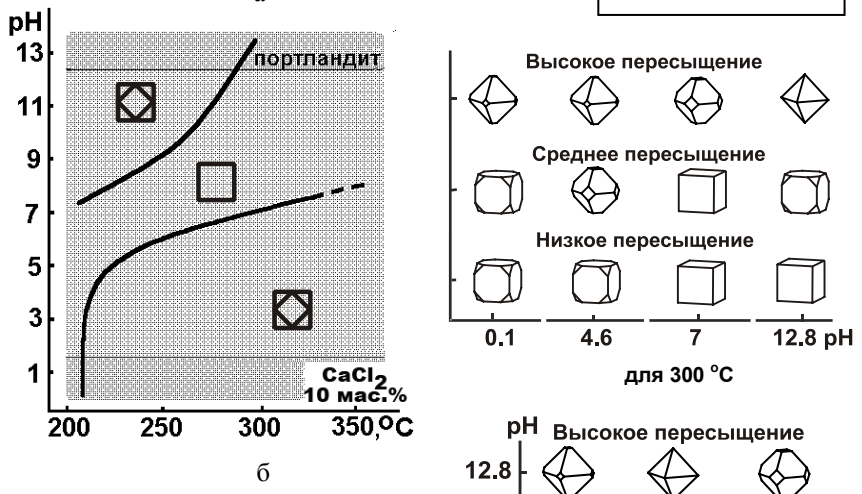
Выражаю сердечную признательность проф. С.К. Филатову, обратившему внимание на актуальность и перспективность исследований, инициировавшему постановку темы данной работы в рамках докторантуры и содействовавшему работе над ней. Я глубоко благодарна проф. А.Э. Гликину, который в течение многих лет направлял мою научную деятельность и стимулировал завершение работы над диссертацией.

Содержание работы (в соответствии с защищаемыми положениями).

1. Вариации формы кристаллов при изменении температуры и концентрации растворов. Принято считать, что форма кристаллов с изменением условий меняется однонаправлено. Однако в общем случае это изменение немонотонно. Наиболее полно это продемонстрировано на примере влияния температуры и pH на огранение синтетического флюорита. На рис. 1 показаны морфодромы (области стабильности) для разных габитусных типов кристаллов в исследованных системах. В растворно-расплавной системе CaF_2–$CaCl_2$–NaCl–NaF (рис. 1а) форма кристаллов определяется кубом и октаэдром. В окрестностях особых точек фазовой диаграммы (эвтектик и перитектик) морфодромы имеют усложненную конфигурацию, что создает условия для немонотонности зависимости огранения от температуры. Так, при снижении температуры вдоль линии AB (рис. 1а) при невысоком пересыщении октаэрический габитус сменяется кубическим при 850 ^oC, а затем вновь становится октаэдрическим, однако роль куба опять несколько возрастает при 650 ^oC. В этой же системе при 650 ^oC немонотонность развития куба и октаэдра обусловлена изменением пересыщения. Для гидротермальных систем с минерализаторами $CaCl_2$, NaCl и KF при прямом росте и при реакции Na_2SiF_6+$CaCO_3$ зависимости развития куба и октаэдра (рис. 1 б-в) или куба, октаэдра и ромбододекаэдра (рис. 1г) от температуры и pH немонотонны. Для гидротермальной системы с NaCl отметим «инверсию» морфологических рядов, а именно, при pH=6–10 и низком пересыщении локально усиливается куб, а при высоком пересыщении – октаэдр. С уменьшением пересыщения во всех системах немонотонность проявлена сильнее, что соответствует тенденции к усложнению формы кристаллов, связанной с этим параметром (Шубников, Парвов, 1969). В низкотемпературных условиях при реакциях KF+$Ca(NO_3)_2$, NH_4F+$Ca(CH_3COO)_2$ и NH_4F+$CaCl_2$ куб на флюорите в субнейтральных водных средах сменяется октаэдром или кубооктаэдром в кислых (pH= -0.7) или щелочных (pH=10–12).

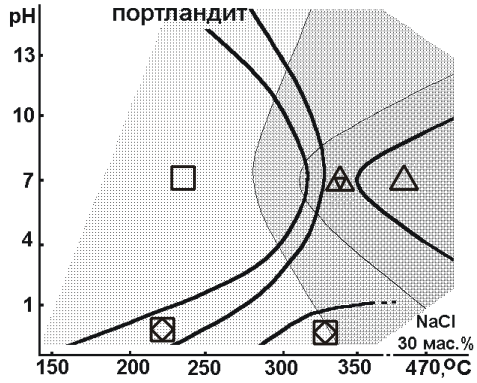


а

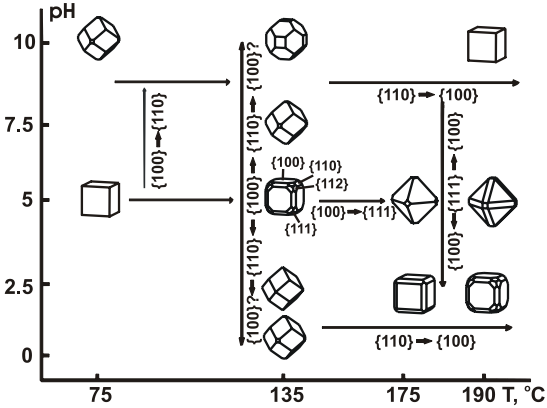


б

Рис. 1. Немонотонность изменения соотношения граней {100], {111} и {110} на флюорите в системах: а – CaF_2–NaCl–NaF–$CaCl_2$, б – CaF_2–$CaCl_2$–H_2O, в – CaF_2–NaCl–H_2O, г – $CaCO_3$–Na_2SiF_6–H_2O. Морфодромы: низкое пересыщение – жирные линии, высокое пересыщение – штриховка.



для 300 °C в



г

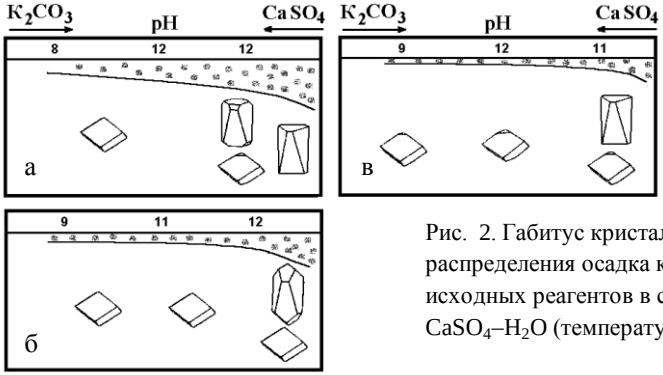
Рис. 1. Продолжение.

Монотонно изменяется ограненение флюорита с температурой и pH в гидротермальных системах с KCl (18.3 мас.%) при 350–420 °C и pH=5–12 ({111}→ {111}+{100} при снижении температуры и повышении pH), с K_2SO_4 (10 мас.%) при 250–350 °C и pH=7–12 ({100}, переход к {111} при 350 °C и pH=12), а также при реакции KBF_4+$CaCO_3$ в водной среде при 75–190 °C и pH=0–8 ({100}, переход к комбинации с {110} при 135–190 °C и pH= 4–8).

Ограненение флюорита зависит монотонно от pH в низкотемпературных водных средах при реакциях NaF+$CaCl_2$ и KF+$CaCl_2$ – октаэдр или кубооктаэдр в кислой среде меняется на куб в субнейтральных и щелочных средах; при реакциях NaF+$Ca(NO_3)_2$ и NH_4F+$Ca(NO_3)$ куб стабилен в диапазоне pH=-0.7–12.

Для кальцита в низкотемпературных водно-солевых системах (реакции Li_2CO_3, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ или K_2CO_3 с $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(NO_3)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ и $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$) выделено 2 типа габитуса кристаллов – ромбоэдрический R (комбинация габитусной простой формы $\{10\bar{1}1\}$ со слабо развитыми гранями {0001 и/или $\{01\bar{1}2\}$ и остроромбоэдрический r (комбинация габитусной простой формы $\{08\bar{8}1\}$ с

развитым пинакоидом, реже со слабо развитыми гранями $\{10\bar{1}1\}$ или $\{01\bar{1}2\}$). Кристаллы R-типа образуются в широком диапазоне pH=4–12 и встречаются во всех системах. Кристаллы r-типа найдены в системах с ионами SO_4^{2-} и $C_6H_5O_7^{3-}$ при pH=10–12. Для этих систем габитус кальцита с повышением pH меняется монотонно от ромбоэдрического R к остроромбоэдрическому r (рис. 2).



Добавки:
а – кислота,
б – отсутствуют,
в – щелочь

Рис. 2. Габитус кристаллов и характер распределения осадка кальцита относительно исходных реагентов в системе K_2CO_3–$CaSO_4$–H_2O (температура роста 20 °C).

При низкотемпературном синтезе кристаллов ряда барит-хашемит $BaSO_4$–$BaCrO_4$ в системах $BaCl_2$–K_2SO_4–K_2CrO_4–H_2O и $BaCl_2$–K_2SO_4–$K_2Cr_2O_7$–H_2O при низких скоростях кристаллизации по рентгенографическим и микрозондовым данным изоморфная смесимость нарушается. Выделено 9 габитусных типов кристаллов, различающихся направлением удлинения и уплощением. Огранение кристаллов меняется немонотонно в окрестностях точек нарушения изоморфной смесимости (рис. 3).

Рис. 3. Немонотонность огранения кристаллов ряда барит-хашемит (температура роста 20 °C).

Вариации состояния среды при изменении параметров системы проявляются в морфологии и кинетике роста кристаллов. Ведущая роль при

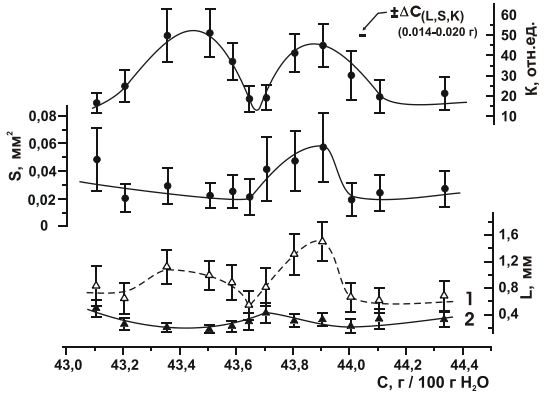
морфогенезисе отводится адсорбционной пленке (Петров, 1964). Устойчивость первого (переходного) адсорбционного слоя и степень кристаллохимического подобия адсорбционного каркаса плоским сеткам кристалла определяют морфогенетическую эффективность адсорбатов (Glikin, 1981; Кирьянова, Гликин, 1986 и др.). Статистический характер адсорбции отражен в модели двумерного кластерообразования (Мелихов и др. 2002). Нами показано, что огранение флюорита кубом или октаэдром определяется конкуренцией кластеров согласно следующим адсорбционным схемам: $CaF_2^{111}/NaF^{111}/NaCl^{111}$, $CaF_2^{100}/KCaF_3^{100}/CaCl_2^{100}$, $CaF_2^{100}/NaF^{100}/NaF^{100}$ и пр. (подложка / переходный слой / адсорбционная пленка; приведены символы эпитаксиальных граней). Устойчивость куба в водных средах определяется адсорбцией портландитовых комплексов: $CaF_2^{100}/Ca(OH)_2^{10\,\bar{1}0}/H_2O_{куб.}^{100}$. Огранение флюорита ромбододекаэдром, редким на синтетических и распространенным на природных кристаллах, является следствием специфической адсорбции кластеров малладрита – $CaF_2^{110}/NaF^{110}/Na_2SiF_6^{01\,\bar{1}0}$ и $CaF_2^{110}/NaF^{110}/Na_2SiF_6^{0001}$ или авогадрита – $CaF_2^{110}/KF^{110}/KBF_4^{100}$ и $CaF_2^{110}/KF^{110}/KBF_4^{001}$.

Обратим внимание, что огранение флюорита и парагенетичных ему кристаллов малладрита и авогадрита меняется скоординировано, что связано, по-видимому, с реализацией «зеркальных» схем адсорбции. Так, максимальное развитие пинакоида {0001} и призмы $\{01\bar{1}0\}$ на малладрите при его ассоциации с ромбододекаэдрическими кристаллами флюорита обусловлено специфической адсорбцией флюоритовых комплексов: $Na_2SiF_6^{0001}/NaF^{110}/CaF_2^{110}$ и $Na_2SiF_6^{01\,\bar{1}0}/NaF^{110}/CaF_2^{110}$. Псевдокубический облик авогадрита в ассоциации с флюоритом, имеющим в огранении ромбододекаэдр, определяется адсорбцией флюоритовых комплексов на гранях {100} и {001}: $KBF_4^{001}/KF^{110}/CaF_2^{110}$; $KBF_4^{100}/KF^{110}/CaF_2^{110}$. Сходные кристалломорфологические явления выявлены при совместной кристаллизации структурных аналогов орто- и диортосиликатов – лопецита α-$K_2Cr_2O_7$, тарапакаита β-K_2CrO_4 и β-$K_2Cr_2O_7$.

Огранение кальцита ромбоэдром $\{08\bar{8}1\}$ в комбинации с развитым пинакоидом – следствие адсорбции метастабильных комплексов гипса: $CaCO_3^{01\,\bar{1}0}/CaSO_4{\cdot}2H_2O^{001}$ и $CaCO_3^{0001}/CaSO_4{\cdot}2H_2O^{101}$ (появление острейшего ромбоэдра рассматриваем как результат адсорбционного торможения слоев роста на гранях призмы $\{01\bar{1}0\}$). Предложенная схема влияния сульфат-иона на огранение кальцита согласуется с физико-химической моделью формирования Белореченского месторождения барита (Кирьянова и др., 1998).

Морфологическая изменчивость кристаллов ряда барит-хашемит в окрестностях точек нарушений изоморфной смесимости свидетельствует о влиянии особенностей структуры кристаллов на адсорбционные процессы. Барит относится к пр. гр. *Pnma*, а для хашемита предполагается пр. гр. $Pn2_1a$ (Duesler, Foord, 1986).

При детальных исследованиях выявляется осциллирующий характер вариаций формы кристаллов. Так, габитус и метрические характеристики кристаллов калийной селитры KNO_3 (рис. 4) в зависимости от состава раствора меняются неоднократно и немонотонно в узких интервалах концентраций (43.0–44.5 и 55.0–57.5 г KNO_3 / 100 г H_2O, насыщение при 27.5–28.5 и 34.7–36.2 °C).



Размеры кристаллов:
1 – L_1 (|| [001]),
2 – $10 \cdot L_2$ (⊥ [001]),
$S = L_1 * L_2$,
$K = L_1 / L_2$.

Рис. 4. Габитусные и метрические характеристики кристаллов калийной селитры (температура роста 20 °C).

Сложные вариации формы кристаллов $NaClO_3$ (рис. 5) в зависимости от температуры характерны для областей с аномалиями скоростей роста, связь которых с объемными свойствами растворов доказана.

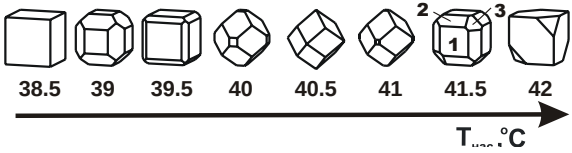


Рис. 5. Немонотонность развития куба (1), ромбододекаэдра (2) и тетраэдра (3) на кристаллах $NaClO_3$ при $\Delta T = 0.5$ °C (фрагмент по: Гликин, Бочаров, Кирьянова и др., 2003).

Немонотонность зависимости формы кристаллов от параметров системы обусловлена структурными перестройками в жидкой фазе, происходящими при изменении условий. Наиболее активно эти изменения протекают в окрестностях особых точек фазовых равновесий – эвтектических и перитектических, что согласуется с данными, полученными при рентгенографических исследованиях растворов (Hertz, Mazitov, 1981; Хрипун, 1992 и др.), а также точек нарушения

изоморфной смесимости. Осциллирующие вариации формы кристаллов, в том числе обусловленные кинетическими аномалиями, связаны с тонкими структурными перестройками в среде. Спрогнозировано, что «аномалии скоростей роста кристаллов отражают аномалии термодинамических свойств растворов» (Пунин, Петров, 1972). Наши кристаллогенетичесие данные, а также другие многочисленные свидетельства перестроек в воде и водных растворах (Полосин, Шахпаронов, 1939; Бергман, 1942; Vaslov, 1971; Пунин, Петров, 1972; Крестов, 1973; Франке, Пунин, 1973; Хрипун, 1992; Латышева, 1998; Dougherty, Howard, 2003; мн. др.) обусловили обращение к этой проблеме (раздел 2), имеющей большое значение для генетической минералогии (Овчинников, Масалович, 1977; 1981).

2. Вариации свойств растворов при изменении их состава. Нами впервые показано на примере ряда модельных водно-солевых систем, что растворимость солей, характеристики ИК-спектров, светорассеяние, термические свойства и pH растворов испытывают согласованные осцилляции при изменении их состава. Эти результаты являются экспериментальным обоснованием упомянутого выше прогноза (Пунин, Петров, 1972) относительно множественных аномалий термодинамических свойств растворов.

Фазовые равновесия кристалл–раствор детально изучены нами в бинарных системах (соли NH_4NO_3, $NaNO_3$, KNO_3, $RbNO_3$, K_2SO_4, K_2CrO_4, KBr и $NaBr{\cdot}2H_2O$; 0.6-34.3 моль соли / 1 кг воды, 5-50 ^oC). Выбор объектов и условий экспериментов обусловлен применением микрокристаллизационной методики. Прецизионность определений температур насыщения обеспечивается высокими скоростями роста кристаллов этих солей и отсутствием «мертвой» области пересыщений, в пределах которой признаки роста и растворения не наблюдаются. Обратим внимание, что экспериментальные точки укладываются в разброс литературных данных по растворимости. Однако при высокой их плотности определяется серия участков в диапазоне 15–45 ^oC, в пределах которых локализуются экстремумы, изломы и перегибы, подтвержденные точками на их крыльях и воспроизводящиеся в разных экспериментальных сериях и условиях. Нарушения монотонности наблюдаются в узких интервалах концентраций солевого компонента (<2–4%) и по амплитуде достигают 5–9 ^oC. На рис. 6 на примере растворов KNO_3 показана воспроизводимость осцилляций растворимости соли: экспериментальные точки на максимуме, в минимуме и в изломе получены нами в разное время на разных реактивах, а также при

независимых исследованиях С.Н. Ковалевым в Институте кристаллографии РАН. Перемешивание раствора не влияет на температуру насыщения раствора, в том числе в областях с осцилляциями.

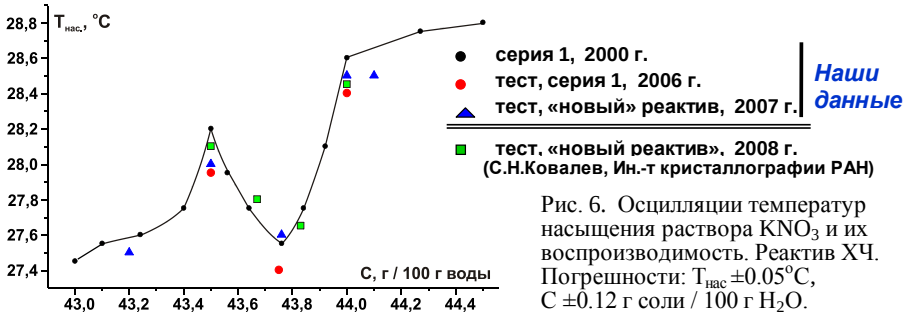
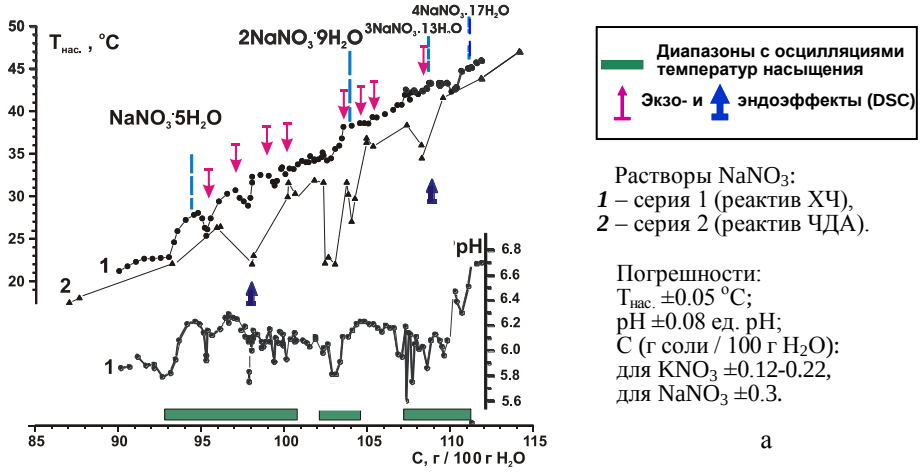


Рис. 6. Осцилляции температур насыщения раствора KNO_3 и их воспроизводимость. Реактив ХЧ. Погрешности: $T_{нас}$ ±0.05°C, C ±0.12 г соли / 100 г H_2O.

Осцилляции температур насыщения в виде экстремумов и изломов зафиксированы для растворов $NaNO_3$ (рис. 7а) в трех, а для растворов KNO_3 (рис. 7б) – в пяти диапазонах концентраций. Для растворов K_2CrO_4, NaBr и KBr осцилляции температур насыщения имеют вид изломов и перегибов (рис. 8, *жирные кривые*). Множественные изломы обнаружены на кривой насыщения растворов $RbNO_3$ относительно фазы $RbNO_3$ (*P31m*), экстремумы и изломы – на кривой насыщения растворов K_2SO_4 относительно фазы K_2SO_4 (*Pnma*).

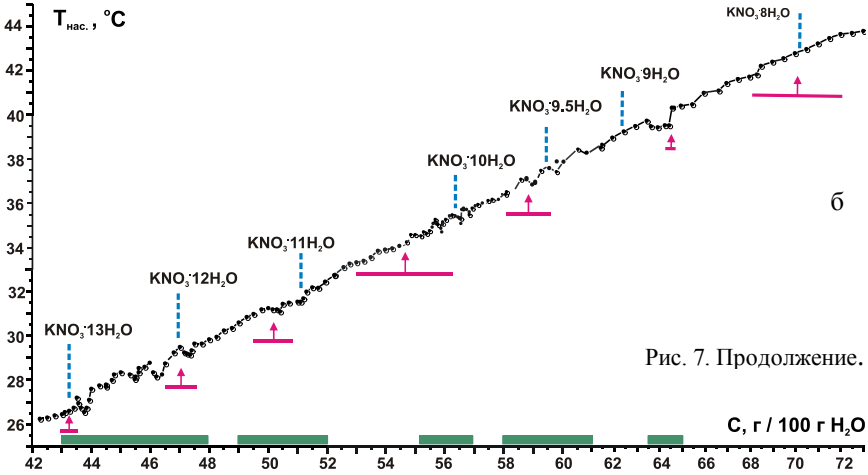


Растворы $NaNO_3$:
1 – серия 1 (реактив ХЧ),
2 – серия 2 (реактив ЧДА).

Погрешности:
$T_{нас.}$ ±0.05 °C;
pH ±0.08 ед. pH;
C (г соли / 100 г H_2O):
для KNO_3 ±0.12-0.22,
для $NaNO_3$ ±0.3.

а

Рис. 7. Осцилляции температур насыщения ($T_{нас}$), pH и термические эффекты (единичные или области) для растворов $NaNO_3$ (а) и KNO_3 (б). Кристаллические фазы: нитратин $NaNO_3$ $(R\bar{3}c)$, калийная селитра KNO_3 (*Pnma*).



б

Рис. 7. Продолжение.

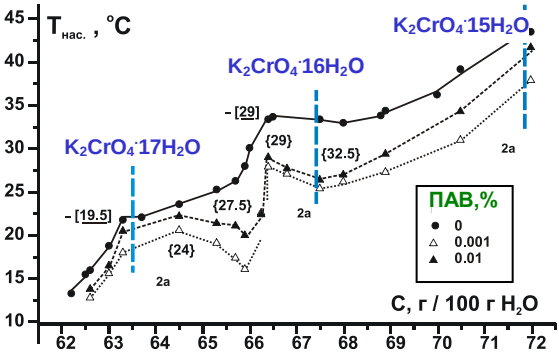
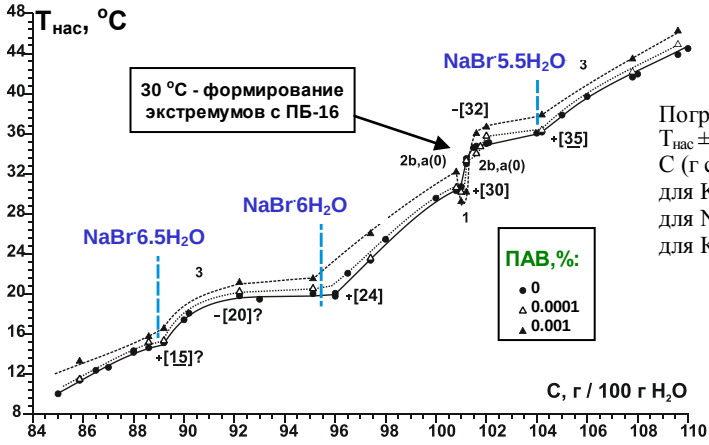


Рис. 8. Осцилляции температур насыщения ($T_{нас}$) в отсутствие и в присутствии ($C_{16}H_{33}NC_5H_5Br$, ПБ-16) для растворов K_2CrO_4 (а), NaBr (б) и KBr (в).

Кристаллические фазы:
K_2CrO_4 (*Pnma*) тарапакаит,
$NaBr{\cdot}2H_2O$ ($P2_1/c$),
KBr ($Fm\bar{3}m$).

а



Погрешности:
$T_{нас}$ ±0.05°C;
C (г соли / 100 г H_2O):
для K_2CrO_4 ±0.19-0.22,
для NaBr ±0.26-0.33,
для KBr ±0.16-0.25.

б

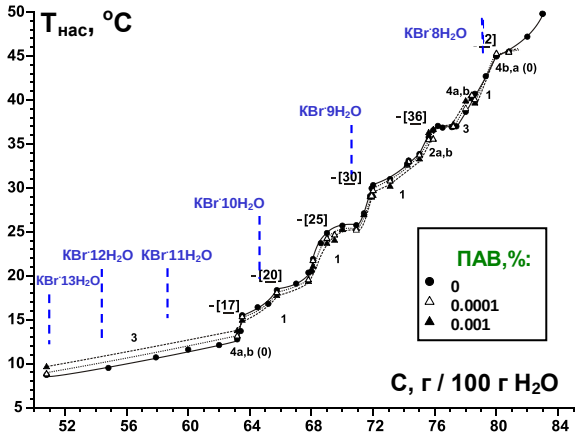


Рис. 8. Продолжение.

в

Для растворов NH_4NO_3 (рис. 9) осцилляции наблюдаются на кривых насыщения, определенных для нитрамита и двух других модификаций NH_4NO_3, одна из которых (условно фаза X1) выявлена нами впервые. Все осцилляции приурочены к окрестностям особых точек фазовой диаграммы. Изломы выявлены вблизи эвтоники *E1* 16.2 °C, а экстремумы – в окрестностях эвтоники *E2* 32.2 °C и точки *Rot.* 30.2 °C. Точка *Rot.* соответствует по температуре фазовому переходу нитрамита в ротационно-кристаллическое состояние при нагревании на воздухе (Stepanov et al., 1994).

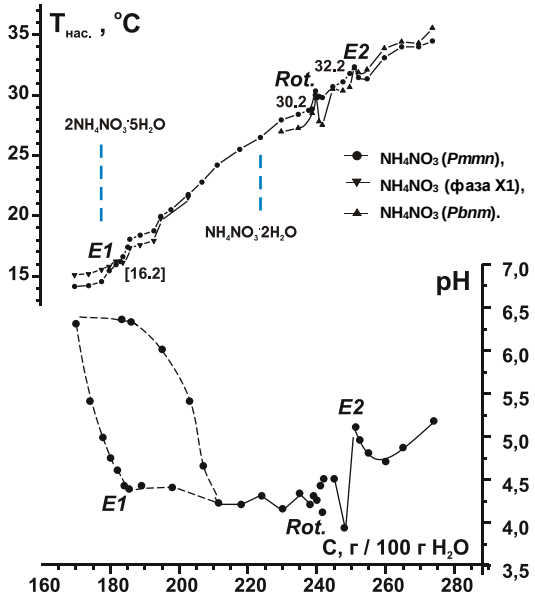


Рис. 9. Осцилляции температур насыщения ($T_{нас}$) и pH растворов NH_4NO_3.

$T_{нас.}$ ± 0.05 °C;
C ±0.52-0.61 г NH_4NO_3 / 100 г H_2O,
pH ±0.45 ед. pH.

Отметим, что нами обнаружены вторые модификации $NaNO_3$ и KNO_3,

отличающиеся от нитратина и калийной селитры по температуре насыщения. Осцилляции температур насыщения для новых и известных модификаций этих солей наблюдаются в одних диапазонах концентраций, и они сходны по форме. Вторая модификация $NaNO_3$ имеет с нитратином эвтонику при 102.3 г $NaNO_3$ / 100 г H_2O, она стабильна выше 32 ^oC. Вторая модификация KNO_3 метастабильна, что согласуется с данными терморентгеновского исследования, подтвердившего отсутствие фазовых переходов в калийной селитре KNO_3 (*Pnma*) в интервале 20-50 ^oC (Пьянкова, Кирьянова и др., 2001).

Индивидуальные особенности структуры растворов определяют максимальную амплитуду (ΔT) осцилляций температур насыщения. Как следует из данных на рис. 10, зависимость амплитуды от растворимости солей (средние значения указаны на горизонтальных осях) отсутствует. Однако во всех случаях амплитуда осцилляций увеличивается в 1.5-2 раза, если вместо реактива марки ХЧ используется соответствующий реактив марки ЧДА. Причиной этого, по-видимому, является увеличение валового содержания (в 2-4 раза) примесей, привносимых в раствор реактивом.

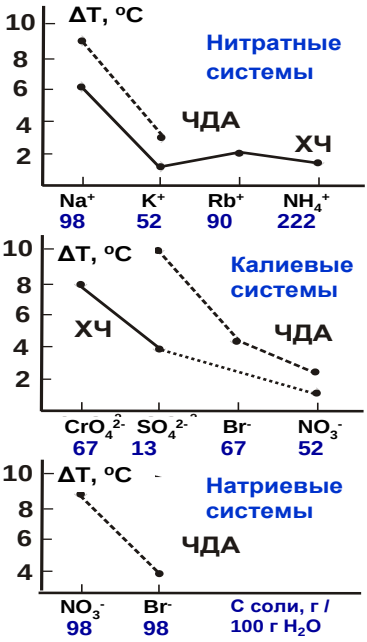


Рис. 10. Амплитуда (ΔT) осцилляций температур насыщения при использовании химических реактивов марок ХЧ и ЧДА. На горизонтальных осях приведены средние значения растворимости солей в воде для интервала 5-50 ^oC.

Особенностью осцилляций температур насыщения является их приуроченность к определенным составам растворов – простейшим (или близких к таковым) мольным соотношением соли и воды. Эти соотношения могут быть представлены как составы псевдосоединений кристаллогидратного типа, предположительно образующихся в жидкой фазе. Для растворов $NaNO_3$ эмпирические составы псевдосоединений подчиняются закономерности $nNaNO_3 \cdot (4n+1)H_2O$ (целые n=1–4), для растворов KNO_3 они соотносятся с составами $KNO_3 \cdot nH_2O$ (целые n=13–8 и n=9.5). Аналогичные тенденции

наблюдаются для растворов K_2CrO_4, NaBr, KBr (рис. 8) и NH_4NO_3 (рис. 9). С учетом литературных данных о координации ионов в концентрированных растворах (Васин и др., 1980; Gaminiti et. al., 1980; Крестов и др., 1987; Федотова и др., 2002; и др.) нами показано, что эти псевдосоединения могут быть представлены в полиэдрическом виде как гидратированные контактные ионные пары или их ассоциаты.

Эволюция состава и строения таких ассоциатов при концентрировании раствора сопряжена с уменьшением степени их гидратированности, тенденцией к полимеризации и постепенному обобществлению координационных полиэдров противоионов, что соответствует известным общим положениям. Снижение амплитуды осцилляций температур насыщения происходит согласно последовательностям: для нитратных систем – катионов $Na^+ \rightarrow K^+$, Rb^+, NH_4^+, для калиевых систем – анионов $CrO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ и $Br^- \rightarrow NO_3^-$, для натриевых систем – анионов $NO_3^- \rightarrow Br^-$ (рис. 10), что коррелирует с уменьшением гидратированности найденных псевдосоединений. Для растворов $RbNO_3$ и K_2SO_4 выявить подобные псевдосоединения пока не удалось.

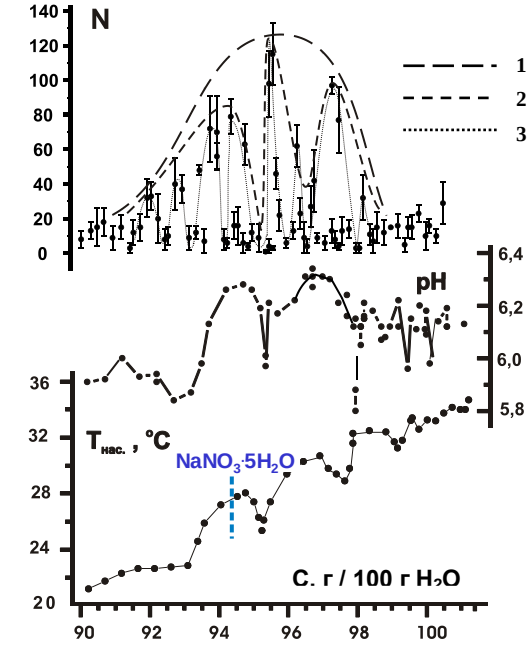
Осцилляции температур насыщения сопровождаются закономерными вариациями значений pH. Так, для растворов $NaNO_3$ (рис. 7а) на границе области температурных осцилляций средний уровень pH меняется скачкообразно, а в пределах самой области pH испытывает резкие колебания. Прослеживается устойчивая тенденция к взаимному соответствию температурных минимумов и минимумов pH, что является общим для всех изученных систем. В случае изломов повышение значений pH происходит при концентрациях несколько меньших, а повышение – при несколько больших, чем концентрации растворов в особых точках. Для растворов NH_4NO_3 (рис. 9) кривая pH распадается на 2 ветви в окрестностях эвтоники *E1*, что указывает на крайнюю нестационарность состояния системы, а в окрестностях эвтоники *E2* она испытывает резкий скачок, свидетельствующий о быстром переходе системы в новое состояние в узком интервале концентраций.

Комплексный термический анализ впервые привлечен для исследования проявлений вариаций надмолекулярной организации в термических свойствах растворов. На кривых DSC для растворов $NaNO_3$ и KNO_3 были выявлены экзоэффекты (локальные минимумы, изломы с уменьшением угла наклона), тяготеющие к составам растворов, соответствующим упомянутым псевдосоединениям, а также эндоэффекты (изломы с увеличением угла

наклона), приходящиеся на промежуточные составы (рис. 7). При этом для растворов $NaNO_3$ количество выявленных экзоэффектов, ассоциирующихся с тем или иным псевдосоединением, тем меньше, чем сложнее его состав. Так, наибольшее количество экзоэффектов приходится на состав простейшего псевдосоединения $NaNO_3 \cdot 5H_2O$, предваряющего первый по концентрации диапазон с осцилляциями температур насыщения (он отмечен горизонтальной полосой на рис. 7а), представленными тремя выраженными максимумами. Для растворов KNO_3 наблюдается удовлетворительная количественная корреляция между найденными псевдосоединениями, группами экзоэффектов (соответствующие им составы соотносятся с положением основания стрелок-указателей) и диапазонами с осцилляциями температур насыщения (они отмечены горизонтальными полосами на рис. 7б). Последний по концентрации экзоэффект для растворов KNO_3 не является исключением, поскольку в другой экспериментальной серии ему соответствует слабый излом. Выявленными нами термические эффекты на кривых DSC относятся к области недосыщения растворов. Они возникают при концентрациях, когда в растворе формируются либо распадаются (перестраиваются) надмолекулрные образования, например, на основе псевдосоединений кристаллогидратного типа.

Светорассеяние в нанометровом диапазоне впервые детально изучено в зависимости от концентрации раствора. Его наличие в макроскопически гомогенных растворах свидетельствует о флуктуациях концентрации (Шахпаронов, 1976) и формировании в растворе дополнительных поверхностей раздела вследствие образования надмолекулярных структур (Анисимов, Городецкий, 1987) или кластеризации в состоянии предрасслаивания (Маломуж, 2007). Для растворов $NaNO_3$ (рис. 11а) светорассеяние N в области осцилляций температур насыщения повышается (кривая 1), но меняется многократно и немонотонно. Три отчетливых максимума значений N (кривая 2) коррелируют с тремя максимумами температур насыщения и максимумами pH. Просматриваются детали более высокого порядка (кривая 3). Для растворов KNO_3 (рис. 11б) в области комбинированной осцилляции «максимум-минимум-излом» на кривой насыщения светорассеяние также повышено. Четыре локальных максимума значений N (отмечены треугольниками под кривой N_{min}) соотносятся с составом псевдосоединения, температурным максимумом и двумя изломами (отмечены треугольниками под кривой насыщения), а наибольший локальный минимум значений N – с температурным минимумом.

Осциллирующий характер вариаций нанонеоднородности макроскопически гомогенных растворов в областях осцилляций температур насыщения указывает на многочисленные перестройки надмолекулярных структур.

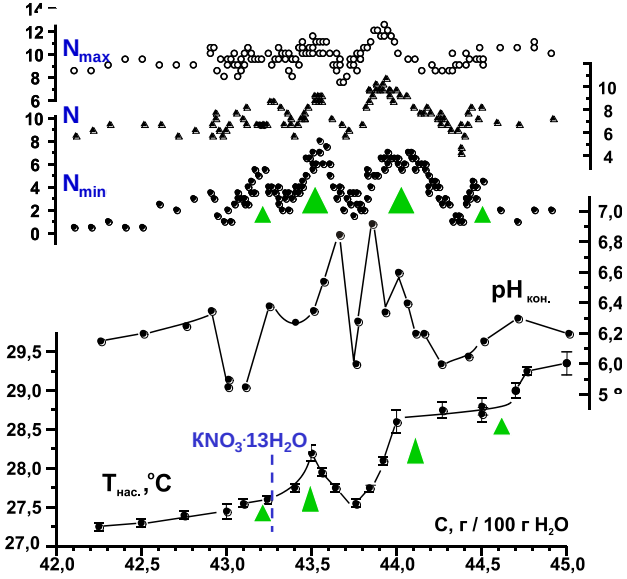


Кривые 1-3 – разные уровни интерполяции значений N.

Рис. 11. Осцилляции температур насыщения ($T_{нас.}$), pH и светорассеяние (N) для водных растворов $NaNO_3$ (а) и KNO_3 (б) при 29 °C.

Погрешности:
$T_{нас.}$ ± 0.05 °C;
C (г соли / 100 г воды):
для кривой насыщения ±0.3,
для кривой N ±0.02;
pH ±0.08 ед. pH.
N ±1 усл. ед.

а



N_{min}, N, N_{max} - минимальное, среднее и максимальное значения относительного светорассеяния.

б

Погрешности:
$T_{нас.}$ ± 0.05 °C;
C (г соли / 100 г воды):
для кривой насыщения ±0.12,
для кривой N ±0.03;
pH ±0.12 ед. pH,
N ±1 усл. ед.

ИК-спектроскопические исследования дают однозначный ответ о наличии структурных перестроек в среде. С этой целью нами впервые на высоком уровне детальности проанализирована концентрационная зависимость характеристик ИК-спектров (рис. 12) поглощения воды в растворах KNO_3, близких к насыщению. Исследования выполнены в интервале концентраций 43.25-44.80 г соли / 100 г воды, для которого изучены и другие свойства растворов.

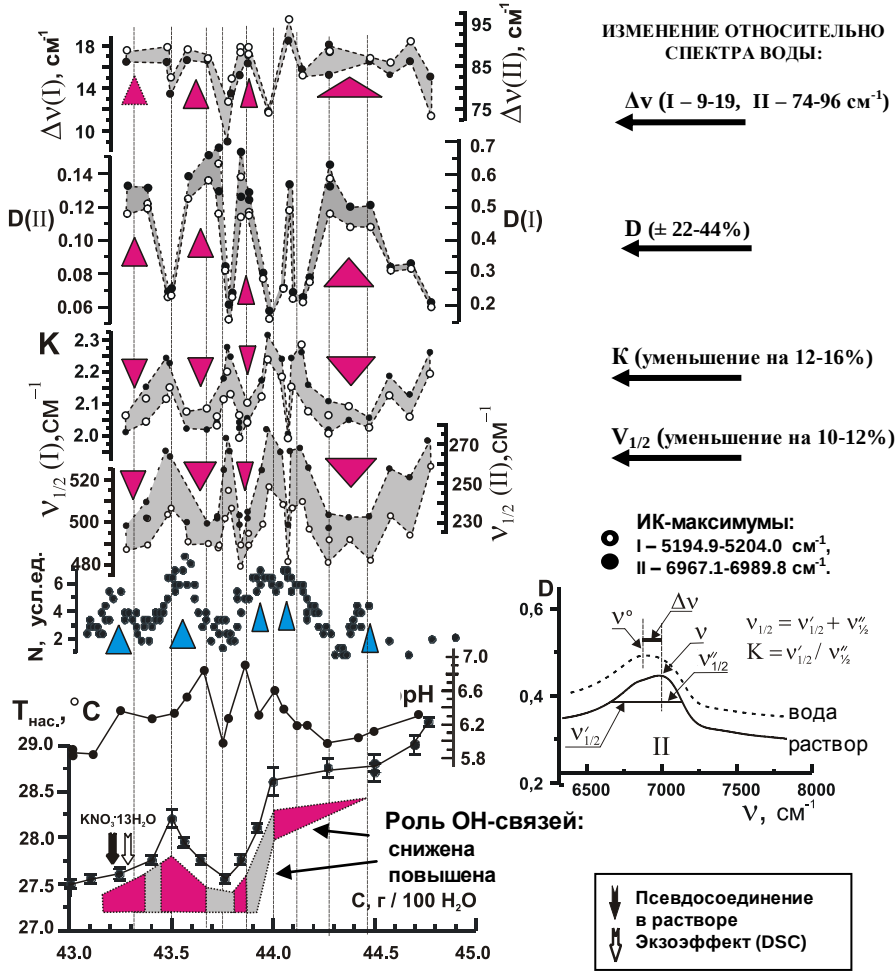


Рис. 12. Температуры насыщения ($T_{нас.}$), pH, светорассеяние (N) и ИК-параметры (29 °C) для водных растворов KNO_3. Погрешности: $T_{нас.}$±0.05 °C, C (г KNO_3 / 100 г H_2O): для кривых $T_{нас.}$ и pH ± 0.12, для кривых N и ИК-параметров ± 0.03.

Величина сдвига (Δν) максимумов I и II в высокочастотную область по сравнению со спектром для воды, их оптическая плотность (D), полуширина ($\nu_{1/2}$) и коэффициент асимметрии (К) с концентраций меняются многократно и немонотонно, скоординировано как между собой, так и со светорассеянием (N), температурой насыщения ($T_{нас.}$) и pH. Отметим локальные снижения роли ОН-связей в структуре раствора, о чем свидетельствуют одновременное уменьшение значений $\nu_{1/2}$ и К и повышение значений D и Δν (соответствующие интервалы составов отмечены у кривых треугольниками). При тех же условиях относительно повышено светорассеяние (треугольники под кривой N) и, по-видимому, pH. Снижение вклада ОН-связей в структуру раствора приурочено к составу псевдосоединения, к температурному максимуму, восходящему крылу температурного минимума и области концентраций, следующей за изломом на кривой насыщения; оно может быть обусловлено миграцией молекул воды между надмолекулярными структурами.

Не исключено, что температурная зависимость водородных связей определяет отмеченную нами повторяемость многих особых температурных точек (при их проекции на усредненные в линейном приближении кривые насыщения) для растворов разных солей: 19.5-20 °C (K_2CrO_4, K_2SO_4, NaBr, KBr), 24-25 °C (K_2SO_4, NaBr, KBr), 29-30 °C (NH_4NO_3, $NaNO_3$, K_2CrO_4, K_2SO_4, KBr), 32 °C (NH_4NO_3, $NaNO_3$, KNO_3, NaBr) и 35-36 °C ($NaNO_3$, KNO_3, KBr). Этот вывод существенен в связи с общими закономерностями структурных трансформаций в природных кристалллообразующих системах, включая стадийность процессов минералообразования (Овчинников, Масалович, 1981).

Немонотонность изменения свойств концентрированного раствора – температуры насыщения, светорассеяния в нанометровом диапазоне, ИК-спектроскопических характеристик (ОН-связи) и pH, наличие термических эффектов на кривых DSC – указывает на множественные структурные перестройки в нем и обосновывают его переход в состояние «*наногетерофазности»* (нанорасслаивания или наноколлоидного состояния) при сохранении макроскопической гомогенности. В соответствии с этим осцилляции температур насыщения могут рассматриваться как результат последовательной смены псевдосоединений кристаллогидратного типа, образующих кластеры в растворе. Отметим, что проблема структурных перестроек в жидкой среде напрямую смыкается с общими проблемами *полиморфизма, изоморфизма* и *фазовых переходов* в кристаллообразующих

системах, причем термин «полиморфизм» применительно к жидкой фазе, а именно к воде было впервые предложено использовать Л.Н. Овчинниковым и А.М. Масаловичем (1977) в связи с обсуждением аномалий зависимости ее свойств от температуры. Нами для объяснения явления осцилляций температур насыщения предложена модель, элементы которой заложены в работах Д.И. Менделеева (1887), Н.С. Курнакова (1940), В.К. Семенченко (1946), М.И. Шахпаронова (1956), А.В. Сторонкина (1967), Ю.О. Пунина и Т.Г. Петрова (1972), А.С. Сонина (1983), Н.А. Чарыкова (2000), А.М. Асхабова (2003) и др.

Согласно модели (рис. 13), в равновесии с кристаллом находится наногетерофазный раствор, основными составляющими которого являются относительно слабо структурированный «макрораствор» и кластеризованные области доминирующего структурного типа. При концентрировании раствора соотношение термодинамически различающихся его частей меняется немонотонно, причем как количественно, так и качественно. Это объясняет немонотонность концентрационной зависимости температуры насыщения как обобщенной характеристики наногетерофазной среды. Максимальная степень кластеризации достигается при концентрациях, отвечающих эмпирическим составам псевдосоединений, а наименьшая – в промежуточных областях.

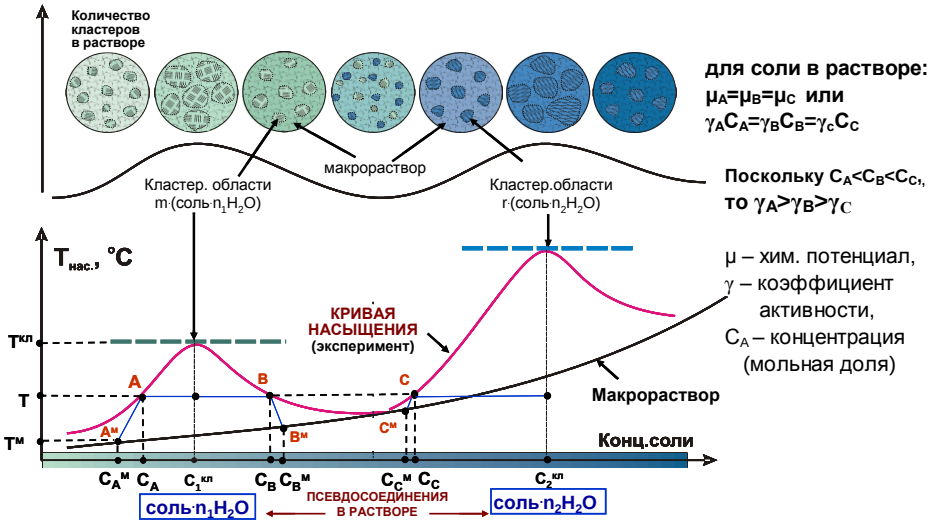


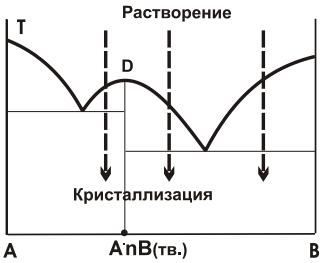
Рис. 13. Наногетерофазность и концентрационная зависимость температуры насыщения.

Обратим внимание, что растворы по обе стороны от температурного максимума на кривой насыщения (точки A и B) различаются только составом «макрораствора», а растворы, составы которых приходятся на крылья разных максимумов (точки B и C), различаются кроме того и типом доминирующих кластеров.

Со сменой типа доминирующих кластеров связаны наиболее значимые осцилляции температур насыщения или их группы. Мелкие нарушения монотонности могут быть вызваны коллективными процессами в кластерных ансамблях, например, «сферического» типа (Dougherty, Howard, 2003), а также исчезновением подчиненных и появлением новых форм надмолекулярных структур (Лагодзинская и др., 2006), разделением структуры раствора на солевую и водную кластерные подсистемы (Лященко, 2002), перестройками в особых надмолекулярных образованиях – кватаронах (Асхабов, 2003) или мезофазе (Цветков, Кидяров, 2007). Большую роль, по-видимому, играют резонансные явления, поскольку флуктуации концентрации рассматриваются в волновом аспекте (Шахпаронов, 1976).

Нами обсуждены варианты экстремумов на кривых равновесий согласно уравнению Ван-дер-Ваальса для двухкомпонентных систем (Сторонкин, 1967): $dT/dX1 = (X1^{(1)} - X1^{(2)})G_{II}^{(1)}T/Q^{(12)}$, где $X1^{(2)}$ и $X1^{(1)}$ – молярные доли 1-го компонента во 2-ой и в 1-ой фазе соответственно, $GII^{(1)}$ – 2-ая производная от потенциала Гиббса 1-ой фазы по мольной доле 1-го компонента в 1-ой фазе, T – температура, $Q^{(12)}$ – дифференциальная молярная теплота образования 2-ой фазы из 1-ой, $dX1$ – частный дифференциал по составу.

Так, $dT/dX1 = 0$, если $X1^{(1)} = X1^{(2)}$ – температурный максимум на кривой равновесий кристалл–раствор, точка дистектики (рис. 14а); распространенный случай среди минеральных систем. То же условие, примененное к наногетерофазному раствору (рис. 14б), может быть проинтерпретировано как совпадение составов «макрораствора» (1-ая жидкая фаза) и доминирующих кластеризованных областей (2-ая жидкая фаза). Вариант $dT/dX1 = \infty$, если $Q^{(12)} \to 0$ – случай прямой и ретроградной растворимости / кристаллизации (рис. 14в); явление характерно для кварца, флюорита, барита, гипса, целестина и др. минералов. Экстремумы в случае осцилляций температур насыщения, по крайней мере, на порядок менее масштабны, поэтому при детальных исследованиях они могут быть выявлены на кривых равновесий любого типа.



а

б

в

Рис. 14. Экстремумы на кривых равновесий и явления при снижении температуры:
а – образование твердой фазы A·nB; б – осцилляции температур насыщения (псевдосоединения $A \cdot n_1B$ и $A \cdot n_2B$ в жидкой фазе), в – прямая и ретроградная растворимость / кристаллизация.

Особые точки:
D – моновариантная дистектика,
D* – моновариантные псевдодистектики,
R – моновариантная точка возвратной кристаллизации,
N – нонвариантная точка, эктектика или перитектика.

Для случая наногетерофазного бинарного раствора может быть использовано правило Гиббса с учетом наличия искривления поверхностей раздела фаз (Сторонкин, 1967), когда в число изменяемых параметров наряду с температурой входит давление. В соответствии с этим равновесия для любых точек на кривой насыщения в области устойчивости данной солевой фазы будут моновариантными, что объясняет смещение фигуративных точек составов растворов в процессе кристаллизации при снижении температуры в направлении эвтоники соль-вода. Кинетико-морфологические эффекты, обусловленные вариациями степени пересыщения раствора из-за осцилляций на кривой насыщения, будут проявлены тем сильнее, чем ближе к равновесной кривой проходит траектория смещения точки состава раствора при кристаллизации, вплоть до остановки в росте при пересечении этой кривой.

Эффекты, связанные с массой образовавшихся или растворившихся кристаллов, при учете осцилляций не превышают 2–4% от концентрации соли, выраженной в г / 100 г воды, что находится в пределах обычного разброса справочных данных по растворимости. Превышение точки последующего (по концентрации) температурного максимума на кривой насыщения над

предыдущим (или максимума над изломом) составляет менее 1–1.5 °C (максимально до 3 °C), хотя при этом отклонения экспериментальных точек от усредненных кривых насыщения достигают 5–9 °C. На практике для расчета хода кристаллизации в большинстве случаев вполне достаточно использовать усредненную кривую насыщения или семейство монотонных кривых (линейных или близких к таковым), проведенных через «начальные» точки на немонотонной кривой насыщения параллельно линии ее тренда с выходом на эвтонику соль-вода.

На примере растворов $NaNO_3$ и KNO_3 нами показана корреляция осцилляций температур насыщения, нарушений монотонности термических свойств растворов и аномалий скоростей роста кристаллов (рис. 15), свидетельствующая об общей природе этих явлений – структурных перестройках в среде кристаллизации.

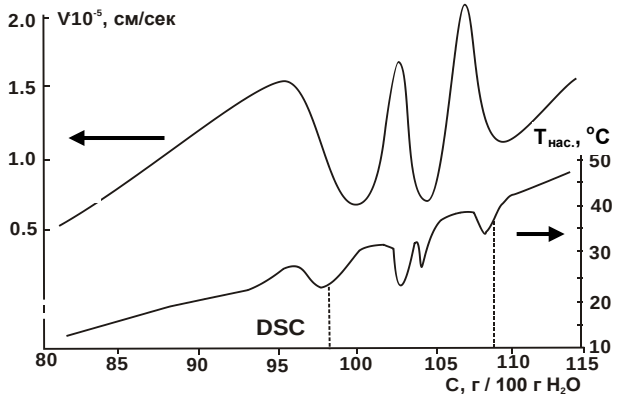


Рис. а:
скорости роста граней $\{10\bar{1}1\}$ кристаллов $NaNO_3$ при ΔT=0.3 °C (Сипягин, Чернов, 1972), осцилляции температур насыщения ($T_{нас}$) и эндоэффекты (пунктир) в растворах $NaNO_3$ (серия 2).

а

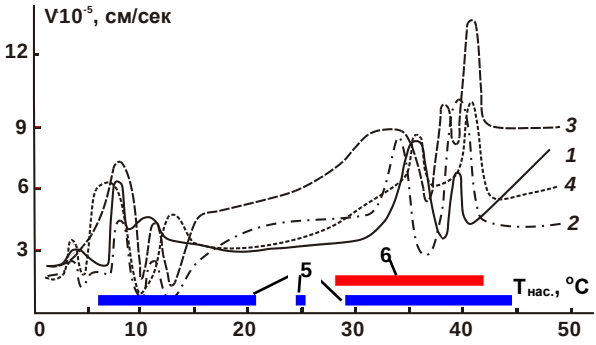


Рис. б:
скорости роста граней {110} (*1*), {011} (*2*), {021} (*3*) и {010} (*4*) кристаллов KNO_3 при ΔT=0.2 °C (Сипягин, Чернов, 1972); области с экзоэффектами (*5*) и осцилляциями температур насыщения (*6*).

Равновесия при T<25 °C нами не изучались.

б

Рис. 15. Скорости (V) роста кристаллов, осцилляции температур насыщения и аномалии термических свойств растворов $NaNO_3$ (а) и KNO_3 (б).

С учетом предложенной модели наногетерофазного раствора объяснена немонотонность изменения габитуса кристаллов KNO_3 (рис. 4) при спонтанной кристаллизации в областях осцилляций температур насыщения. В частности, рассмотрен вклад вариаций степени переохлаждения раствора и вероятности зародышеобразования в эффективное пересыщение. Морфологические данные, полученные для калийной селитры, позволяют предполагать гораздо более сложную форму для кривых скоростей роста этих кристаллов, чем это сейчас известно. Проявление кинетических аномалий в морфологии кристаллов экспериментально показано нами на примере $NaClO_3$ (рис. 5).

Таким образом, скоординированные осциллирующие вариации свойств растворов – температур насыщения, спектроскопических и термических свойств, светорассеяния и pH – свидетельствуют о многократных изменениях в надмолекулярной организации концентрированных водно-солевых растворов в пределах узких интервалов их составов. Эти перестройки существенным образом сказываются на явлениях и процессах кристаллизации.

3. Влияние микродобавок ионных поверхностно-активных веществ на фазовые равновесия кристалл–раствор. С целью дополнительного подтверждения явления осцилляций температур насыщения и расширения представлений о влиянии примесей на фазовые равновесия проведены эксперименты с микродобавками поверхностно-активных веществ (ПАВ): катионными – $C_{16}H_{33}NC_5H_5Br$ (ПБ-16), $C_nH_{2n+1}NH_3Cl$ (n=12 и 18; АХ-12 и АХ-18), анионными – $C_nH_{2n+1}SO_4Na$ (n=12 и 16, СН-12 и СН-16), $C_{11}H_{23}COONa$ (ЛН), сульфатное мыло (композит), неионными – поливиниловый спирт (ПВС), препарат Percol-140. Нами впервые установлено, что фазовые равновесия кристалл–раствор в неорганических системах чувствительны к микродобавкам ионных ПАВ; с неионными соединениями эффект отсутствует.

Осцилляции температур насыщения сохраняются в присутствии 10^{-4} и 10^{-3} мас.% ПБ-16 в водно-солевых растворах (солевые фазы – см. раздел 2) в интервале температур 5-50 ^oC. Смещения точек фазовых равновесий по температуре при увеличении содержания ионной примеси достигают 10 ^oC и осуществляются с реализацией 4-х выявленных типов (их расшифровка дана на рис. 16, сами типы указаны на рис. 8, 16, 18-19). Характер смещений фазовых равновесий индивидуален для каждой из изученных систем, при этом он может неоднократно меняться в пределах диапазона концентраций. Это не исключает некоторые общие тенденции. Так, в области монотонных участков кривых

насыщения – в относительно высокотемпературных растворах NaBr (рис. 8б), $NaNO_3$ и KNO_3, а также в низкотемпературных растворах KBr (рис. 8в) и K_2SO_4 (рис. 16) – температуры насыщения с ростом концентрации ПАВ монотонно повышаются, при этом смещения фазовых равновесий минимальны. В областях с осцилляциями температур насыщения эффективность ионных ПАВ резко возрастает. Признаки усложнения формы кривых насыщения зафиксированы для растворов K_2SO_4 при 21.2 °С (рис. 16), для растворов NaBr – при 30 °С (рис. 8б), а также, по-видимому, для растворов KBr (рис. 8в). В случае растворов K_2CrO_4 (рис. 8а) изломы на кривой насыщения при 19.5 и 29 °С трансформируются в парные осцилляции типа «максимум–минимум».

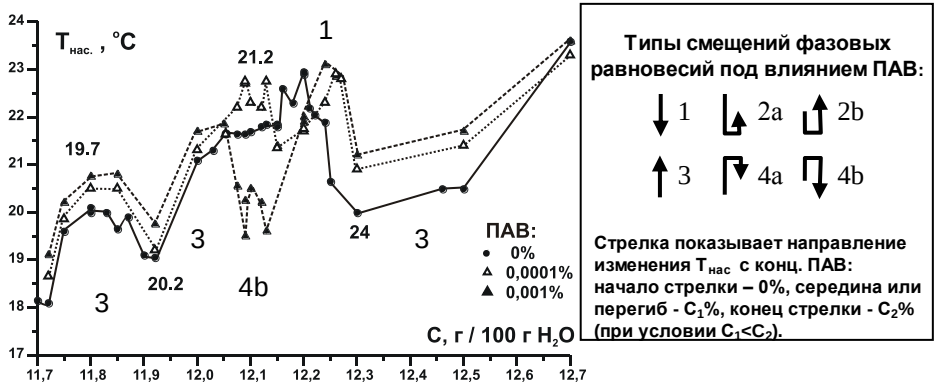


Рис. 16. Осцилляции температур насыщения ($T_{нас}$) для растворов K_2SO_4 с добавкой ПБ-16. Кристаллическая фаза – арканит K_2SO_4 (*Pnma*). Погрешности: $T_{нас}$ ±0.05 °С, С ±0.03 г соли / 100 г H_2O.

Для групп растворов прослеживаются общие тенденции (рис. 17). Так, увеличение максимальной амплитуды смещений фазовых равновесий по температуре (ΔT*) относительно исходных значений и сокращение амплитуды колебаний pH (ΔpH) в присутствии примеси ПБ-16 происходит при уменьшении размера катиона и увеличении размера аниона. Тенденции коррелируют со снижением числа n молекул воды, приходящихся на 1 ионную пару в предполагаемых кластерах. Например, среди нитратных систем наибольший эффект от влияния ПБ-16 наблюдается для растворов $NaNO_3$ (с минимальным радиусом катиона среди данной группы щелочных металлов) – величина ΔT* при 10^{-4} мас.% ПАВ достигает 4.1 °С, при 10^{-3} мас.%. ПАВ – 8.8 °С, сокращение амплитуды колебаний pH составляет 55%. Степень гидратированности ионных пар в кластерах в этом случае наименьшая (n=4–5).

Влияние состава и строения органических радикалов на их эффективность продемонстрирована на примере растворов KNO_3. В присутствии опробованных ПАВ ($2.9 \cdot 10^{-6}$ моль / 100 г раствора) сокращается до 1.5-2 раз амплитуда и ширина осцилляции «максимум–минимум–излом» в интервале 42.2-45.2 г KNO_3 / 100 г H_2O. При одинаковой длине радикала соединение АХ-12 с аминогруппой в 2 раза эффективнее, чем соединение СН-12 с сульфатной группой; среди гомологов длинноцепочечный СН-16 также почти в 2 раза эффективнее короткоцепочечного СН-12.

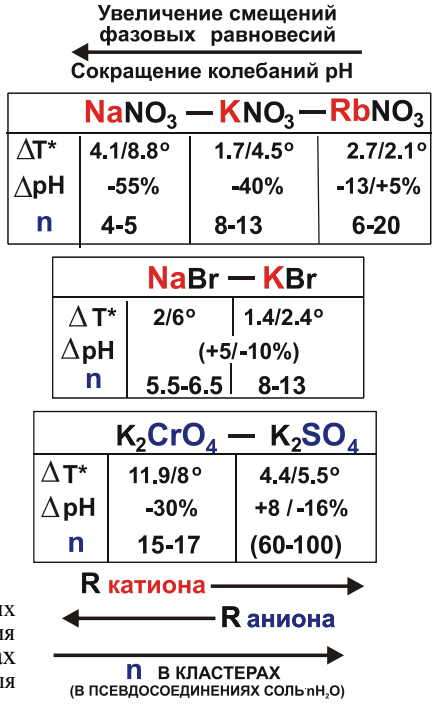


Рис. 17. Амплитуды (ΔT*) смещений фазовых равновесий по температуре и изменения амплитуды колебаний pH (ΔpH) в растворах с ПБ-16. Цифры через дробь – данные для концентраций ПАВ 10^{-4} и 10^{-3} мас.%.

Эксперименты в фосфатных системах расширили представления о влиянии ионных ПАВ ($5 \cdot 10^{-6}$–$5 \cdot 10^{-2}$ мас.%) на фазовые равновесия кристалл–раствор, а также подтвердили отсутствие эффекта в случае неионных ПАВ. Так, на примере системы P_2O_5–H_2O (рис. 18) показана зависимость эффективности примеси сульфатного мыла от положения фигуративной точки состава раствора на фазовой диаграмме. Смещения фазовых равновесий минимальны в окрестностях температурных максимумов на кривых кристаллизации H_3PO_4 и $H_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$; напротив, в субэвтонической области они увеличиваются до 5 °C. Эффект связан, по-видимому, с разной степенью кластеризации среды.

В системе CaO–P_2O_5–H_2O с увеличением концентрации сульфатного мыла, ЛН и ПБ-16 температуры насыщения растворов относительно фазы $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ понижаются, причем часто немонотонно в зависимости от соотношения CaO/P_2O_5 и индивидуально для разных ПАВ. В присутствии примеси железа (0.5 мас.%) эффективность сульфатного мыла повышается в 1.4-3.8 раза. На фазовой диаграмме системы NH_3–P_2O_5–H_2O (рис. 19) для фазы

$(NH_4)_4P_2O_7$) локализованы области с разными типами смещений фазовых равновесий в присутствии ЛН. Максимальное смещение фазовых равновесий по температуре под влиянием ПАВ в системе P_2O_5–H_2O составляет 5 °С, в системах CaO–P_2O_5–H_2O и NH_3–P_2O_5–H_2O – до 10 °С.

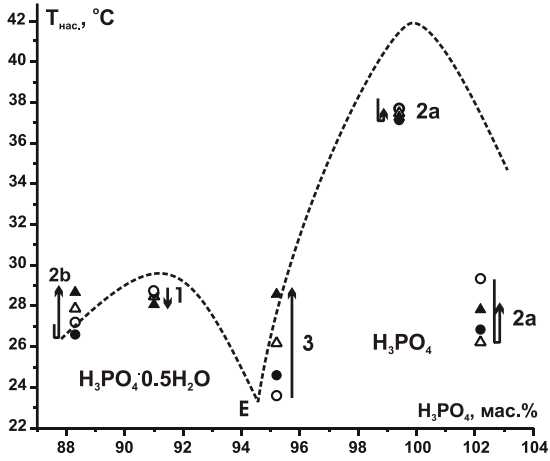


Рис. 18. Смещение фазовых равновесий в системе P_2O_5–H_2O. Погрешности: $T_{нас.}$ ±0.05 °С, конц. H_3PO_4 ± 0.1%.

ПАВ: сульфатное мыло 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{-5}$; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$; 4 – $5 \cdot 10^{-3}$ мас.%.

Пунктир – кривая насыщения по: Термическая фосфорная кислота…, 1976.

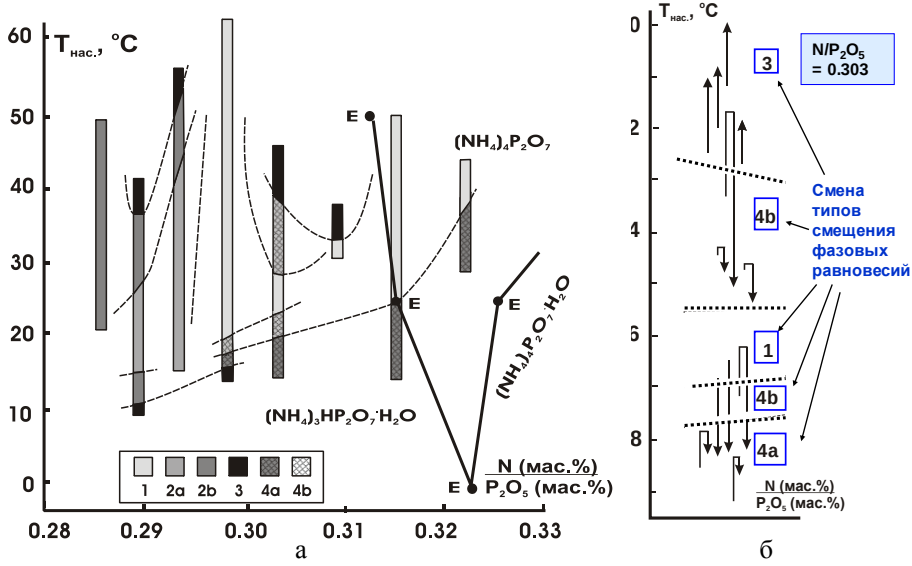


Рис. 19. Система NH_3–P_2O_5–H_2O, фаза $(NH_4)_4P_2O_7$: а – области с разными типами смещений фазовых равновесий в присутствии ЛН ($5 \cdot 10^{-3}$–$5 \cdot 10^{-2}$ мас.%), б – то же для N/P_2O_5=0.303. Погрешности: $T_{нас}$ ±0.05 °С, N/P_2O_5 ±0.002. Поля устойчивости фаз (сплошные линии) и эвтоники Е – по: Жданов, 1979; Соколовский, Яхонтова, 1982.

Полагаем, что основные моменты влияния ионных ПАВ на фазовые равновесия обусловлены их адсорбционными и гидрофильными свойствами. Так, располагаясь на границах структурированных образований, сложенных наиболее устойчивыми мало гидратированными ионными парами (растворы $NaNO_3$, NaBr), макрорадикалы ПАВ понижают на них поверхностное натяжение и способствуют их объединению. Согласно принятой модели наногетерофазного раствора, усиление кластерообразования ведет к увеличению амплитуды температурных осцилляций. В случае рыхлых сильно гидратированных ионных пар (растворы KNO_3, KBr, $RbNO_3$) макрорадикалы легко проникают в структурированные области и разрушают их, что ведет к уменьшению амплитуды осцилляций температур насыщения. Изменение pH в присутствии ПАВ связано с вхождением молекул воды в водно-солевые кластеры и их сорбцией органическими радикалами. По нашим данным (ЯМР и оптическая спектроскопия) на радикалах могут закрепляться также хроматные ионы (Бахтин и др., 2001; Низамутдинов и др., 2002). Рассмотренные варианты влияния ПАВ на фазовые равновесия кристалл–раствор касаются самых общих закономерностей. Они согласуются с известными тенденциями к всаливанию («оводнению») или высаливанию («обезвоживанию») неэлектролитов в присутствии неорганических ионов (Гуриков, 1960), опираются на данные о месте и роли органических радикалов в структуре растворов (Эрдеи-Груз, 1976).

Часть полученных экспериментальных данных непосредственно связана с природными процессами. Показано влияние микропримесей ионных ПАВ на растворимость минералов в водных растворах с pH=3–4.8. Так, при 20 ^oC растворимость кальцита в их присутствии возрастает: с СН-12 на 20%, с СН-16 – на 50%, с АХ-12 – на 40% и с АХ-18 – на 150% (содержание ПАВ $0.86 \cdot 10^{-4}$–$0.86 \cdot 10^{-3}$ мас.%). Подтверждено возрастание эффективности ПАВ при увеличении длины углеводородного радикала и «замене» сульфатной группы на аминогруппу. Максимальный эффект всегда достигается при минимальной концентрации примеси. При 50 ^oC с увеличением концентрации ПБ-16 (10^{-4}–10^{-3} мас.%) растворимость кальцита повышается немонотонно на 133%, барита – монотонно на 300%, у флюорита она повышается на 25% при концентрации ПАВ 10^{-4} мас.% и понижается на 31% при концентрации добавки 10^{-3} мас.%.

В связи с проблемами засоленности и техногенного загрязнения почв изучено влияние ПБ-16, ПВС и природных компонентов почв (водные вытяжки) на кристаллизацию мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_20$ и кинетику его превращения на

воздухе в тенардит Na_2SO_4 с образованием вициналной псевдоморфозы. Действие примесей двоякое – сначала они стабилизируют мирабилит, способствуя сохранению пленочной и поровой воды, однако после ее испарения стимулируют удаление из его структуры кристаллизационной воды.

Влияние ПАВ на процессы кристаллизации осуществляется через изменение свойств растворов, причем не только в их объеме, но и в адсорбционном слое. Нами показано, что органические примеси пассивируют рост кристаллических зародышей (нитратин, калийная селитра, арканит, мирабилит с ПБ-16 и ПВС; $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$ с Percol-140) либо стимулируют их образование (тарапакаит, мирабилит с ПБ-16; $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$ с сульфатным мылом и ЛН), за счет специфической адсорбции они вызывают резкие габитусные изменения (калийная селитра с ПБ-16; арканит и мирабилит с ПВС), влияют на двойникование (тарапакаит с ПБ-16 и ПВС), блочность и трещиноватость (KDP с ПБ-16, ПВС), а также дефектность кристаллов в целом (калийная селитра и тарапакаит с ПВС). Особенности кинетики роста кристаллов KDP свидетельствует об активизации неорганических примесных ионов в растворах с добавкой ПБ-16 и, напротив, их дезактивации в присутствии ПВС. Влияние ионных ПАВ на кинетико-морфологические свойства кристаллов резко усиливается в окрестностях локальных температурных минимумов на кривых насыщения (нитратин, калийная селитра с ПБ-16) и в субэвтонической области (H_3PO_4 с сульфатным мылом). При этом происходит снижение скоростей реакции кристаллов на изменение температуры, формируется специфический микрорельеф граней, свидетельствующий об активной адсорбции ПАВ. В областях, где предполагается разрушающее действие органических радикалов на водно-солевые кластеры, негативное влияние ПАВ на морфологию кристаллов наибольшее (нитратин, арканит с ПБ-16).

Результаты этих исследований актуальны в связи с проблемами вторичной пористости пород (Бурмин, 1995), химического разложения минералов, миграции ионов (Сапожников и др., 1986) и адсорбционной защиты минералов (Кирюхин и др., 1976), а также в связи с вопросами генезиса минералов и задачами синтеза кристаллических материалов и реактивов.

Заключение. В результате комплексного экспериментального исследования получена информации о новых явлениях – температурно-концент-рационных вариациях формы кристаллов и макроскопических свойств растворов (фазовых равновесий кристалл–раствор, термических, ИК-

спектроскопических свойств, pH и светорассеяния) и корреляциях между нами. Показана связь изученных явлений с изменением структурного состояния среды кристаллизации. На основе представлений о структурированности растворов сформулированы теоретические принципы интерпретации наблюдавшихся явлений. При этом на последующем этапе исследований во главу угла должны быть поставлены термодинамические аспекты явления осцилляций температур насыщения, изучение строения кластеров прямыми методами, в частности в связи с конкуренцией влияния ПАВ на фазовые равновесия.

Отмеченные тенденции к усложнению изученных явлений в присутствии многозарядных неорганических ионов, при поликомпонентности систем и в присутствии неорганических примесей и ПАВ позволяют прогнозировать значимые морфолого-кинетические эффекты роста кристаллов и осцилляции температурно-концентрационных параметров фазовых равновесий кристалл–раствор для природных кристаллообразующих систем. Потенциальная немонотонность многопараметричной зависимости кинетики и морфологии роста кристаллов от условий кристаллизации, обусловленная влиянием фактора структуры среды, должна учитываться при интерпретации минералогических и экспериментальных данных, а также при выращивании кристаллов.

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Кирьянова Е.В., Гликин А.Э., Казицына О.Ю. Экспериментальное исследование влияния кислотности-щелочности раствора на форму кристаллов флюорита в связи с низкотемпературным минералообразованием // Записки ВМО. 1984. В. 5. С. 628-632.

2. Кирьянова Е.В., Гликин А.Э. Закономерности кристалломорфологии синтетического флюорита // Записки ВМО. 1986. В. 2. С. 226-234.

3. Кирьянова Е.В., Копылева Б.Б., Франке В.Д. Экспериментальное изучение влияния добавок ПАВ сложного состава на фазовые равновесия в системе $CaO–P_2O_5–H_2O$ и морфологию кристаллов $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ // Журнал прикладной химии. 1990. В. 3. С. 532-537.

4. Кирьянова Е.В., Франке В.Д., Копылова Б.Б. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на кристаллизацию $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в системе $CaO–P_2O_5–H_2O$ // Журнал прикладной химии. 1991. В. 11. С. 2233-2235.

5. Кирьянова Е.В., Франке В.Д. Воздействие органических микродобавок на состояние растворов по данным о смещении фазовых равновесий // Журнал

прикладной химии. 1994. Т. 67. В. 10. С. 1585-1589.

6. Кирьянова Е.В., Кривовичев В.Г., Гликин А.Э. Генетическая кристалло-морфология кальцита (по экспериментальным и природным данным) // Записки ВМО. 1998. В. 6. С. 115-123.

7. Krivovichev S.V., Kiryanova E.V., Filatov S.K., Burns P.S. β–$K_2Cr_2O_7$ // Acta Cryst. 2000. C56. P.629-630.

8. Гликин А.Э., Бочаров С.Н., Кирьянова Е.В., Сипягин В.В. Аномалии скоростей роста и огранение кристаллов хлората натрия // Записки ВМО. 2003. № 2. С. 99-107.

9. Кирьянова Е.В., Гликин А.Э., Франке В.А. Морфология и генезис флюорита, замещаемого кальцитом в модельных системах // Записки ВМО. 2004. № 3. С. 92-104.

10. Кирьянова Е.В., Александрова Ю.В., Старкова В.А. Форма кристаллов и условия стабильности фаз в системе K_2CrO_4–$K_2Cr_2O_7$–H_2O // Записки ВМО. 2006. № 1. С. 103-111.

11. Кирьянова Е.В., Пьянкова Л.А. Морфология кристаллов ряда $BaSO_4$–$BaCrO_4$ в связи с влиянием на нее изоморфных замещений и органических микропримесей // Записки ВМО. 2006. № 2. С. 113-127.

12. Кирьянова Е.В. Температурно-концентрационные осцилляции как отражение наноструктурных явлений в растворах // Записки ВМО. Специальный выпуск «Кристаллогенезис и минералогия». 2007. С. 53-65.

13. Кирьянова Е.В. Температурно-концентрационные осцилляции в связи со структурным состоянием растворов // Журнал общей химии. 2007. Т. 77. Вып. 12. С. 1937-1944.

14. Кирьянова Е.В., Медведева Д.А., Волчек Б. З. Концентрационные вариации ИК спектроскопических параметров и структурного состояния среды кристаллизации // Доклады РАН. 2008. Т. 422. № 6. С. 775-778.

15. Кирьянова Е.В., Уголков В.Л., Пьянкова Л.А., Филатов С.К. Аномальные вариации формы кристаллов и свойств растворов в связи с проблемой структуры среды кристаллизации // Записки ВМО. 2008. № 3. С. 114-129.

Прочие публикации:

16. Гликин А.Э., Грунский О.С., Каулина Т.В., Кирьянова Е.В., Синай М.Ю., Франке В.Д. Кристаллогенетический аспект экспериментальной минералогии / Эксперимент в минералогии. М.: Наука. 1988. С. 104-114.

17. Кирьянова Е.В. Влияние органических примесей на процессы

кристаллизации в системах, содержащих фосфорную кислоту // Неорганические материалы. Известия РАН. 1992. Т. 28. В. 6. С. 1236-1240.

18. Kiryanova E.V. The effect of SAA on phase equilibria and crystal morphology in phosphoric acid solutions // Abstr. XIY Europ. Crystallogr. Meeting. Enschede. Netherlands. 1992.

19. Kiryanova E.V., Glikin A.E., Franke W.A. Experimental replacement of calcite by fluorite in Na_2SiF_6-, K_2SiF_6- and KBF_4-containing systems // Abstr. of the V Intern. Symposium on Hydrothermal Reactions (ISHR-97). Gatlinburg. Tennessee. USA. July 20-24. 1997. P. 285.

20. Кирьянова Е.В., Новожилова И.В. Влияние органических микропримесей на морфологию и кинетику роста кристаллов KDP // Неорганические материалы. Известия АН России. 1998. Т. 34. № 2. С. 218-221.

21. Kiryanova E.V., Glikin A.E. The laws of fluorite and calcite habit formation in terms of the morphogenetic structural-chemical concept // J. Cryst. Growth. 1999. 198/199. P. 697-703.

22. Пьянкова Л.А., Кирьянова Е.В., Котельникова Е.Н. Немонотонность кривой растворимости нитрата калия в воде и особенности термических деформаций его кристаллов // Кристаллогенезис и минералогия. Материалы Междунар. конф. С.-Петербург. 2001. С. 313-314.

23. Бахтин А.И., Кирьянова Е.В., Королев Э.А., Кринари Г.А., Морозов В.П., Низамутдинов Н.М., Нуриева Е.М. Спектроскопические особенности нелинейных эффектов в процессах растворения – кристаллизации тарапакаита // Кристаллогенезис и минералогия. Материалы Международной конференции. С.-Петербург. 2001. С. 36.

24. Гликин А.Э., Кирьянова Е.В., Синай М.Ю., Сипягин В.В. К проблеме морфогенезиса кристаллов в растворах // Физика кристаллизации. К 100-летию со дня рождения Г.Г. Леммлейна. Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука. 2002. С.1-27.

25. Низамутдинов Н.М., Гликин А.Э., Кирьянова Е.В., Сафин В.А., Бахтин А.И., Нуриева Е.М., Винокуров В.В., Хасанов Р.А. Ядерная спиновая релаксация протонов и трансляционная диффузия молекул в водных растворах K_2CrO_4 // Материалы X Национальной конференции по росту кристаллов. Москва. 2002. С. 44.

26. Kiryanova E.V. New effects of crystal-solution phase equilibria in a model system $NaNO_3$–H_2O // J. Cryst. Growth. 2003. V. 253. № 1-4. P. 452-459.