

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Штукенберг Александр Григорьевич

**ФОРМИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ
НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИЗОМОРФНЫХ
КОМПОНЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург - 2009

Работа выполнена на кафедре кристаллографии геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Научный консультант: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Юрий Олегович Пунин

Официальные оппоненты: чл.-корр. РАН доктор геолого-
минералогических наук, профессор
Асхаб Магомедович Асхабов

доктор геолого-минералогических наук,
профессор Алексей Иванович Глазов

доктор геолого-минералогических наук
Григорий Юрьевич Иванюк

Ведущая организация: Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова

Защита состоится 16 апреля 2009 г. в 15 час. на заседании совета Д.212.232.25 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034 г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, геологический факультет, ауд. № 52.

E-mail: m-char@yandex.ru

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

Автореферат разослан «_____» 2009 г.»

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор геол.-мин. наук

М.В. Чарыкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Механизмы кристаллизации соединений постоянного состава исследованы достаточно хорошо, по крайней мере, на феноменологическом уровне. Однако подавляющее большинство минералов и многие синтетические соединения представляют собой твердые растворы, кристаллизация которых имеет принципиальные отличия от кристаллизации соединений постоянного состава и исследована явно недостаточно. Одной из особенностей, характеризующей кристаллизацию твердых растворов, является высокая степень пространственной неоднородности в распределении изоморфных компонентов по кристаллу, проявляющаяся на самых разных масштабных уровнях от ангстрем до сантиметров. К наиболее распространенным типам подобной неоднородности можно отнести кинетическое упорядочение атомов (ростовую диссимметризацию), секториальность, субсекториальность и зональность. Несмотря на то, что все эти явления сами по себе хорошо известны и исследуются начиная с XIX века, понимание процессов и условий их образования остается очень слабым и требует детальной разработки. Интерес к закономерностям формирования подобных пространственных неоднородностей связан, главным образом, с возможностью их использования для реконструкции условий минералообразования, а также для выращивания однородных или, наоборот, неоднородных (например, градиентных) синтетических кристаллов.

Основная цель работы: развитие феноменологической теории кристаллизации твердых растворов из водных растворов и исследование механизмов возникновения различных типов пространственной неоднородности в распределении изоморфных компонентов при росте кристаллов, а также образования дефектов, связанных с подобной неоднородностью.

Объекты исследования. Экспериментальные исследования проводились на кристаллах твердых растворов, выращиваемых в контролируемых условиях из низкотемпературных водных растворов (квасцы, соли Туттона, дигидрофосфат калия-аммония, хлорат-бромат натрия, нитраты двухвалентных металлов и др.), а также на ряде

природных минералов различного генезиса (гранаты, берилл, турмалины, плагиоклаз, пироклор и др.). Для проверки разрабатываемых теоретических моделей использовались как оригинальные, так и литературные данные по различным соединениям.

Научная новизна.

1. Построена феноменологическая модель формирования кристаллов твердых растворов из водных растворов, основанная на реакциях встраивания/отрыва индивидуальных компонентов твердого раствора. В рамках этого единого подхода разработана методика расчета равновесных фазовых диаграмм и описаны сложное поведение неравновесного коэффициента распределения в зависимости от скорости роста и состава системы, процессы взаимодействия кристалла твердого раствора с водными растворами разного состава и влияние на все эти явления напряжений несоответствия (гетерометрии), возникающих между затравкой и нарастающим слоем.

2. На основе уточнения кристаллической структуры 19 образцов разработана общая методика анализа симметрии и искажений структуры кристаллов твердых растворов за счет кинетического упорядочения атомов по позициям одной правильной системы точек. Установлены зависимости степени кинетического упорядочения от состава кристалла и условий его роста. Выявленные закономерности хорошо описываются в рамках разработанного феноменологического подхода. Показано, что ослабление упорядочения при отжиге кристаллов определяется диффузионным выравниванием заселенностей позиций. Диффузионная релаксация при росте обуславливает значительную вариативность кристаллических структур соединений при кинетическом упорядочении атомов.

3. Показана общность механизмов возникновения ростовой диссимметризации и секториального распределения изоморфных компонентов по кристаллу. Построена общая схема образования секториальности кристаллов, объединяющая процессы диффузионной, кинетической и адсорбционной избирательности захвата изоморфных компонентов. На этой основе проанализировано влияние состава и условий кристаллизации на секториальную неоднородность кристалла.

4. Показано, что возникновение прямой, обратной и немонотонной зональности кристаллов метаморфических гранатов объясняется только через фракционирование компонентов в процессе роста кристаллов без привлечения сложных трендов изменений температуры и давления.

5. Выделена новая группа механизмов возникновения осцилляционной зональности кристаллов за счет микроморфологической неустойчивости растущей грани, возникающей как вследствие эпизодического действия кратковременных источников ростовых ступеней, так и за счет примесного отравления растущей грани.

6. Разработаны модели расчета напряжений гетерометрии для разных вариантов химической неоднородности кристалла и выявлены способы, с помощью которых происходит саморегуляция и снижение уровня напряжений при росте кристалла (сдвиг фазовых равновесий, образование некогерентных границ, различные способы пластической и хрупкой релаксации). Проанализированы процессы возникновения хрупких автодеформаций кристаллов.

7. Показано, что основными причинами возникновения оптических аномалий в кристаллах твердых растворов являются кинетическое упорядочение атомов и напряжения гетерометрии. Впервые проведено моделирование искажений оптической индикатрисы и выделены характерные особенности аномальных оптических картин, порожденных каждым из этих механизмов.

Практическая значимость. Созданная количественная модель взаимодействий в системах «твердый раствор – водный раствор» дает возможность управления составом кристалла и его пространственной однородностью. Результаты анализа конкретных типов пространственных неоднородностей распределения компонентов по кристаллу могут быть использованы для реконструкции условий минералообразования. Полученный материал используется в курсах лекций «Аномальная кристаллооптика», «Деформационные дефекты кристаллов», «Кристаллогенезис», читаемых на геологическом факультете СПбГУ.

Защищаемые положения.

1. Разработанное феноменологическое описание взаимодействия кристаллов твердых растворов с водными растворами разных составов опирается на анализ реакций встраивания-отрыва индивидуальных компонентов в поверхность кристалла. Полученные уравнения позволяют с единых позиций рассчитывать фазовые диаграммы, рассматривать кинетику роста и растворения кристаллов, обменные процессы на границе «кристалл-раствор» и распределение компонентов между твердым и водным растворами.

2. Кинетическое упорядочение изоморфных атомов по разным позициям одной правильной системы точек (ростовая диссимметризация), порождая интенсивные оптические аномалии, сопровождается лишь незначительными искажениями координационных полиэдров и метрики решетки. Схема упорядочения атомов определяется структурой и симметрией фронта роста, а степень упорядочения возрастает к середине изоморфного ряда и падает с увеличением температуры и скорости роста кристалла.

3. Секториальное распределение изоморфных компонентов и ростовая диссимметризация – родственные явления, которые определяются: (а) соотношением констант адсорбционного равновесия компонентов для неэквивалентных позиций, ступеней и граней кристалла; (б) величиной напряжений несоответствия между подложкой и нарастающим слоем; (в) степенью диффузионной релаксации в поверхностном слое и объеме кристалла. Секториальность подчиняется в целом тем же закономерностям, что и ростовая диссимметризация, но обнаруживает более сложное поведение в зависимости от состава кристалла и условий его роста.

4. Разработанные математические модели расчета профилей зональности кристаллов за счет фракционирования компонентов в закрытых и проточных системах хорошо описывают реальные, в том числе нестандартные типы трендовой зональности. Фрактальный анализ осцилляционной зональности дает возможность выделить наиболее реальные механизмы из большой серии вероятных причин ее формирования. Предложен новый механизм возникновения

осцилляционной зональности за счет микроморфологической неустойчивости фронта роста.

5. Разработанные модели расчета полей напряжений несоответствия (гетерометрии), порождаемых неоднородностью состава кристаллов, дают результаты, соответствующие наблюдаемым картинам оптических аномалий. Реальные значения напряжений ниже расчетных величин вследствие их релаксации путем образования некогерентных границ и развития хрупких и пластических автодеформаций.

Апробация работы и публикации. Материалы работы опубликованы в 3 монографиях, 33 статьях в реферируемых журналах, 58 тезисах докладов. Они были представлены на конференциях разного уровня, в том числе: Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов (Рентгенография минерального сырья) (1992, 1999, 2003, 2007); Международная конференция «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов» (1997); International Conference of Crystal Growth (1998); European Crystallographic Meeting (1998); Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (1993, 1996, 1999); Уральское кристаллографическое совещание (1998); Национальная конференция по росту кристаллов (2000, 2002, 2004, 2006); Международная конференция "Кристаллогенезис и минералогия" (2001, 2007); Совещание по экспериментальной минералогии (1995, 2001); International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry (2002); General Meeting of the International Mineralogical Association (1994, 2002); Международный симпозиум «Минералогические музеи» (2002, 2005); Национальная кристаллохимическая конференция (2003, 2006); Международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века» (2006).

Объем и структура работы. Диссертация содержит 414 страниц текста, 131 рисунок, 27 таблиц, список литературы, насчитывающий 684 наименования, и состоит из 5 глав. Первая глава посвящена процессам образования кристаллов твердых растворов из водных растворов. В ней анализируется поведение коэффициентов распределения компонентов. Во второй – четвертой главах рассматриваются основные типы пространственных неоднородностей в

распределении изоморфных компонентов по кристаллу – кинетического упорядочения атомов, секториальности и зональности, соответственно. Наконец, пятая глава анализирует процессы возникновения и релаксации внутренних напряжений, возникающих при росте неоднородных по составу кристаллов.

Благодарности. Прежде всего, выражаю глубокую благодарность моему научному консультанту Ю.О. Пунину. Хочу поблагодарить П.Я. Азимова, О.В. Франк-Каменецкую, И.В. Рождественскую, Г. Клаппера, А. Кирфеля, Х. Ойлера, Д.Ю. Попова, М.В. Морозова за плодотворное сотрудничество; И.И. Баннову, О.И. Артамонову, Е.Н. Котельникову, А. Путниса, Х.М. Астиллероса, А.Э. Волошина за помощь при выполнении отдельных этапов работы; П.Б. Соколова, А.А. Золотарева, А.Н. Зайцева за предоставление материалов для исследования, а также студентов и аспирантов кафедр кристаллографии и минералогии геологического факультета СПбГУ за помощь в получении экспериментальных данных.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Особенности кристаллизации в системах «твердый раствор – водный раствор»

Прежде чем рассматривать формирование различного рода пространственных неоднородностей в распределении изоморфных компонентов, необходимо исследовать особенности кристаллизации твердых растворов. В данной работе мы, главным образом, ограничиваемся кристаллами твердых растворов, образующимися из водных растворов, но принципиально результаты применимы к кристаллизации из любых растворов. Хотя теория кристаллизации простых солей из водных растворов разработана достаточно хорошо, процессы кристаллизации твердых растворов поняты гораздо хуже, и надежные данные в этой области ограничиваются возможностью моделировать фазовые равновесия (Lippmann, 1980; Glynn, 2000). Весьма небольшое количество работ посвящено кинетике кристаллизации, взаимодействиям твердого и неравновесного с ним водного раствора

(Гликин, 2004) и влиянию напряжений несоответствия на рост кристаллов (Bolkhovityanov, 1982; Мошкин и др., 2000).

Нами рассматривается простая система (В,С)А – Н₂О, в которой катионы Вⁿ⁺ и Сⁿ⁺ и анион Аⁿ⁻ присутствуют в водном растворе и образуют непрерывный ряд твердых растворов. Мы не учитываем процессы зародышеобразования и массопереноса и ограничиваем наше рассмотрение процессами на фронте роста кристалла. Рост кристалла представляет собой переход вещества водного раствора, (обозначаемого индексом ^{aq}) в твердый раствор (обозначаемый индексом ^{ss}), и часто описывается как *гетерогенная* химическая реакция:



где правая часть уравнения относится к твердому раствору, а левая – к водному; а x_{BA} и x_{CA} представляют собой мольные доли компонентов ВА и СА в твердом растворе соответственно. С точки зрения термодинамики такая запись реакции не корректна (Пригожин, Дефей, 1954), и более правильно рассматривать две самостоятельные реакции, связанные только условием баланса массы $x_{\text{BA}} + x_{\text{CA}} = 1$:



Записывая химические потенциалы компонентов в водном и твердом растворах, получим условия для расчета равновесной (для обозначения равновесия используется индекс _{eq}) фазовой диаграммы

$$a_{\text{Beq}} a_{\text{Aeq}} = \Sigma \Pi_{eq} y_{\text{B}} = f_{\text{BA}} L_{\text{BA}} x_{\text{BA}} \quad (4)$$

$$a_{\text{Ceq}} a_{\text{Aeq}} = \Sigma \Pi_{eq} y_{\text{C}} = f_{\text{CA}} L_{\text{CA}} x_{\text{CA}}, \quad (5)$$

где L_{iA} – произведения растворимости конечных членов изоморфного ряда ($i = \text{B}, \text{C}$), f_{iA} – коэффициент активности i -го компонента в твердом растворе, для регулярных твердых растворов $f_{iA} = \exp\left[\frac{Q}{RT}(1-x_{iA})^2\right]$, а Q

– энтальпийный параметр смешения в твердом растворе.

$\Sigma \Pi = a_{\text{A}} (a_{\text{B}} + a_{\text{C}})$ - ионное произведение активности, y_i – мольная доля i -го компонента в солевой части раствора, а a_i – активность i -го иона в водном растворе. Уравнения (4) и (5) позволяют рассчитывать фазовую диаграмму в общем виде (Lippmann, 1980; Glynn, Reardon, 1990; Glynn et

al., 1990; Glynn, 2000). Из них также сразу следует выражение для равновесного коэффициента распределения

$$K_{eq} = \frac{x_{BA}}{x_{CA}} \cdot \frac{y_C}{y_B} = \frac{L_{CA}}{L_{BA}} \cdot \frac{f_{CA}}{f_{BA}}. \quad (6)$$

Нами получена удобная модификация этих уравнений для хорошо растворимых соединений и произведено распространение данного метода расчета фазовых диаграмм на общий случай сложного электролита $(B_1, B_2, B_3 \dots)_k A_l Z_m$ с несколькими типами ионов, где B_i - изоморфные компоненты. Как показало сопоставление с экспериментальными данными по примерно 50 водно-солевым системам, хорошее соответствие с расчетами достигается при использовании дополнительного подгоночного параметра ψ . Введение в расчеты коэффициентов активности в водном растворе позволяет достичь соответствия между экспериментом и теорией, не прибегая к подгоночному параметру ψ (рис. 1а). Вместе с тем, созданный полуэмпирический метод расчета фазовых диаграмм оказывается удобным для описания имеющихся экспериментальных данных.

Если в целом ситуация с равновесием достаточно понятна, то существенно бóльшие трудности и споры (Astilleros et al., 2003; Гликин, 2004; Prieto et al., 2007) возникают при описании взаимодействий между водным и твердым растворами произвольного состава. Рассмотрим равновесие твердого раствора фиксированного состава $x_{BA_s} = 1 - x_{CA_s}$ с серией водных растворов по *каждому* из компонентов в отдельности, согласно реакциям (2) и (3), и исследуем поведение частных (для каждого компонента) произведений активности как функций состава y_i водного раствора $\Sigma \Pi_{ieq} = L_{iA} f_{iA_s} x_{iA_s} / y_i$ ($i = B, C$). На фазовой диаграмме Липпмана эти функции представлены двумя гиперболами (рис. 1б). Точка их пересечения (точка О на рис. 1б) соответствует истинному равновесию $\Sigma \Pi_{Beq} = \Sigma \Pi_{Ceq} = \Sigma \Pi_{eq}$ (твердый раствор находится в равновесии с обоими компонентами). Выше (ниже) соответствующих линий химические потенциалы компонентов $iA = BA, CA$ в водном растворе y_i больше (меньше), чем химические потенциалы этих компонентов в данном твердом растворе x_{CA_s} . Соответственно, полученные кривые делят фазовое пространство на четыре области,

обозначенные на рис. 1б римскими цифрами. Относительно заданного твердого раствора водные растворы в области I пересыщены в отношении обоих компонентов ВА и СА (область роста). В области III водные растворы недосыщены в отношении обоих компонентов (область растворения). Две оставшиеся области соответствуют водным растворам, пересыщенным в отношении одного компонента (ВА в области II и СА в области IV) и недосыщенным в отношении другого (области обменных реакций). Данный подход позволяет теоретически описать взаимодействия между водным и твердым растворами, изучение которых ведется пока только на эмпирическом уровне (Гликин, 2004).

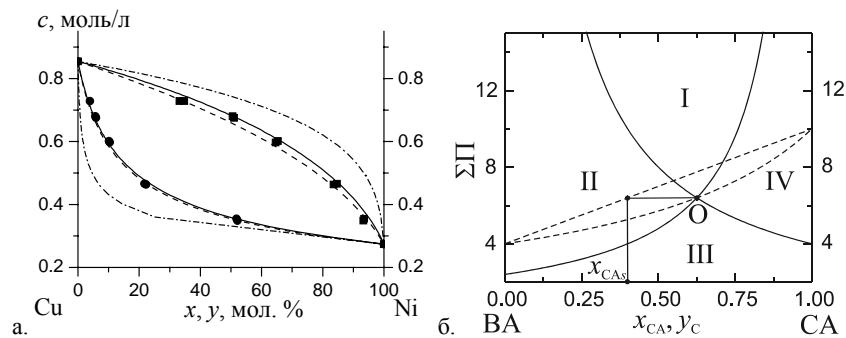


Рис. 1. а. Фазовая диаграммы систем с непрерывным рядом твёрдых растворов при 25°C. Система $(\text{NH}_4)_2(\text{Cu,Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$; Точки – экспериментальные данные (Hill, Taylor, 1938), кривые – расчет: штрих-пунктирные линии рассчитаны без учета коэффициентов активности в водном растворе и без использования подгоночных параметров, пунктирные – без учета коэффициентов активности в водном растворе, но с использованием подгоночного параметра ψ , сплошные – с учетом коэффициентов активности в водном растворе и без использования подгоночных параметров. б. Частные равновесия в системе «твердый раствор – водный раствор». Идеальный водный и твердый растворы, $L_{\text{BA}} = 4$, $L_{\text{CA}} = 10$. Сплошные линии показывают равновесия между твердым раствором $x_{\text{CA}} = 0.4$ и непрерывными сериями водных растворов по компонентам ВА и СА. Равновесная фазовая диаграмма обозначена штриховыми линиями.

Нас же с точки зрения анализа пространственных неоднородностей состава кристаллов твердых растворов интересует поведение коэффициента распределения. Если система близка к равновесию, то, как следует из термодинамического анализа, коэффициент распределения остается постоянным и равным

равновесному $K = K_{eq}$, а разности химических потенциалов обоих компонентов одинаковы и могут быть использованы в качестве движущей силы процесса (пересыщения).

Кристаллизация вдали от равновесия уже не может быть корректно описана в рамках термодинамического подхода, и необходимо использовать уравнения химической кинетики. Мы рассматриваем независимые реакции присоединения/отрыва компонентов iA ($i = B, C$) в соответствии с уравнениями (2) – (3).

Потоки компонентов в кристалл могут быть записаны как

$$J_{BA} = k_{BA}^+ (a_B a_A - L_{BA} f_{BA} x_{BA}) = k_{BA}^+ (y_B \Sigma \Pi - L_{BA} f_{BA} x_{BA}) \quad (7)$$

$$J_{CA} = k_{CA}^+ (a_C a_A - L_{CA} f_{CA} x_{CA}) = k_{CA}^+ (y_C \Sigma \Pi - L_{CA} f_{CA} x_{CA}), \quad (8)$$

где k_{iA}^+ - кинетические коэффициенты. В случае стационарного процесса роста выражения (7) - (8) должны быть дополнены уравнением

$$\frac{J_{BA}}{J_{CA}} = \frac{x_{BA}}{x_{CA}}. \quad (9)$$

Результаты модельных расчетов показывают (рис. 2а, нижняя линия), что при увеличении пересыщения (скорости роста) коэффициент распределения отклоняется от равновесного значения, асимптотически стремясь к постоянной величине $K_\infty = k_{BA}^+ / k_{CA}^+$. Важным выводом из данного рассмотрения является возможность перехода коэффициента распределения через единицу при увеличении скорости роста кристалла (такое поведение наблюдалось в эксперименте и до сих пор не имело удовлетворительного объяснения). Количественная проверка полученных соотношений выполнена на примере системы $K_2(Ni,Zn)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - H_2O$, исследованной в (Жмурова, Хаимов-Мальков, 1970). Наблюдается неплохое соответствие между теорией и экспериментом (рис. 2б).

Полученные выражения справедливы для кинетического режима кристаллизации. В случае диффузионного или смешанного режима ситуация принципиально не меняется, но величина коэффициента распределения при бесконечно больших скоростях роста будет стремиться не к отношению кинетических коэффициентов, а к

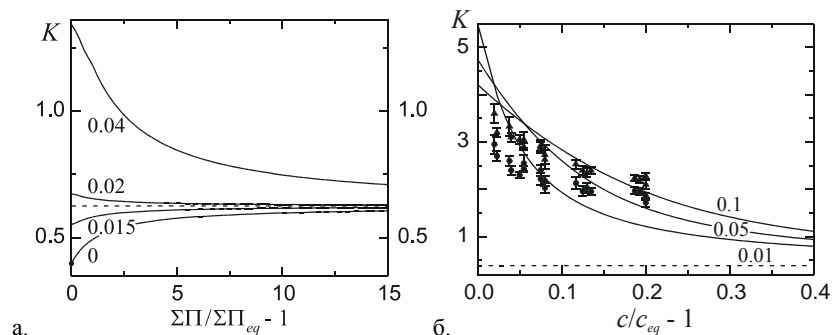


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения K от пересыщения. а. Система, показанная на рис. 1б. Около кривых подписана величина несоответствия решеток затравки и выросшего слоя $(b_{BA} - b_{CA})/b_s$, упругие постоянные $E/(1-\nu) = 10^{11}$ Н/м², молярный объем $w = 40$ см³/моль (остальные численные параметры указаны в подписи к рис. 1б). Кинетические коэффициенты $k_{BA}^+ = 10$, $k_{CA}^+ = 16$ усл. ед., состав водного раствора $y_C = 0.4$. Штриховая линия соответствует величине коэффициента распределения при бесконечно большой скорости роста $K_\infty = k_{BA}^+/k_{CA}^+ = 0.625$. б. Система $K_2(Ni,Zn)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O - H_2O$. Треугольники и кружки – экспериментальные данные (Жмурова, Хаимов-Мальков, 1970) для секторов роста $\{001\}$ и $\{110\}$, соответственно, и состава солевой части водного раствора $y_{Ni} = 0.01 - 0.137$. Оттуда же взяты кинетические данные. Сплошные линии – расчет для $y_{Ni} = 0.01, 0.05, 0.1$. Штриховая линия соответствует величине коэффициента распределения при бесконечно большой скорости роста $K_\infty = k_{Ni}^+/k_{Zn}^+ = 0.389$.

отношению коэффициентов диффузии или комбинации коэффициентов диффузии и кинетических коэффициентов соответственно.

Здесь также уместно обратиться к понятию пересыщения для системы «твердый раствор-водный раствор», поскольку по этому важному вопросу в литературе нет единого мнения (Kasatkin et al., 1995; Prieto et al., 1993, 2007; Astilleros et al., 2003). Мы полагаем, что не существует универсальной величины, которая бы характеризовала пересыщение (или недосыщение) в *общем* случае, так как процесс управляется двумя независимыми разностями химических потенциалах компонентов $\Delta\mu_{BA}$ и $\Delta\mu_{CA}$. Обращаем внимание, что пересыщение не может быть определено только из состава водного раствора, как для однокомпонентных кристаллов, поскольку необходимо учитывать также

состав образующегося кристалла, который может быть определен из решения системы уравнений (7) - (9).

До сих пор мы предполагали, что после отложения нескольких новых слоев затравочный кристалл больше не влияет на процесс роста. Эксперименты, однако, показывают, что такое влияние может быть существенным за счет возникновения напряжений несоответствия (гетерометрии), хорошо известных для гетероэпитаксиальных пленок и практически не изученных для кристаллов, растущих из растворов. Смещение фазовых равновесий и изменение состава кристалла под действием напряжений несоответствия рассматривалось в ряде работ (Дорфман, 1979; Volkhovityanov, 1981, 1982; Болховитянов, 1990; Мошкин и др., 2000). В нашу задачу входило получить явное выражение для коэффициента распределения между водным раствором и напряженным кристаллом, исследовать зависимость коэффициента распределения от скорости роста кристалла и учесть влияние процессов релаксации напряжений при росте кристалла.

Величина упругой энергии U тонкого слоя, отложенного на толстую подложку, может быть вычислена исходя из параметров элементарной ячейки подложки b_s и выросшего слоя b (Ольсен, Эттенберг, 1978). Эта энергия характеризует твердый раствор как целое и подобно другим средним мольным величинам может быть представлена как сумма двух парциальных величин, относящихся к компонентам ВА и СА: $U = x_{BA} U_{BA} + x_{CA} U_{CA}$. Вводя эти величины в выражения для химических потенциалов, получим новые выражения для произведений растворимости конечных членов ряда $L_{iAU} = L_{iA} \exp\left(\frac{U_{iA}}{RT}\right)$,

где индекс U означает наличие напряжений несоответствия. Эти величины, подставленные в уравнения (7) - (8), определяют процессы сокристаллизации компонентов с учетом напряжений несоответствия. Равновесное значение коэффициента распределения теперь определяется

как $K_{eqU} = K_{eq} \exp\left(-\frac{1}{RT} \frac{\partial U}{\partial x_{BA}}\right)$, соответственно меняется и зависимость

коэффициента распределения от скорости роста кристалла (рис. 2а), но

остается его асимптотическое стремление к K_{∞} при бесконечно больших скоростях роста. Напряжения несоответствия увеличивают свободную энергию кристалла, то есть они увеличивают растворимости твердых растворов. В связи с этим возникает дополнительное переохлаждение ΔT_G , наблюдаемое в эксперименте (Гликин, 2004; Voloshin et al., 2004) и необходимое для кристаллизации из насыщенного раствора на затравку из неравновесного с раствором кристалла твердого раствора. При значительном несоответствии решеток срастание слоев может быть не вполне когерентным или сопровождаться релаксацией возникающих напряжений, что ведет к уменьшению ΔT_G . Наличие этого эффекта было продемонстрировано нами путем обчета данных для системы бифталат калия-рубидия, полученных в работе (Voloshin et al., 2004).

Глава 2. Неоднородности распределения изоморфных компонентов на микроуровне (ростовая диссимметризация)

Явление кинетического упорядочения атомов (ростовая диссимметризация) заключается в следующем. Кристаллографические позиции одной правильной системы точек, в которых статистически размещаются различные атомы и вакансии, являются строго эквивалентными только в объеме кристалла. На поверхности кристалла они могут стать геометрически и энергетически неэквивалентными, что создает условия для их упорядоченного заполнения структурными единицами. При нормальном росте эти позиции неэквивалентны относительно плоскости грани (нормальная селективность в захвате компонентов), а при послойном росте – относительно ступеней на поверхности грани (тангенциальная селективность). Возникшее на поверхности упорядоченное состояние в дальнейшем переходит в объем кристалла. Оно является метастабильным, однако может сохраняться длительное время вследствие очень низких скоростей диффузии в твердых телах. В результате происходит искажение структуры кристалла и понижение его симметрии.

Хотя само по себе явление ростовой диссимметризации известно более 40 лет (Шубников, 1961; Цинобер, Самойлович, 1975; Vulka et al., 1980), его систематическое описание и анализ отсутствуют, поэтому нами проводилось детальное изучение основных аспектов

Табл. 1. Исследованные в работе твердые растворы, обладающие кинетическим упорядочением изоморфных атомов

Соединение	Сектор роста	N	Пр. гр.	
			Идеал.	Набл.
Гранаты (гроссуляр-андрадит), $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$	{110}	3	$Ia\bar{3}d$	$Fddd$, $I\bar{1}$
Гранаты (гроссуляр-уваровит-гольдманит), $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr,V})_2(\text{SiO}_4)_3$	{110}	1	$Ia\bar{3}d$	$I\bar{1}$
$\text{Na}(\text{Cl,Br})\text{O}_3$	{100}	2	$P2_13$	$P1$
Квасцы, $(\text{K,NH}_4)(\text{Al,Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	{111}	5	$Pa\bar{3}$	$R\bar{3}$
Квасцы, $(\text{NH}_4,\text{Rb})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	{111}	1	$Pa\bar{3}$	$Pa\bar{3}$
$(\text{Pb,Sr})(\text{NO}_3)_2$	{111}	1	$Pa\bar{3}$	$R\bar{3}$
	{100}	2	$Pa\bar{3}$	$Pa\bar{3}$
$(\text{Pb,Ba})(\text{NO}_3)_2$	{111}	1	$Pa\bar{3}$	$R\bar{3}$
Турмалины (эльбаит-лиддикоатит) $(\text{Ca,Na})(\text{Al,Li})_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH,F})$	{0221}	3	$R3m$	$R1$

N – число уточненных кристаллических структур

кинетического упорядочения атомов на кристаллах нескольких природных и синтетических рядов твердых растворов (табл. 1).

Прежде всего, необходимо охарактеризовать понижение симметрии кристаллической структуры и собственно кинетическое упорядочение. Поскольку степень ростового упорядочения атомов, как правило, невелика, а уточняемая низкосимметричная структура близка к разпорядоченной высокосимметричной, то возникают сложности в выявлении диссимметризации. Для получения достоверных данных необходимо выполнить детальный анализ дифракционной картины (искажения метрики решетки, различия в интенсивностях рефлексов, эквивалентных в идеальной пространственной группе, наличие запрещенных рефлексов) и провести уточнение кристаллической структуры в высокосимметричной пространственной группе и ряде ее подгрупп, выбранных на основе анализа дифракционной картины.

Результаты показывают, что для всех исследуемых объектов в соответствии с принципом Кюри симметрия кристалла понижается до симметрии фронта роста - ростовой грани или ступени на ней. Поскольку кристалл состоит из нескольких секторов роста одной или разных простых форм, а каждый сектор роста формируется ступенями

различной ориентации, то результирующий кристалл *всегда* обнаруживает секториальную и субсекториальную неоднородность в распределении структурных характеристик, которая является неотъемлемым свойством кристаллов с кинетическим упорядочением атомов. При всех сложностях выявления структурными методами, эта неоднородность легко фиксируется по распределению аномальных кристаллооптических характеристик. Проведенное нами моделирование оптической индикатрисы исходя из диссимметризованной структуры кристаллов уграндитовых гранатов, нитратов двухвалентных металлов и $\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br})\text{O}_3$ однозначно доказало связь аномальной оптики с упорядочением атомов.

При ростовой диссимметризации центрированность ячейки не меняется, сверхструктуры не образуются, а метрика решетки искажается незначительно. Показателен пример гранатов уграндитовой серии $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2(\text{SiO}_4)_3$, кубическая метрика решетки которых нарушается только незначительным отклонением угла β от 90° (рис. 3а).

Схема упорядоченного состояния структуры должна зависеть от механизма роста грани: при нормальном росте она определяется симметрией грани кристалла, а при тангенциальном росте – симметрией ступени на растущей грани. Однако, как было показано нами на примере гранатов уграндитовой серии (рис. 3б), хлората-бромата натрия и турмалинов эльбаит-лиддикокатитового ряда, в эксперименте при близком составе кристаллов и схожих условиях роста наблюдается целый спектр кристаллических структур с заселенностями позиций, соответствующими как нормальной, так и тангенциальной селективности в захвате компонентов. При этом известно, что все эти кристаллы росли посредством послойного роста.

Для объяснения подобной вариативности кристаллических структур нами был предложен механизм диффузионной релаксации в поверхностном слое кристалла. При захвате компонентов растущей ступенью заселенности позиций соответствуют случаю тангенциальной селективности. Однако как только данная позиция переходит в поверхностный слой, она оказывается в другом геометрическом окружении, которому соответствует распределение заселенностей, отвечающее нормальной селективности. Исходное распределение

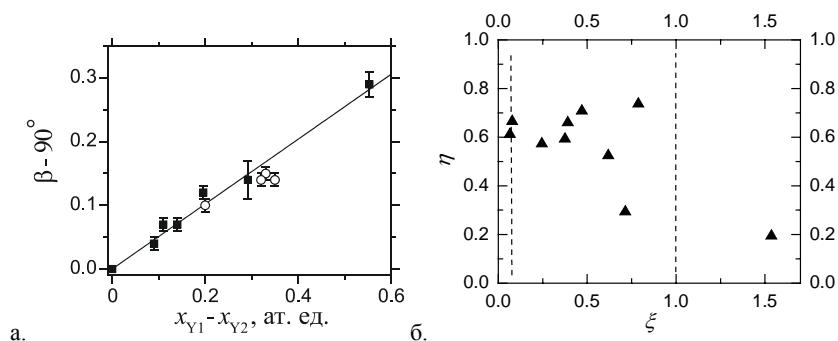


Рис. 3. а. Зависимость величины угла моноклинности от различий в заселенности позиций для гранатов гроссуляра-андрадитового (квадратики; по данным (Takéuchi et al., 1982; Allen, Buseck, 1988; Shtukenberg et al., 2005; Frank-Kamenetskaya et al., 2007)) и гроссуляра-уваровитового (кружки; по данным (Wildner, Andrut, 2001)) изоморфных рядов, сектор роста {110}; б. Характеристика диссимметризованных кристаллических структур гранатов $\text{Ca}_2\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ ($\text{Y} = \text{Al, Fe, Cr}$) в координатах степень упорядоченности

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

1, 2, ..., 4, x_1 и x_2 - заселенности позиций Y1 и Y2 , соответственно (уточнение в ромбической пр.гр. $Fddd$); x_{1i} и x_{2i} - заселенности позиций Y1_i , Y2_i , соответственно (уточнение в триклинной пр.гр. \bar{I}). Вертикальные линии условно разграничивают области (слева направо) ромбических, псевдоромбических и триклинных гранатов

заселенностей позиций оказывается неравновесным, и начинается диффузионное перераспределение атомов. Оно происходит до тех пор, пока поверхностный слой не захоранивается в объеме кристалла.

Численные оценки для гранатов гроссуляра-андрадитового изоморфного ряда показывают, что для разумных величин энергии активации отрыва трехвалентных катионов из поверхностного слоя (70-100 кДж/моль) и нормальной скорости роста ($10^{-8} - 10^{-10}$ м/с) при температурах роста 150-500°C могут наблюдаться все возможные кристаллические структуры гранатов – от ромбических до полностью упорядоченных триклинных, что свидетельствует в пользу данной гипотезы. Другим ее подтверждением служит тот факт, что кристалл, обнаруживающий ромбическую симметрию, не проявляет субсекториальной неоднородности в распределении аномального

двупреломления, в то время как кристалл с ярко выраженными триклинными искажениями структуры обладает четкой субсекториальностью (механизм роста в обоих случаях был один и тот же).

Возникшее упорядоченное состояние является метастабильным. Исследование отжига кристаллов нескольких изоморфных рядов (табл. 2) показывает, что ослабление аномального двупреломления (степени диссимметризации) подчиняется кинетике реакции первого порядка, а энергия активации реакции соответствует энергии активации самодиффузии соответствующих ионов. Более того, скорость процесса выравнивания заселенностей сильно возрастает в более дефектных и обогащенных вакансиями областях кристалла, а при высоких температурах отжига процесс характеризуется более высокой энергией активации (к энергии активации движения вакансий добавляется энергия активации их образования).

Табл. 2. Измеренные энергии активации перехода из двупреломляющего состояния в изотропное (снятие кинетического упорядочения атомов)

Изоморфный ряд	Энергия активации, кДж/моль		
	Низкие T	Высокие T	Лит-ра
Квасцы, $(K, NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	116(2)	-	70-250
Квасцы, $K(Al, Cr)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	196(13)	-	70-250
$(Pb, Sr)(NO_3)_2$	111(5)	359(17)	70-250
Гранаты, $Ca_3(Al, Fe)_2(SiO_4)_3$	249(12)	≈ 676	155-290

Переход от низкой энергии активации к высокой в квасцах не наблюдается вплоть до температуры плавления; в нитратах он происходит при $T = 370-400^\circ C$, в гранатах – при $T \approx 1090^\circ C$. В графе «литература» для сравнения приведены энергии активации самодиффузии ионов в схожих соединениях

Очень важным и совершенно не исследованным аспектом ростовой диссимметризации является влияние состава кристалла и условий кристаллизации на степень кинетического упорядочения атомов. Теоретическое рассмотрение, основанное на анализе поведения коэффициентов распределения компонентов при встраивании в разные позиции, показывает, что различия в заселенностях позиций симметрично и примерно параболически растут к середине изоморфного ряда (чем межпозиционный коэффициент распределения ближе к 1, тем

меньше отличие от параболы). Такое поведение действительно наблюдается в эксперименте (рис. 4а), однако иногда максимум смещается от центра изоморфного ряда (рис. 4б), что объясняется неидеальностью смешения в твердом растворе (для воспроизведения экспериментальной кривой достаточно взять различия в энергиях

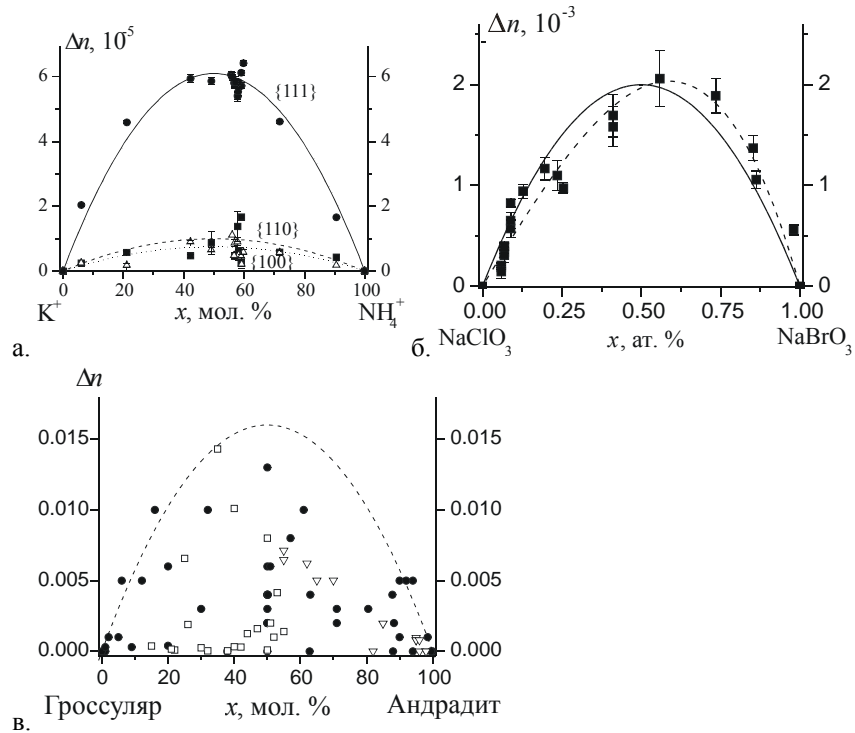


Рис. 4. Зависимость силы аномального дупреломления (пропорциональной разнице в заселенностях позиций) от состава кристаллов: а. Квасцы $(K_{1-x}(NH_4)_x)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, сектора роста октаэдра {111} (кружки), ромбододекаэдра {110} (квадратики) и куба {100} (треугольники). Линия - парабола; б. Хлорат-бромат натрия, сектора роста куба {100}. Сплошная линия - парабола; пунктирная линия - наилучшее описание экспериментальных данных с учетом линейного изменения межпозиционного коэффициента распределения; в. Гранатыgrossуляр-андрадитового и grossуляр-уваровитового изоморфных рядов (x - средняя доли железа в октаэдрических позициях). Зачерненные значки - литературные данные разных авторов, полые значки - наши данные, треугольники - данные, полученные на одном зональном кристалле. Линия - парабола

смещения между позициями $\Delta Q/RT = 0.4$). Кроме того, для случая гранатов гроссуляр-андрадитового изоморфного ряда (рис. 4в) вместо одной линии наблюдается поле точек, ограниченное сверху примерно параболической кривой. Подобное более сложное поведение нами связывается с тем фактом, что на упорядоченное состояние сильное влияние оказывает не только состав кристалла, но и условия его роста, прежде всего температура и скорость роста.

Действительно, эксперимент, в полном соответствии с теорией, показывает, что степень кинетического упорядочения падает при увеличении температуры роста кристалла (рис. 5). Более сложно влияет скорость роста, так как в эксперименте наблюдаются разные варианты - уменьшение, отсутствие зависимости и даже увеличение степени упорядочения при увеличении скорости роста кристалла (рис. 6). Эти наблюдения противоречат общепринятому взгляду, что с увеличением скорости роста кинетическое упорядочение должно ослабевать вследствие ухудшения статистического отбора для встраивания изоморфных атомов. Нами были выполнены расчеты, моделирующие влияние скорости роста на степень упорядочения атомов на основе уравнений (7) - (9), записанных для каждой из неэквивалентных позиций. Было показано, что в целом при увеличении скорости роста степень упорядочения падает, однако при небольших пересыщениях (скоростях роста) на этом фоне возможно и увеличение степени упорядочения, что согласуется с экспериментальными данными.

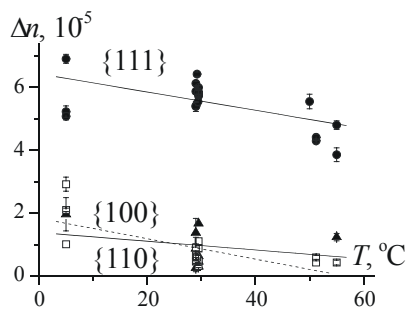


Рис. 5. Зависимость силы аномального двупреломления от температуры роста для кристаллов квасцов $(K_{0.51-0.40}(NH_4)_{0.49-0.60})Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в трех секторах роста

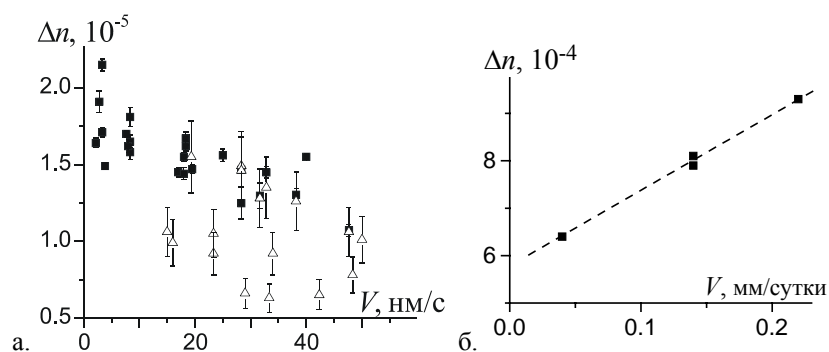


Рис. 6. Зависимость силы аномального дупреломления кристаллов от скорости роста. а. Квасцы $K(Al_{1-x}Cr_x)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, треугольники соответствуют $x = 0.03 - 0.05$ ($T = 24 - 37^\circ C$); квадратики – $x = 0.04 - 0.05$ ($T = 34 - 36^\circ C$). Рост в режиме свободной (открытые символы) и вынужденной (зачерненные символы) конвекции; б. Нитраты $(Pb_{0.8}Sr_{0.2})(NO_3)_2$. Рост в режиме вынужденной конвекции при температуре $37-39^\circ C$

Глава 3. Секториальная неоднородность кристаллов

Одним из наиболее распространенных типов пространственной неоднородности кристаллов на макроуровне является секториальность, то есть различия в составе секторов роста одного кристалла (Леммлейн, 1948). Хотя это явление исследуется давно, и для его объяснения были предложены различные гипотезы, их рассмотрение было выполнено только на качественном уровне. Поэтому целью данного исследования является количественное исследование закономерностей формирования секториальности в кристаллах, а также анализ влияния на секториальность состава твердого раствора и условий роста кристалла. Известны две основных группы механизмов возникновения секториальной неоднородности кристаллов.

Первая группа не требует селективной адсорбции компонентов при встраивании в кристалл. Наиболее известна *диффузионная гипотеза* (Burton et al., 1953). Грани, растущие с разной скоростью, формируют различные градиенты концентрации компонентов в диффузионном пограничном слое, обеспечивая различные коэффициенты распределения компонентов для этих граней. Такой механизм действительно работает в некоторых случаях при выращивании

кристаллов из расплава, однако, как показывают оценки, он не может быть эффективным при росте кристаллов из растворов и должен быть исключен из рассмотрения для большей части минералов. Другой вариант (*кинетическая гипотеза*) рассматривался только в одной работе (Гаусон, 2005). Так как коэффициент распределения зависит от скорости роста, то вследствие различия кинетических коэффициентов возможен разный захват компонентов в разные грани. Хотя примеры действия этого механизма в чистом виде нам неизвестны, численные оценки показывают, что он в принципе может работать при росте из растворов кристаллов квасцов, солей Туттона и т.д. Кроме того, этот эффект дает вклад в формирование секториальной неоднородности в тех кристаллах, где существенную роль играет адсорбционный механизм (см. ниже).

Наиболее популярна вторая группа механизмов, когда секториальность возникает за счет избирательной адсорбции компонентов на разных гранях кристалла (Леммлейн, 1948; Dowty, 1976). По своей сути *адсорбционный механизм* близок к механизму ростовой диссимметризации, только различия возникают не между позициями одной правильной системы точек на одной грани кристалла, а между позициями на разных гранях кристалла. Поэтому, так же как и для ростовой диссимметризации, межсекториальная разница в концентрациях компонентов должна примерно параболически увеличиваться к середине ряда. Действительно, такое поведение наблюдается в эксперименте (рис. 6а). В некоторых случаях максимум может быть смещен от центра ряда (рис. 6б), что можно связать с неидеальностью смещения в поверхностных твердых растворах (для воспроизведения наблюдаемой кривой (рис. 6б) достаточно взять различные энергии смещения в твердых растворах на разных гранях $Q_1/RT = 0.1$, $Q_2/RT = 0.3$; при этом анализ фазовой диаграммы дает среднюю величину $Q/RT = 0.2$). Возможно также гораздо более сложное и необычное поведение, что наблюдается, например, для ряда $(\text{Pb,Sr})(\text{NO}_3)_2$. Здесь имеет место инверсия знака межсекториальной разницы в концентрациях компонентов Δx (рис. 7). При этом область инверсии распространяется примерно на половину ряда для роста при малых пересыщениях (≈ 0.01) и практически отсутствует для роста при

больших пересыщениях (0.1-0.33). Полученные зависимости $\Delta x(x)$ могут быть смоделированы в рамках развиваемого феноменологического подхода (уравнения (7) - (9)) – см. рис. 7. При низких пересыщениях зависимость $\Delta x(x)$ определяется только вкладом адсорбционной секториальной селективности; инверсия знака Δx в этом случае

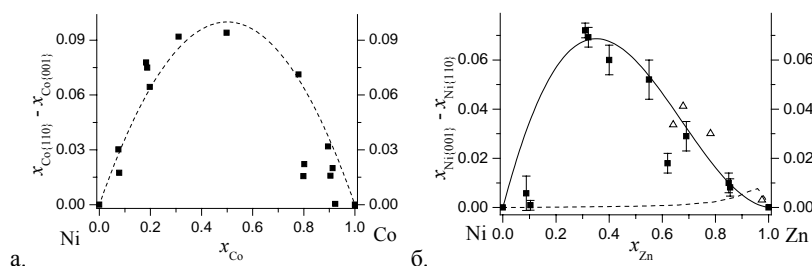


Рис. 6. Зависимость межсекториальных различий концентрации изоморфного компонента от его средней концентрации для изоморфных рядов солей Туттона (температура роста 36.5°C , пересыщение ≤ 0.2 , рост в режиме естественной конвекции). а. Ряд $(\text{NH}_4)_2(\text{Ni},\text{Co})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, штриховая линия - парабола; б. Ряд $(\text{NH}_4)_2(\text{Zn},\text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (квадратики). Для сопоставления треугольниками показаны результаты для схожего изоморфного ряда $\text{K}_2(\text{Zn},\text{Ni})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (пересчет данных (Жмурова, Хаимов-Мальков, 1970)). Сплошная линия – расчет в предположении близости к равновесию по модели адсорбционной секториальной селективности. Пунктирная линия – расчет по модели кинетической секториальной селективности

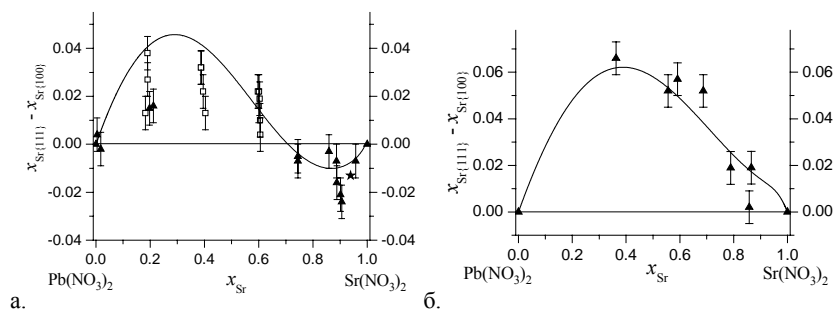


Рис. 7. Зависимость межсекториальной разницы в концентрациях компонентов твердого раствора $(\text{Sr}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{NO}_3)_2$ от состава кристалла. а. Низкие пересыщения ≈ 0.01 ; б. Высокие пересыщения 0.1-0.33. Треугольники – рост в режиме естественной конвекции при $T = 31.6\text{-}32^{\circ}\text{C}$, квадратики – рост при принудительном перемешивании раствора при $T = 32\text{-}40^{\circ}\text{C}$, звездочка – данные работы (Wu et al., 2000) для роста путем испарения воды в режиме естественной конвекции при $T = 40\text{-}45^{\circ}\text{C}$. Линии – результаты моделирования

воспроизводится, если принять различные параметры смешения компонентов твердого раствора на поверхности каждой грани: $(Q_1 - Q_2)/RT = 0.23$. При высоких пересыщениях начинает расти вклад кинетической секториальной селективности.

Еще одним важным аспектом адсорбционной секториальности является ее связь с атомной структурой растущей грани. Собственно, именно этой связи и посвящено подавляющее большинство работ о секториальности кристаллов (Hollister, Gancarz, 1971; Dowty, 1976; Chakhmouradian et al., 2007). Подобный анализ был выполнен нами для 12 групп твердых растворов, и было установлено, что имеющиеся простые оценки предпочтительности встраивания в данную грань того или иного атома, основанные на правиле полярности Гольдшмидта, дают корректные результаты только для существенно ионных кристаллов и не работают для ионно-ковалентных соединений. В частности, для нескольких изоморфных рядов солей Туттона $(\text{NH}_4)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Me = Ni, Co, Zn, Mg) было показано, что более крупные ионы преимущественно входят в более свободные позиции на грани $\{110\}$ по сравнению с более тесными позициями на грани $\{001\}$, причем максимальная межсекториальная разница в концентрациях компонентов коррелирует с различиями в ионных радиусах соответствующих ионов.

Глава 4. Зональная неоднородность кристаллов

Другим распространенным типом неоднородности состава кристаллов на макроуровне является зональность, проявляющаяся в том, что хронологически разновременные участки кристалла обладают разным составом. Изменения состава могут быть постепенными или резкими, а сама зональность – трендовой или осцилляционной (колебательной). Эти типы зональности в работе разбираются по отдельности.

Механизмы возникновения трендовой зональности хорошо известны – это изменение состава среды кристаллизации за счет внешних факторов и за счет фракционирования, а также изменение коэффициента распределения при изменении внешних условий. Однако относительная роль данных механизмов при формировании кристаллов минералов изучена очень слабо. Нами была создана математическая

модель, позволяющая рассчитывать профили зональности в закрытых и проточных системах в случае различных способов создания пересыщения в системе (изотермическое и политермическое снятие пересыщения, испарение растворителя). В основу модели были положены уравнения для определения объема нарастающего материала, линейной скорости роста, распределения компонентов и общего баланса количества вещества в системе.

Данная модель применялась нами для анализа механизмов возникновения зональности гранатов $(\text{Fe,Al,Mn,Ca})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ из метаморфических пород, практически всегда обладающих непрерывной трендовой зональностью в распределении концентрации компонентов (Тгасу, 1982). Наиболее распространена (особенно в низкотемпературных $<600\text{ }^\circ\text{C}$ породах) прямая зональность, когда концентрация марганца падает, а магния растёт от центра к краю зерна. В литературе предполагается, что такая зональность возникла либо за счет фракционирования компонентов в закрытой системе, либо за счет изменения температуры при прогрессивном метаморфизме. В более высокотемпературных породах обычна обратная зональность, которую связывают с регрессивным метаморфизмом. Наконец, иногда наблюдаются сложные (например, с выполаживанием на краях зерна) или даже немонотонные профили зональности, возникновение которых приписывают полиметаморфизму.

Расчёты профилей зональности были выполнены для гранатов, входящих в изоморфный ряд “альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ”. Растворимости миналов граната в водном флюиде были вычислены нами с помощью программ SUPCRT92 (Johnson et al., 1992), GBFLOW (Гричук, 1996) и FLUID (Skvirsky, 1995) по термодинамическим данным Бермана и Арановича (Berman, Aranovich, 1996) и Хелгесона (Shock, Helgeson, 1988; Tanger, Helgeson, 1988).

Было показано, что прямая зональность хорошо воспроизводится при моделировании кристаллизации за счет снятия пересыщения в закрытой системе, когда ведущую роль играет фракционирование компонентов. Образование прямой зональности за счет изменения температуры крайне маловероятно, так как даже очень

большие скорости нагрева ($2000^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$) дают незначительные различия в концентрациях ($\Delta x < 1$ мол. %). Обратная зональность может быть воспроизведена при моделировании кристаллизации в щелочных или в высокотемпературных ($>600^{\circ}\text{C}$) нейтральных растворах, когда имеет место инверсия коэффициента распределения. Сложные (в том числе немонотонные) профили зональности также могут быть получены за счет фракционирования компонентов в проточной системе. Таким образом, зональность кристаллов метаморфических гранатов определяется не столько вариациями температуры и давления, сколько фракционированием компонентов и составом поступающего флюида. Такое объяснение сложной зональности гранатов выглядит гораздо более правдоподобным, чем распространенные в литературе предположения о сложных перемещениях значительных участков земной коры для обеспечения необходимых трендов изменения температуры и давления – см., например, (Schumacher et al., 1999; García-Casco et al., 2002).

Если способы образования трендовой зональности понятны, то механизмы возникновения осцилляционной зональности совершенно не ясны. Считается, что такая зональность может возникнуть либо за счет внешних колебаний состава среды кристаллизации или условий роста, либо за счет автоколебательных процессов на фронте роста кристалла (Shore, Fowler, 1996). Однако детальный анализ литературных данных показал, что практически нет ни одного примера, где был бы выявлен и подтвержден конкретный механизм возникновения колебаний состава кристалла. В задачу данной работы входит поиск подобных механизмов.

При исследовании осцилляционной зональности всегда встает вопрос, можно ли по характеру самой зональности сделать какие-либо выводы о ее происхождении. Для этой цели используется аппарат теории фракталов и хаотических динамических систем. Математические характеристики (скрытая периодичность, скейлинговые параметры по спектру мощности H_{β} и по сумме абсолютных приращений H_L , размерность странного аттрактора M_{\max}) были вычислены нами для целого ряда синтетических и природных кристаллов с осцилляционной зональностью (табл. 3). Для большей части объектов характерна скрытая

периодичность изменения концентраций компонентов. Величина скейлинговых параметров в среднем несколько ниже 0.5, что указывает на слабое антиперсистентное поведение и достаточно высокую роль случайных процессов при формировании зональности. Размерность странного аттрактора колеблется в интервале от 2 до 4, то есть процесс формирования осцилляционной зональности может быть описан 3-5 обыкновенными дифференциальными уравнениями первого порядка (Мун, 1990). Все эти данные свидетельствуют о том, что возникновение

Табл. 3. Статистические характеристики осцилляционной зональности кристаллов

Образец	N	L , μm	λ , μm	H_β	H_L	M_{max}
Квасцы $(\text{K}_{0.77}\text{Rb}_{0.23})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	980	2238	113	0.52	0.18	2.5 / 3.1
Квасцы $(\text{K}_{0.5}(\text{NH}_4)_{0.5})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1482	2964	87	0.55	0.14	2.9 / 3.7
$(\text{Sr,Pb})(\text{NO}_3)_2$, образец N39.1	904	3470	154	≈ 1	0.11	2.5 / 2.7
$(\text{Sr,Pb})(\text{NO}_3)_2$, образец N26.2tw	847	3710	59	0.55	0.13	2.6
Основные плагиоклазы						
Толбачик, образец №1 (Фрагмент 1)	1800	1931	47	0.40	0.53	3.6 / 4.0
Толбачик, образец №1 (Фрагмент 2)	2006	2152	145	0.39	0.63	3.2 / 3.8
Толбачик, образец №2	2500	1700	36	0.18	0.28	3.8 / 4.3
Ключевская сопка, образец №5	2600	4000	60	0.07	0.27	4 / 4.7
Ключевская сопка, образец №6	559	1000	41	0.25	0.14	3.5 / 3.9
Коростеньский плутон, образец №7	260	5000	-	0.36	0.9	2.6
Пироксиды						
Керимаси, образец LL1	500	42	-	0.55	0.55	2.8
Керимаси, образец LL2	341	49	2.9	0.34	0.4	2.7
Керимаси, образец KZ2	285	45	6.5	0.33	0.39	3.2
Ковдор, образец RU	366	47	6.7	0.42	0.32	2.7 / 3.0
Ковдор, образец LD	519	98	11.4	0.52	0.34	2.5 / 3.8
Обсчет данных (Hogarth et al., 2000)	257	275	17.4	0.29	0.68	2.9
Гранаты, $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$, Дальнегорское месторождение						
Образец Grt1	1746	1000	8.6	0.68	0.14	4.7
Образец Grt4	1627	1000	8.5	0.56	0.08	5.1
Блеклые руды, обсчет данных (Плотинская и др., 2005)						
Образец E11b	563	12.4	0.55	0.41	0.40	4.0
Образец Oz2e	535	158	-	>0.1	0.37	5.5
Образец Oz1a	401	136	-	0.38	0.48	3.3

N - число точек в профиле, L - длина профиля, λ – наиболее четкий период зональности, если выявляется. В графе M_{max} указываются две величины, если при построении зависимости корреляционной размерности от размерности псевдофазового пространства было выявлено два насыщения

осцилляционной зональности – хаотический процесс, в основе которого лежит периодическое поведение при сильном влиянии внешних случайных факторов. Хотя проведенный анализ не может выявить конкретный механизм возникновения осцилляций, предлагаемые модели образования зональности не должны противоречить результатам математической обработки профилей зональности. Отсюда появляется возможность в большой серии вероятных причин формирования осцилляционной зональности выделить наиболее реальные.

В качестве примера нами проводилось исследование осцилляционной зональности основных вулканических плагиоклазов (см. табл. 3). Подробное рассмотрение известных механизмов возникновения осцилляционной зональности в плагиоклазах в сопоставлении с условиями образования показало, что причина зональности исследованных образцов – автоколебательные процессы на фронте роста кристалла либо за счет действия примесей (см. ниже), либо вследствие периодического возникновения/сброса напряжений гетерометрии в нарастающем слое. Оба варианта согласуются с результатами фрактального анализа профилей зональности. Для кристаллов пирохлора из карбонатитов подобный комплексный анализ указывает на то, что причиной осцилляционной зональности может быть конвекция в расплаве.

Для малодефектных кристаллов нами был предложен новый механизм возникновения осцилляционной зональности за счет микроморфологической неустойчивости растущей грани. Суть его в следующем. В силу структурных ограничений в некоторых секторах роста могут отсутствовать дислокации с винтовыми компонентами вектора Бюргерса. При невысоких пересыщениях такие сектора роста оказываются лишенными сильных источников ростовых ступеней. В этих условиях большую роль начинают играть слабые источники ступеней – краевые дислокации, ребра кристалла, коллоидные частицы на поверхности грани, которые, однако, не в состоянии обеспечить стабильный рост, и происходит постоянная смена ведущего источника ростовых ступеней. Поскольку ступени, генерируемые разными источниками, могут отличаться по своим характеристикам, то соответствующие участки кристалла будут слегка различаться по

составу. Важно отметить, что в соседних секторах роста могут присутствовать мощные дислокационные источники, и зональность там будет отсутствовать. Нами было показано, что такой механизм является причиной осцилляционной зональности в секторах роста куба кристаллов нескольких изоморфных рядов квасцов и нитратов двухвалентных металлов.

Другим более общим способом возникновения осцилляционной зональности является механизм микроморфологической неустойчивости грани под действием сильно адсорбирующихся примесей, тормозящих рост. В результате периодического истощения и накопления пересыщения на фронте роста с образованием и распадом макроступеней и отравлением и «очисткой» поверхности возникают колебания скоростей роста. Зависимость коэффициента распределения от скорости роста (см. главу 1) приводит к формированию осцилляционной зональности. Таким механизмом, например, объясняется зональность кристаллов группы дигидрофосфата калия, что подтверждается наличием у этих кристаллов гистерезиса скоростей роста (Пунин, Артамонова, 1986). Мы предполагаем действие этого механизма и при формировании осцилляционной зональности кристаллов $(\text{Pb,Sr})(\text{NO}_3)_2$, а также считаем, что с его помощью можно объяснить возникновение осцилляционной зональности и во многих минералах, в частности, в плагиоклазах (отравляющие примеси – Fe, K).

Глава 5. Неоднородности состава и внутренние напряжения в кристаллах

Выше были рассмотрены различные типы конституционной неоднородности кристалла на разных масштабных уровнях. Хорошо известно, что неоднородности состава кристалла приводят к сопряжению в нем областей с различными параметрами элементарной ячейки (явление гетерометрии (Штернберг, 1962)). Вследствие этого в кристалле развиваются внутренние напряжения. В главе 1 мы показали роль упругих напряжений в смещении равновесия «твердый раствор-водный раствор», изменении коэффициента распределения и скорости роста кристалла. Однако влияние внутренних напряжений на рост кристалла этим не ограничивается. Задача данной главы – проследить

пути возникновения, эволюции и релаксации напряжений конституционной гетерометрии.

Точный расчет поля напряжений гетерометрии – трудная задача, так как распределение по кристаллу участков с разным составом обычно сложное, а изменение параметров элементарной ячейки на границах участков скачкообразное. Нами были созданы приближенные модели, позволяющие рассчитать напряжения гетерометрии для наиболее важных случаев зональной неоднородности кристаллов (плоская зональность в тонкой пластинке и высокой балке; концентрическая зональность в диске, цилиндре и шаре). С помощью этих моделей нами рассчитывались величины и распределение напряжений гетерометрии для ряда природных (скарновые гранаты, полихромные турмалины, бериллы) и синтетических (дигидрофосфат калия-аммония, квасцы) соединений. Полученные результаты сопоставлялись с напряжениями, непосредственно определенным по оптическим аномалиям с помощью поляризационно-оптического метода (Сиротин, Шаскольская, 1979). Было обнаружено, что расчетное распределение напряжений гетерометрии достаточно хорошо соответствует экспериментальным данным (см., например, рис. 8), однако по абсолютной величине измеренные напряжения обычно ниже расчетных. Таким образом, в кристаллах значительная часть напряжений гетерометрии либо релаксирует во время и после роста, либо вообще не возникает.

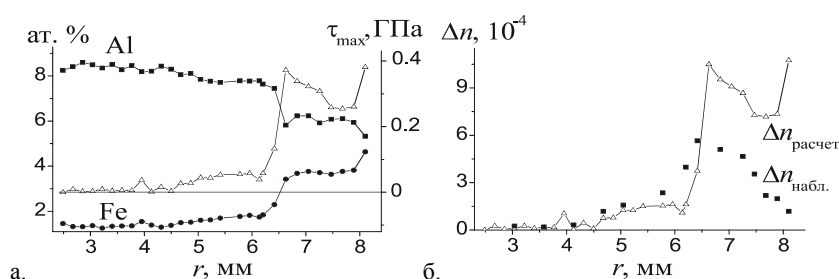


Рис. 8. Аномальное двупреломление, вызываемое межзональными напряжениями конституционной гетерометрии в кристалле граната. а. Изменение концентраций Al и Fe (зачерненные значки) и величина максимальных скалывающих напряжений (полые значки) в зависимости от расстояния от центра кристалла; б. Рассчитанная (полые значки) и экспериментально измеренная (зачерненные значки) сила двупреломления

Действительно, величины возможных напряжений гетерометрии достигают 10 ГПа и более, что должно давать существенную добавку к величине свободной энергии кристалла. Поэтому кристалл при росте стремится минимизировать уровень внутренних напряжений. При значительных несоответствиях решеток рост происходит островками, в промежутках между которыми образуются различные дефекты. Поэтому слой нового состава сопрягается с предыдущим не по всей площади, что ведет к снижению уровня напряжений. Такой островковый рост описан в литературе для ряда объектов. Нами он наблюдался *in situ* методом АСМ при гетероэпитаксиальном росте хашемита BaCrO_4 на барите BaSO_4 (несоответствие параметров решетки до 2.6 %).

Таким образом, уже исходный уровень напряжений гетерометрии может быть существенно ниже теоретически возможного. Далее напряжения могут релаксировать в процессе роста с образованием пластических дефектов. Как правило, дефекты, снижающие уровень исходных внутренних напряжений, порождают новые дальнедействующие напряжения, которые, в свою очередь, релаксируют с образованием новых дефектов. Запускается автокаталитический процесс автодеформации, с возникновением «ростовых» дислокаций, блокирования, ростового изгиба-кручения, расщепления, двойникования, ростовых мартенситных превращений (Пунин, Штукенберг, 2008).

Важно отметить, что степень релаксации напряжений тем больше, чем выше исходный уровень напряжений. Соответственно остаточные напряжения будут выше в тех кристаллах, где исходные напряжения были относительно небольшими. Этот парадоксальный вывод следует из того, что уровень напряжений, необходимый для запуска процессов релаксации, превосходит уровень напряжений, необходимый для развития и эволюции дефектной структуры. Подобное поведение наблюдалось нами для кристаллов целого ряда соединений. Показательным примером являются бizonaльные кристаллы квасцов. При нарастании квасцов состава $\text{K}(\text{Al}_{0.93}\text{Cr}_{0.07})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ на алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (несоответствие решеток $\Delta a/a = 0.0005$) теоретические напряжения равны 6 МПа. Измерения

аномального двупреломления дают распределение напряжений по кристаллу близкое к расчетному, но значения напряжений в несколько раз меньше расчетных (максимально 1.6 МПа). Поскольку дефекты на границе срастания не обнаруживаются, можно предположить существенную некогерентность срастания слоев. С другой стороны, при нарастании алюмоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ на алюмокалиевые $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (несоответствие решеток $\Delta a/a = 0.007$) теоретические напряжения гораздо больше и равны 90 МПа. Однако поляризационно-оптический метод показывает отсутствие упругих напряжений в кристалле. При этом на границе срастания возникает большое количество ростовых дислокаций.

Напряжения гетерометрии могут релаксировать не только пластически, но и хрупко, причем хрупкие автодеформации (образование трещин) изучены очень плохо. Они происходят при достижении предела прочности кристалла на растяжение $\sigma_{\text{кр.}}$, равного по имеющимся оценкам, $10^{-3}E$, где E - модуль Юнга. Для зональных кристаллов гранатов гроссуляр-андрадитового ряда нами показано (рис. 9а), что коэффициент трещиноватости, характеризующий интенсивность хрупкой автодеформации, прямо пропорционален величине нормальных растягивающих напряжений гетерометрии. При этом образуются системы параллельных трещин, ориентированных нормально или почти нормально к границам зон разного состава. Распределение трещин в таком ансамбле подчиняется закону Вейбулла (распределение слабого звена) – рис. 9б. Другим характерным морфологическим типом хрупкой автодеформации является возникновение трещин в местах концентрации напряжений, особенно на изломах зональных и секториальных границ. В целом, в отличие от пластических, хрупкие автодеформации обычно не порождают новых далекодействующих напряжений, то есть автокаталитическое развитие дефектности и образование сложных структур в этом случае отсутствуют.

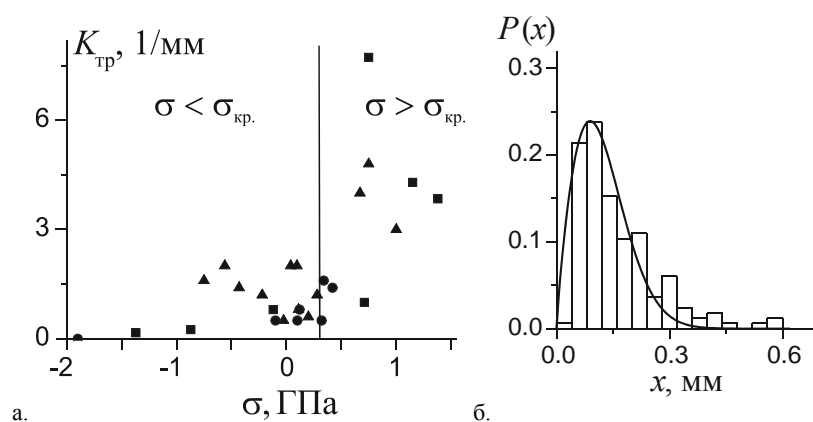


Рис. 9. а. Зависимость коэффициента трещиноватости $K_{тр}$ от зональных нормальных напряжений гетерометрии σ в кристаллах граната гроссуляр-андрадитового ряда. Разные значки соответствуют данным для разных кристаллов. Вертикальная линия разделяет области, где величина σ меньше и больше критического значения соответственно; б. Плотность вероятности распределения расстояний между трещинами для одной из зон кристалла граната. Линия - аппроксимация распределением Вейбулла. Общее число измерений равно 164

Выводы

1. Разработана феноменологическая модель кристаллизации в системах «твердый раствор – водный раствор», основанная на анализе реакций встраивания-отрыва индивидуальных компонентов твердого раствора. Модель позволяет рассчитывать фазовые диаграммы таких систем, определять коэффициент распределения компонентов в зависимости от скорости роста кристалла, анализировать взаимодействия твердого раствора с неравновесным ему водным раствором, а также учитывать влияние на все эти явления и процессы напряжений несоответствия (гетерометрии), возникающих между подложкой и наростным слоем.

2. Проведено всестороннее экспериментальное и теоретическое исследование явления кинетического упорядочения атомов (ростовой диссимметризации). Экспериментально установлен и теоретически объяснен факт, что в схожих условиях роста одни и те же сектора роста одних и тех же соединений могут давать кристаллические структуры, имеющие не только разную степень упорядоченности, но разную

симметрию и схему упорядочения. Доказана связь ростовой диссимметризации с аномальной оптикой кристаллов. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что степень упорядочения зависит от состава кристалла, увеличиваясь к середине изоморфного ряда, падает при увеличении температуры кристаллизации и в целом падает при увеличении скорости роста кристалла. Исследована кинетика снятия метастабильного упорядоченного состояния при отжиге кристаллов.

3. Проведено исследование механизмов образования секториальной неоднородности кристаллов. Механизм ее возникновения за счет избирательной адсорбции компонентов является родственным механизму ростовой диссимметризации, что предполагает аналогичные закономерности влияния состава кристалла и условий роста на секториальную неоднородность и ростовую диссимметризацию. Этот теоретический результат согласуется с экспериментальными данными.

4. Созданы математические модели формирования трендовой зональности в кристаллах твердых растворов, образующихся из водных растворов в открытых и закрытых системах. Разработанные модели использованы для анализа профилей зональности метаморфических гранатов. Показано, что основным источником зональности в них является фракционирование компонентов, в то время как влияние изменения температуры незначительно.

5. Проведен анализ механизмов возникновения осцилляционной зональности кристаллов. Выделена новая группа механизмов возникновения осцилляционной зональности за счет микроморфологической неустойчивости растущей грани. В нее входят механизмы, связанные с неустойчивостями: (1) возникающими при отсутствии единого стационарного источника ростовых ступеней и (2) образующимися при примесном отравлении роста грани. Фрактальный анализ зональности дает возможность в большой серии вероятных причин ее формирования выделить наиболее реальные. Таковыми для вулканических плагиоклазов является автоколебательное торможение роста примесями или напряжениями несоответствия, для пироксенов карбонатитов – магматическая конвекция.

6. Изучены процессы возникновения и релаксации напряжений гетерометрии в неоднородных по составу кристаллах. Расчет напряжений в зонально-секториальных кристаллах по оригинальным моделям показал, что такие напряжения являются причиной искажений оптической индикатрисы кристаллов ряда минералов и искусственных соединений. Внутренние напряжения в кристаллах часто оказываются гораздо меньше расчетных величин вследствие некогерентного сопряжения участков разного состава и процессов хрупкой и пластической релаксации возникающих напряжений.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монографии и обзорные статьи

Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О. Оптические аномалии в кристаллах. СПб. Наука. 2004. 264 с.

Shtukenberg A.G., Punin Yu.O. Optically anomalous crystals (Ed. B. Kahr) Springer. Dordrecht. 2007. 253 p.

Пунин Ю.О., Штукенберг А.Г. Автодеформационные дефекты кристаллов. Изд-во СПбГУ. 2008. 318 с.

Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О. Оптические аномалии в кристаллах // Записки Всероссийского Минералогического Общества. 1996. Ч. 125. № 4. С. 104-120.

Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О., Франк-Каменецкая О.В. Кинетическое упорядочение и ростовая диссимметризация кристаллических твердых растворов // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 1212-1236.

Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Azimov P. Crystallization kinetics in binary solid solution – aqueous solution systems // American Journal of Science. 2006. Vol. 306. P. 553-574.

Статьи в реферируемых журналах

Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О., Котельникова Е.Н. Железистые мусковиты "барботов глаз" из Ильменских гор (о природе изгиба) // Записки Всероссийского Минералогического Общества. 1993. Ч. 122. № 5. С. 53-63.

- Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О., Котельникова Е.Н., Сухаржевский С.М. Аномальная оптика изоморфно-смешанных кристаллов // Вестник СПбГУ. 1994. Сер. 4. Вып. 2. С. 109-110.
- Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О., Котельникова Е.Н., Сухаржевский С.М. Оптическая диссимметризация кристаллов в связи с неоднородностью распределения изоморфных компонент // Журнал структурной химии. 1994. Т. 35. С. 60-69.
- Штукенберг А.Г., Соловьев В.Н., Пунин Ю.О. Аномальное двупреломление в кристаллах изоморфных серий квасцов // Физика кристаллизации. Тверь. 1994. С. 76-81.
- Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О., Ковалев О.Г. Температурное поведение оптических аномалий в кристаллах квасцов // Кристаллография. 1998. Т. 43. С. 505-508.
- Ivanova T.I., Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Frank-Kamenetskaya O.V., Sokolov P.B. On the complex zonality in grandite garnets and implications // Mineralogical Magazine. 1998. Vol. 62. P. 857-868.
- Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Soloviev V.N. Effect of growth conditions on the birefringence of mixed crystals revealed in alum solid solutions // Mineralogical Magazine. 2000. Vol. 64. P. 837-845.
- Азимов П.Я., Штукенберг А.Г. Расчёт фазовых диаграмм водно-солевых систем с твёрдыми растворами // Журнал Неорганической Химии. 2000. Т. 45. С. 1424-1432.
- Штукенберг А.Г., Франк-Каменецкая О.В., Баннова И.И., Рождественская И.В., Кулакова С.В., Иванова Т.И., Пунин Ю.О. Диссимметризация кристаллических структур аномально-двупреломляющих квасцов // Кристаллография 2000. Т. 45. С. 999-1005.
- Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В., Штукенберг А.Г., Баннова И.И. Триклинная структура двупреломляющего кристалла квасцов $K(Al_{0.95}Cr_{0.05})(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42. С. 753-765.
- Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Frank-Kamenetskaya O.V., Kovalev O.G. and Sokolov P.B. On the origin of anomalous birefringence in grandite garnets // Mineralogical Magazine. 2001. Vol. 65. P. 445-459.
- Штукенберг А.Г., Азимов П.Я. Учет неидеальности твердого раствора при расчете фазовых диаграмм водно-солевых систем с

непрерывными твердыми растворами // Журнал Неорганической Химии. 2001. Т. 46. С. 1755-1758.

Азимов П.Я., Штукенберг А.Г. Термодинамический анализ факторов, определяющих ростовую зональность в метаморфических гранатах // Доклады РАН. 2001. Т. 376. С. 235-237.

Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Haegele E., Klapper H. On the origin of inhomogeneity of anomalous birefringence in mixed crystals: an example of alums // Physics and Chemistry of Minerals. 2001. Vol. 28. P. 665-674.

Shtukenberg A.G., Popov D.Yu., Punin Yu.O. An application of the point-dipole model to the problem of optical anomalies in grandite garnets // Mineralogical Magazine. 2002. Vol. 66. P. 275-286.

Shtukenberg A.G., Punin Yu.O. Trend of anomalous birefringence in alum crystals: a new effect of the growth ordering phenomenon // Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte. 2003. P. 241-253.

Azimov P., Shtukenberg A. Numerical modelling of growth zoning at nonstationary crystallization of solid solutions - Metamorphic garnets // Mathematical Geology. 2003. Vol. 35. P. 405-430.

Shtukenberg A.G., Rozhdestvenskaya I.V., Popov D.Yu., Punin Yu.O. Kinetic ordering of atoms in sodium chlorate-bromate solid solutions // Journal of Solid State Chemistry. 2004. Vol. 177. P. 4732-4742.

Shtukenberg A.G., Astilleros J.M., Putnis A. Nanoscale observations of epitaxial growth of hashemite on barite (001) // Surface Science. 2005. Vol. 590. P. 212-223.

Shtukenberg A.G. Metastability of atomic ordering in lead-strontium nitrate solid solutions // Journal of Solid State Chemistry. 2005. Vol. 178. P. 2608-2612.

Shtukenberg A.G., Popov D.Yu., Punin Yu.O. Growth ordering and anomalous birefringence in ugrandite garnets // Mineralogical Magazine. 2005. Vol. 69. P. 537-550.

Денисов А.В., Пунин Ю.О., Габриелян В.Т., Грунский О.С., Штукенберг А.Г. Физические и физико-химические процессы, сопровождающие синтез шихты, выращивание и отжиг кристаллов $PbMoO_4$ в различных средах. Часть 4. Аномальная двуосность и

термопластические напряжения в кристаллах $PbMoO_4$ в их взаимосвязи с условиями выращивания // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 136-142.

Денисов А.В., Пунин Ю.О., Штукенберг А.Г., Грунский О.С. Исследование оптических аномалий и расчет внутренних напряжений в кристаллах молибдата свинца, выращенных методом Чохральского // Вестник СПбГУ. 2006. Сер. 7. Вып. 1. С. 106-110.

Shtukenberg A.G., Euler H., Kirfel A., Popov D.Yu. Symmetry reduction and cation ordering in solid solutions of strontium-lead and barium-lead nitrates // Zeitschrift für Kristallographie. 2006. Vol. 221. P. 681-688.

Shtukenberg A.G., Euler H., Kirfel A. Symmetry reduction and cation ordering in alum solid solutions // Zeitschrift für Kristallographie. 2007. Vol. 222. P.73-82.

Shtukenberg A., Rozhdestvenskaya I., Frank-Kamenetskaya O., Bronzova J., Euler H., Kirfel A., Bannova I., Zolotarev A. Symmetry and crystal structure of biaxial elbaite-liddicoatite tourmaline from the Transbaikalia region, Russia // American Mineralogist. 2007. Vol. 92. P. 675-686.

Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Shtukenberg A.G., Bannova I.I., Skalkina Yu.A. Dissymmetrization of crystal structures of grossular-andradite garnets $Ca_3(Al,Fe)_2(SiO_4)_3$ // Structural Chemistry. 2007. Vol. 18. P. 493-503.

Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Azimov P.Ya. Reply to comment: Supersaturation in binary solid solution – aqueous solution systems by M. Prieto, J.M. Astilleros, C.M. Pina, L. Fernández-Díaz and A. Putnis // American Journal of Science. 2007. Vol. 307. P. 1046-1050.

Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О., Азимов П.Я. Феноменологический анализ процессов взаимодействия кристалла и среды в системах «твердый раствор – водный раствор» // Записки Российского минералогического общества. 2007. Ч. 136. № 7. С. 36-52.

Uher P., Kováčik M., Kubiš M., Shtukenberg A., Ozdín D. Metamorphic vanadian-chromian silicate mineralization in carbon-rich amphibole schists from the Male Karpaty Mountains, Western Carpathians, Slovakia // American Mineralogist. 2008. Vol. 93. P. 63-73.