

родовища можуть бути збільшені в процесі подальшого геологічного та техніко-економічного вивчення.

Таблиця 2. Визначення вартості корисних копалин за методикою коефіцієнтів наведення для перспективних родовищ і рудопроявів бентоніту України (із врахуванням середніх цін на зовнішніх ринках)

Родовище	Категорія запасів	Величина запасів, тис. т	Вартість ресурсів і запасів бентоніту (в тис. \$)
Черкаське	A+B+C1	50257	684736
Горбківське	A+B+C1	7594	133369
Кудринське	A+B+C1	375	6585
Бережанське	A+B+C1	426	7481
Пижівське	A+B+C1	113	1984
Курцівське	A+B+C1	55	965
Григорівське	A+B+C1	5048	88655
Ільницьке	C2	24082	410265
Киштинське	P1	1245	16377

Таблиця 3. Визначення вартості корисних копалин за методикою коефіцієнтів наведення для перспективних родовищ та рудопроявів бентоніту України (на основі внутрішніх цін)

Родовище	Категорія запасів	Величина запасів, тис. т	Вартість ресурсів і запасів бентоніту (в тис. грн)
Черкаське	A+B+C1	50257	1640863,60
Горбківське	A+B+C1	7594	474306,06
Ільницьке	C2	24082	873761,58

1. Державний баланс запасів корисних копалин на 01.01.2002р. Глини бентонітові (28) / Мін. екол. та природн. ресурсів України. – К., 2002.
2. Неженский И.А. О расчете товарной стоимости прогнозных ресурсов и запасов твердых полезных ископаемых // Мин. ресурсы России. Эко-

номика и управление. – 2003. – № 3. – С. 54–56. 3. Кужеварт М. Неметаллические полезные ископаемые. – М., 1986. 4. Mineral Yearbook. Metals and minerals, 2003. – Wash., 2004.

Надійшла до редколегії 20.02.06

УДК 544.015.2:549.755

Є. Папка, магістр, В. Нестеровський, канд. геол.-мінералог. наук, В. Богатиренко, канд. хім. наук

ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ УМОВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ВОДОРОЗЧИННИХ СОЛЕЙ

Присвячено аналізу та розробці математичного апарату, для характеристики процесів кристалізації твердої фази з водних розчинів.

The article is anoted to the analyse and elaborate mathematical apparatus, wich is used for characteristic the process of crystallization of solid tase from solushions.

Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень. У зв'язку із надзвичайно широким практичним поширенням кристалічних речовин у різних галузях промисловості питання щодо вирощування монокристалів є актуальним. Із незліченної кількості матеріалів, які використовує людство у своїх потребах, найбільшу частину становлять кристалічні речовини, фізичні властивості яких мають для людини неоціненну користь. Серед них важливе місце займають піроелектричність та п'єзоелектричність кристалів.

Піроелектричний ефект (явище виникнення електричних зарядів при зміні температур) відкрили в кінці XVII ст. Піроелектричні властивості проявляються в кристалах, де серед комплексу елементів симетрії присутня полярна пряма (полярний напрям).

На основі таких кристалів побудовані сонячні батареї. Піроелектричні кристали надзвичайно чутливі до коливання температур. Вони здатні вловити зміну температури до 10^{-9} градуса, а також реєструвати швидко змінні теплові потоки до мільйона коливань за секунду. За допомогою таких кристалів вдалося створити прилади нічного бачення та інфрачервоного "тепlobачення" [6].

П'єзоелектричний ефект (явище виникнення електричного поля в кристалах під дією зовнішнього механічного впливу) відкрили в кінці XIX ст. брати Жак та П'єр Кюрі [5].

Вивчення п'єзоелектричних властивостей дало змогу створити ехолот – прилад, що дозволяє виміряти глиби-

ну моря та відшукувати підводні перешкоди. Крім цього такі кристали використовують як коливальний контур та стабілізатор в радіоапаратурі, і як випромінювач ультразвукових хвиль при медичних обстеженнях, вони є необхідним компонентом п'єзозапальничок [3; 6].

У техніці в якості піро- та п'єзоелектриків використовуються турмалін, кварц, літій танталат, літій ніобат, гадоліній молібдат, які нерозчинні у воді і синтезуються в складних умовах. Проте існують водорозчинні п'єзота піроелектрики, що набагато сильніше (у три тис. рази) проявляють свої властивості, наприклад: сегнетова сіль, літій сульфат, калій дигідрофосфат, калій гідрофосфат тощо. Монокристали останніх можна вирощувати з їх водних розчинів, що робить їх доступнішими порівняно з нерозчинними у воді кристалічними речовинами [2; 3; 5].

Виклад основного матеріалу. У зв'язку з надзвичайно широким практичним поширенням кристалічних речовин у різних галузях промисловості постає питання про механізм вирощування монокристалів з водних розчинів. Суть цього методу кристалізації полягає в тому, що за рахунок створення переохолодження або перенасичення розчину солі надлишок розчиненої речовини осідає на тверду поверхню, утворюючи таким чином кристал. Важливим питанням є визначення взаємозв'язку між ступенем пересичення (переохолодження), поверхневою енергією та розміром кристалічного зародку.

Розрізняють два види ступеня пересичення:

1. Абсолютне пересичення – це різниця між концентрацією пересиченого розчину ($C(x)_1$) та концентрацією насиченого розчину ($C(x)_0$) [пересичення $\alpha = m-m_0$].

2. Відносне пересичення – відношення

$$\frac{C(x)_1 - C(x)_0}{C(x)_0}, \text{ або } \frac{C(x)_1}{C(x)_0}.$$

Якщо пропорції між концентраціями реагуючих компонентів відрізняються від їх стехіометричних співвідношень у речовині, що кристалізується, то поняттям відносне перенасичення користуватись не можна. У випадках, коли кристали утворюються з іонів розчину некристалогідратів і число іонів дорівнює стехіометричному співвідношенню (A_xB_x), рушійною силою кристалізації є хімічна спорідненість (A) процесу, робота утворення кристалу. Вона визначається різницею між хімічним потенціалом розчинної речовини в пересиченому розчині (μ_n) і хімічним потенціалом тієї ж речовини в насиченому розчині (μ_0) і для некристалогідрату дорівнює:

$$A = \mu_n - \mu_0 = \nu RT \ln \left(\frac{C(x)_1}{C(x)_0} \right),$$

ν – кількість речовини, моль; R – газова стала;

$R = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{л} \cdot \text{Па}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$; T – температура, К; $C(x)_1$ і $C(x)_0$ –

концентрація речовини відповідно в пересиченому й насиченому розчинах, моль/л.

При нестехіометричних кількостях іонів (A_xB_y) робота утворення кристалу дорівнює:

$$A = \nu RT \ln \frac{PC^{xy}}{PC_0^{xy}}.$$

Отже, різниця потенціалів $\Delta \mu = \mu_n - \mu_0$ являє собою різницю між енергетичними станами речовини, що знаходиться в пересиченому й насиченому розчинах [1].

Термодинамічну систему при вирощуванні монокристалів можна уявити як систему матричне середовище – кристал. Вона перервана і складається з двох підсистем, що розділені поверхнею розподілу фаз. Процеси переносу маси, енергії, хімічні реакції, структурні перетворення, а також морфологічні процеси пов'язані з межею розподілу фаз і проходять на ній або направлені перпендикулярно до неї. Межа розподілу фаз розглядається локальним об'ємом, що включає частину прилягаючого матричного середовища. Ріст кристалу має ймовірний характер, а ланцюжок подій може бути представлений рядом елементарних процесів: утворення кластерів, їх переміщення до затравки, реакція кластерів з підложкою, міграція по поверхні розподілу фаз, вбудовування кластерів у кристалічну ґратку.

Область пересичення поділяється на дві підобласті:

1. Метастабільну підобласть – де кристали довільно не утворюються, не дивлячись на наявність пересичення. Такі розчини можуть існувати досить довго, якщо вони герметизовані. Кристалізація в такому розчині можлива лише за умови внесення в розчин кристала – затравки.

2. Лабільну підобласть – зона нестійких розчинів, де довільно розчин розпадається з утворенням кристалів. У цій зоні швидкості зародження кристалів різні і збільшуються від 0 до нескінченно великих значень.

У недонасичених розчинах є флуктуації концентрації речовини, коли утворюється комплекс кількох іонів та молекул, де розміщення частинок відповідає їх розміщенню у відповідній кристалічній фазі. У метастабільному розчині число таких областей і їх розміри зростають. Однак стійкість метастабільних розчинів вказує на те, що для виникнення кристалів потрібно ще перескочити енергетичний бар'єр. Природа його пов'язана з

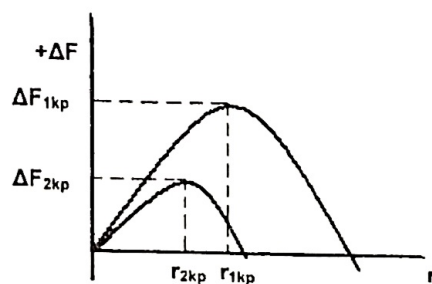
утворенням межі розподілу між зародженим кристалом та розчином, що його оточує. Ця межа розподілу характеризується певною поверхневою енергією. Тоді енергетичний бар'єр при виникненні зародка кристала характеризується роботою утворення зародка, розраховану зі значень хімічних потенціалів речовини в розчині і кристалі та питомої поверхневої енергії кристала. Ця величина має максимум при певному розмірі зародка, який називається критичним ($r_{кр}$). Робота утворення зародка та його критичний розмір зменшуються зі збільшенням пересичення. Стабільно рости здатні лише ті зародки, розмір яких більше $r_{кр}$. У метастабільній зоні $r_{кр}$ зародка великий і ймовірність кристалізації мала. На межі з лабільною зоною $r_{кр}$ настільки малий, що ймовірність відповідної флуктуації велика, кристалізація починається майже миттєво. Отже, швидкість утворення зародків кристалів зростає відповідно до зростання ступеня пересичення і описується законом експоненти – $f(e^x)$. Існування метастабільної області, де центри кристалізації самі не утворюються, власне, і дає можливість вирощувати монокристали [1].

Різниця хімічних потенціалів середовища і кристалу, що росте, є головною рушійною силою кристалізації. З цією величиною пов'язане переохолодження, що визначає відхилення системи від рівноважного стану. Чисельно переохолодження виражається різницею між реальною температурою системи та температурою фазового переходу, а з різницею хімічних потенціалів воно пов'язане рівнянням:

$$M = \Delta S \Delta T.$$

Переохолодження – скалярна величина, яка впливає на хімічні реакції, структурні перетворення середовища, в'язкість. Головна його роль – зміна матричного середовища, що виражається у виникненні кластерів. Цим шляхом переохолодження позитивно впливає на перенос маси при рості кристалів.

Проте поверхня самого кристалу є нерівномірною, що можна охарактеризувати різними значеннями поверхневої енергії в різних точках кристалу (рис. 1). Чим менше значення поверхневої енергії грані кристалу, тим краще вона росте. Виникає певний енергетичний бар'єр, що обумовлюється поверхневим натягом, який завжди присутній на межі розподілу фаз. Зі збільшенням значення поверхневої енергії величина роботи, необхідної для утворення кристалічного зародка, збільшується (крива 1). Відповідно зі зменшенням значення поверхневої енергії величина роботи утворення кристалічного зародка стає меншою (крива 2).



$r_{кр}$ – розмір кристалічного зародка;
 $\Delta F_{кр}$ – робота утворення кристалічного зародка.
Рис. 1

Залежність радіуса зародка рідкої фази від пересичення пари можна виразити рівнянням Томсона:

$$RT \ln \frac{P_{пер}}{P_{нас}} = \sigma \frac{V_M}{r},$$

де $p_{нас}$ – рівноважний тиск пари над рідкою фазою; $p_{пер}$ – рівноважний тиск пари над краплиною радіусом r ; V_M – мольний об'єм рідини, $\text{см}^3/\text{моль}$; σ – поверхневий натяг, $\text{дж}/\text{см}^2$.

Розрахунок роботи, яка затрачається для утворення зародка краплини, здійснюється за формулою:

$$A = -\sigma S + nRT \ln \frac{p_{пер}}{p_{нас}},$$

де S – площа поверхні зародку.

Пояснення утворення дрібних краплин рідини з переохолодженої пари справедливе також для утворення дрібних кристалів твердої речовини із переохолодженого розчину. Вульф довів, що всередині будь-якого кристалу можна знайти таку точку, для якої відношення поверхневого натягу σ , будь-якої i -тої грані до відстані l , від цієї точки до i -тої грані є величиною постійною. Замінивши $\sigma/r = \sigma/l$ та $p_{пер}/p_{нас} = C_{пер}/C_{нас}$, вважаючи σ і l для всіх граней кристалу однаковими, отримаємо рівняння Томсона для критичного розміру твердого кристалічного зародка з переохолодженого розчину.

$$RT \ln \frac{C_{пер}}{C_{нас}} = \frac{2\sigma V_M}{l},$$

а робота утворення кристалічного зародка виражається рівнянням:

$$A = -\frac{a}{\Delta T^2}, \text{ де } a = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 \left(\frac{V_M T_{пл}}{L_{пл}} \right)^2,$$

для якого $\Delta T = T_{пл} - T$ – переохолодження розчину; $T_{пл}$ – температура плавлення кристалу; $L_{пл}$ – теплота плавлення [4].

З іншого боку відомо, що кристалізація відбувається із концентрованих розчинів сильних електролітів. Отже

величини S згідно з теорією Дебая та Гюккеля слід замінити величинами активностей розчинів.

$$RT \ln \frac{a_{пер}}{a_{нас}} = \frac{2\sigma V_M}{l}.$$

Надалі ми плануємо порівняти відповідність обох підходів реальним процесам кристалізації монокристалів.

Висновки. У результаті проведеної роботи було встановлено математичний зв'язок між:

1) поверхневою енергією кристалу та розміром кристалічного зародку. Це дозволяє прослідкувати за швидкістю росту граней кристалу. А отже, попередити скелетний ріст кристалів та утворення первинних включень рідини, що негативно впливають на властивості п'єзо- та піроелектриків;

2) ступенем пересичення та поверхневою енергією кристалу, що дає можливість розрахувати таке пересичення розчину, яке відповідало б утворенню монокристалу;

3) ступенем пересичення та розміром кристалу. Відповідно, задавши певне пересичення, можна розрахувати розмір монокристалу, який має утворитися.

Розроблений математичний апарат дозволяє підібрати умови для полегшення вирощування монокристалів водорозчинних речовин із розчинів, зокрема таких, які проявляють п'єзоелектричні та піроелектричні властивості.

1. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пуни Ю.О., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. – Л., 1967.
2. Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография. – М., 1972.
3. Смирнов Ю.М. Физика кристаллизации. Рост кристаллов: Учебное пособие. – Калинин, 1986.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М., 1973.
5. Шаскольская М.П. Очерки о свойствах кристаллов. – М., 1978.
6. Шафрановский И.И. Симметрия в природе. – Л., 1985.

Надійшла до редколегії 29.03.06

УДК 552.321:552.164

Г. Павлов, канд. геол.-мінералог. наук, О. Павлова, асист., О. Бубнова, асп., С. Філіпов, студ.

МІКРОТЕКТОНІЧНИЙ АНАЛІЗ ПОРФІРОПОДІБНИХ ГРАНІТІВ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

За результатами мікротектонічного аналізу встановлено етапи структурно-тектонічної еволюції порфіроподібних гранітів Північно-Західного району Українського щита. Виділено й охарактеризовано мінеральні парагенезиси, що виникають на кожному із етапів їх постмагматичної переробки. Виявлено вплив гідротермально-метасоматичних інфільтруючих розчинів на мінеральний склад порід на всіх етапах тектогенезу.

According to the microtectonical analysis results the periods of structural-tectonic evolution of megacrystic granites of the North-Western region of the Ukrainian shield have been determined. The mineral parageneses which occur on each stage of magmatic reworking are distinguished and described here. An influence of hydrothermal-metasomatic infiltrating solutions on the mineral composition of the rocks on all stages of tectogenesis has been discovered.

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими та практичними завданнями. Питання належності окремих масивів докембрійських гранітів до тих чи інших стратиграфічних комплексів продовжує бути каменем спотикання для широкого загалу геологів, що їх вивчають. У північно-західній частині Українського щита до них належить ціла низка масивів порфіроподібних гранітів, що знаходяться як у безпосередній близькості до Коростенського плутону, так і на значній відстані на захід від нього. За всю історію їх вивчення вони належали то до кіровоградсько-житомирського комплексу, то до осницького, деякі – до кишинського. За останньою стратиграфічною схемою їх поділили поміж житомирським, осницьким і кишинським комплексами. Таке трактування належності гранітів пов'язане в першу чергу з перехідним характером їх петрографічних і геохімічних ознак, а також неоднозначністю інтерпретації їх ізотопного віку.

Повернутися до цієї проблеми спонукала спроба деяких дослідників відокремити порфіроподібні граніти осницького комплексу в окремий мухарецький ком-

плекс [2; 7]. Петрографічне дослідження порфіроподібних гранітів Коростишівського, Мухаревського, Новоград-Волинського, Кишинського та Устинівського масивів північно-західної частини Українського щита виявило значний вплив тектонічних перетворень не тільки на структурно-текстурні характеристики порід, але й на кінцевий їх мінеральний та мікрокомпонентний склад.

Такі змінення характерні для епігенетичних перетворень під час активізації тектонічних зон, у яких відбувається становлення цих масивів. Особливістю їх є те, що вони відбуваються за рахунок глибинних інфільтруючих гідротермально-метасоматичних розчинів, що просякають породи в режимі транстенсії (зсув-розтяг) в умовах, які відповідають регресивному метаморфізму від амфіболітової до зеленосланцевої стадії метаморфізму. Такі мінеральні перетворення приводять подекуди до значних змін у речовинному складі порід та їх структурах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Розв'язанню проблеми інтерпретації мікротектонічних елементів гірських порід з метою визначення їх генезису та впливу на формування структур і мінерального складу на