



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

СПИРИДОНОВ
ЭРНСТ МАКСОВИЧ

ГЕОЛФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
ГИРЕНКО ЕЛЕНУ ЮРЬЕВНУ



Содержание

Лекция 1. Введение в курс	6
1.1. Структура курса.....	6
1.2. Определения минералогии, как науки.....	8
Лекция 2. Зарождение кристаллов	12
2.1. Основы теории зарождения и роста кристаллов	12
2.2. Процессы зарождения кристаллов минералов.....	26
2.3. Эпитаксия	33
Лекция 3. Анатомия индивида. Реальные поверхности растущих кристаллов. Слои, вицинали, спирали, штриховки роста	37
3.1. Анатомия индивида.....	37
3.2. Вицинали роста на гранях кристаллов	39
3.3. Штриховки роста.....	41
Лекция 4. Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды	43
4.1. Поверхность кристаллов и её взаимодействие с подвижными средами.....	43
4.2. Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды.....	45
Лекция 5. Механизмы и варианты роста кристаллов	50
5.1. Механизмы роста кристаллов.....	50
5.2. Связь формы кристаллов с их структурой.....	57
5.3. Варианты роста кристаллов.....	58
5.4. Принцип Кюри.....	59
5.5. Явление захвата включений	60
Лекция 6. Анатомия индивида (пирамиды, сектора, зоны роста) – источник генетической информации	62
6.1. Анатомия индивида.....	62
6.2. Зональность кристаллов.....	65
6.3. Эволюция форм кристаллов минералов	67
Лекция 7. Специфические формы кристаллов – трубчатые, двойники	69
7.1. Трубчатые кристаллы.....	69
7.2. Кристаллы - двойники роста	70
7.3. Двойники полиморфных превращений	73
Лекция 8. Специфические формы кристаллов – скелетные	76
8.1. Скелетные кристаллы.....	76
8.2. Примеры	78

Лекция 9. Специфические формы кристаллов – нитевидные (усы, вис커еры).....	80
9.1. Нитевидные кристаллы	80
9.2. Нитевидные кристаллы, возникающие при мощном механическом воздействии на кристаллы кварца и сульфидов	84
Лекция 10. Специфические формы кристаллов – блокованные, мозаичные, расщепленные	86
10.1. Явления расщепления кристаллов	86
10.2. Схемы процессов расщепления.....	88
Лекция 11. Специфические формы кристаллов – скрученные	92
11.1. Явления расщепления кристаллов	92
11.2. Примеры скручивания кристаллов	94
Лекция 13. Метакристаллы, порфиробласты. Часть I.....	99
13.1. Рост в стеснённых условиях	99
13.2. Метакристаллы	99
Лекция 14. Формирование состава кристаллов.....	106
14.1. Формирование состава кристаллов.....	106
Лекция 15. Дефекты в кристаллах	113
15.1. Виды дефектов в кристаллах	114
15.2. Тепловой беспорядок в кристалле. Тепловые дефекты	115
15.3. Беспорядок, вызванный нарушениями стехиометрии. Дефекты нестехиометрии	117
15.4. Беспорядок в кристалле, обусловленный посторонними примесями	122
15.5. Взаимодействие дефектов в кристаллах.....	124
Лекция 16. Механические деформации кристаллов	129
16.1. Упругие деформации кристаллов	129
16.2. Пластические деформации кристаллов	129
16.3. Хрупкое разрушение кристаллов	130
Лекция 17. Растворение кристаллов	135
17.1. Скульптуры растворения кристаллов	135
17.2. Определение полного растворения	139
Лекция 18. Регенерация кристаллов	141
Лекция 19. Псевдоморфозы	144
Лекция 20. Друзы. Ортотропизм роста. Геометрический отбор. Параллельно-шестоватые агрегаты	148
20.1. Понятие минерального агрегата.....	148
20.2. Образование друз.....	149

20.3. Геометрический отбор	150
20.4. Параллельно-шестоватые агрегаты.....	153
Лекция 21. Границы – поверхности кристаллов в агрегатах (первичные: идiomорфные, ксеноморфные, индукционные).....	157
21.1. Агрегаты	157
21.2. Первичные поверхности роста кристаллов.....	157
Лекция 22. Специфические структуры и текстуры минеральных агрегатов (первичные – ростовые).....	164
22.1. Некоторые специфические структуры	164
22.2. Фрамбоидальные структуры.....	169
22.3. Специфические структуры и текстуры минеральных агрегатов	170
Лекция 23. Гравитационные текстуры минеральных агрегатов.....	172
Лекция 24. Структуры и текстуры минеральных агрегатов (вторичные)	176
24.1. Вторичные структуры и текстуры минеральных агрегатов	176
24.2. Границы и форма кристаллов в минеральных агрегатах.....	177
24.3. Перекристаллизация	178
24.4. Рекристаллизация	179

Лекция 1. Введение в курс

1.1. Структура курса

Замечательный русский поэт XIX века Федор Иванович Тютчев написал:

*Не то, что мните Вы –
Природа не слепок, не бездушный лик,
В ней есть душа, в ней есть свобода,
В ней есть любовь, в ней есть язык.*

Этому языку природы, будет посвящен настоящий курс лекций. Буквы этого языка – химические элементы, слова – минералы, фразы этого языка – агрегаты, ассоциации минералов.

Минералогия – одна из фундаментальных наук. В настоящее время формируется всеобщая минералогия, включая минералогия Луны и других планет, метеоритов и астероидов, комет и космической пыли. Пока основной объём информации получен по минералам Земли.

Рассмотрим структуру наук о Земле: существует 12 уровней организации вещества:
Таблица 1.1. 12 уровней организации вещества.

Планеты Солнечной системы	Астрономия, планетология
Земля	Общая геология
Земная кора, мантия	Геотектоника
Геологические структуры	Региональная геология
Геологические формации (ассоциации, парагенезы горных пород)	Учение о геологических формациях
Горные породы, минеральные тела	Петрология. Литология. Учение о полезных ископаемых
Кристаллы, агрегаты кристаллов	Минералогия. Кристаллография
Слабо упорядоченные ионные и молекулярные группировки, аморфные вещества, стекла	Учение о минералоидах
Жидкости	Гидрогеология
Газы (молекулы)	Учение о газах
Атомы	Геохимия
Элементарные частицы поля	Геофизика

Рассмотрим неделимые части для каждого уровня. Для второго – это наша планета, для третьего – её крупные части и т.д. Для уровня кристаллов и их агрегатов – это индивиды кристаллов, ограниченными или с неровными поверхностями.

Минералогия тесно связана с геологией и петрологией, кристаллохимией, кристаллологией, физико-химией, физикой, металлографией.

Реальная физическая размерность кристаллов минералов.

На Урале когда-то целым карьером отрабатывали один кристалл *K-Na* полевого шпата. Крупнейший точно измеренный кристалл *K-Na* полевого шпата в Devils Hole mine, Колорадо, США – 49х36х14 м, массой 16.000 т.

Кристаллы горного хрусталя в гранитных пегматитах Волыни длиной до 9 м, берилла в пегматитах Мадагаскара до 18х3.5х3.5 м, объёмом 143 кубометра и массой 380 т (месторождение МаМаkialina), сподумена длиной до 16 м. На рисунке 1.1. показаны кристаллы гипса в пещерах Мексики длиной до 11 м. В XVIII веке под Парижем целым карьером отрабатывали один кристалл гипса, судя по спайности минерала. Минимальный размер – это предел, за которым объект теряет свойства минерала (обычно <0.1 микрона). Микронного размера кристаллы – это объекты микроминералогии.



Рис. 1.1. Кристаллы гипса в пещере Naica mine, в Мексике

Структура курса «Генетическая минералогия» (ГМ).

В структуру курса включены следующие части:

- 7 семестр - 1 часть «Теоретические основы минералогенеза»;
- 8 семестр - 2 часть «Минералогенез при магматических процессах»;
- 9 семестр - 3 часть «Минералогенез при гидротермальных процессах»;
- 10 семестр - 4 часть «Минералогенез в зоне гипергенеза», 5 часть «Минералогенез при процессах метаморфизма».

Параллельно со 2 - 5 частями курса ГМ идут, вплетены в него курсы «Минералогия рудоносных метасоматитов», «Генетическая минералогия золота» и «Генетическая минералогия платиноидов».

В ходе курса будут изучены:

- 1) основные понятия, приёмы и методы онтогенического и филогенического анализа;

2) некоторые генетические признаки минералов, сростаний минералов, минеральных ассоциаций;

3) ряд процессов минералогенеза от приповерхностных до сверхглубинных - одна из главных задач курса видится в том, чтобы показать реальное разнообразие, многоцветие процессов и событий в минеральном царстве;

4) широкий круг минералов (более 500) – макроскопически, под биноклем, в шлифах и аншлифах, путем пересчёта их анализов на кристаллохимические формулы;

5) геохимия минералов.

1.2. Определения минералогии, как науки

Как сказал один из известных арабских философов Абу-Юсуф Якуб:

*«Чтобы познать что-либо, следует ответить
на четыре вопроса: есть ли это? Что это?
Каково это? Почему это?»*

Для того, чтобы понимать минералогию необходимо знать периодическую таблицу химических элементов Д.И. Менделеева и понимать ее. Преподаватель рекомендует к изучению и повторению курсов неорганической химии, а также к посещению Минералогического музея Академии наук имени А.Е. Ферсмана, Геологического музея Академии наук им. В.И. Вернадского, а также Музея Землеведения МГУ.

В 1783-1787 гг. Жорж Луи Леклерк Бюффон опубликовал пятитомный труд «Естественная история минералов», который изменил прежний статический взгляд на природу. Два века назад в 1798 г. первый русский минералог – академик Василий Михайлович Севергин определил, что "Минералогия есть часть естественной истории, которая научает нас познавать ископаемые тела, т.е. отличать оные от всех других тел по существенным их признакам, знать их свойства, месторождения, пользу, и все отношения как между собою, так и к другим телам".

В начале XIX века выдающийся естествоиспытатель Якоб Берцелиус заложил основы систематики минералов, выдвинув идею, что минералы являются природными химическими соединениями.



Рис. 1.2. Василий Михайлович Севергин (1765 – 1826 гг.)

Определение минералогии, как науки, Севергина В.М. находится на табличке при входе в Академию наук.

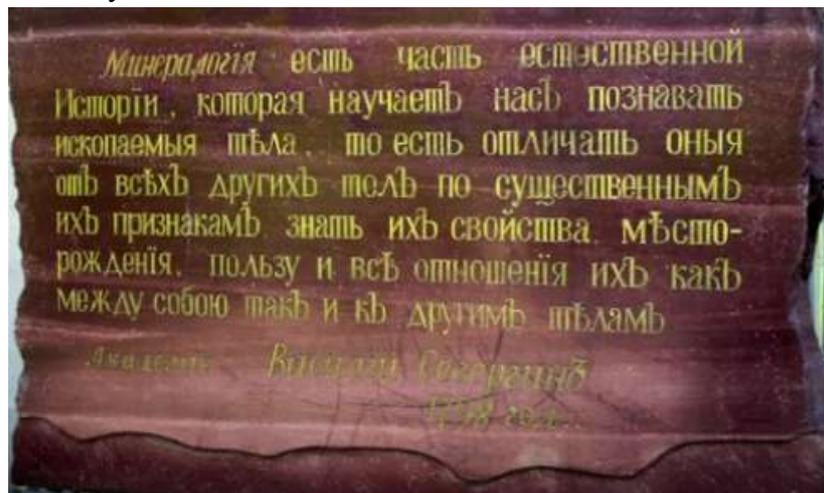


Рис. 1.3. Определение минералогии при входе в Академию наук

Полтора века назад в 1876 г. знаменитый минералог и кристаллограф – академик Николай Иванович Кокшаров в своих лекциях определил, что «Минералогия есть натуральная история неорганических тел природы, называемых минералами» и «Минералогия составляет одну из важнейших частей естественной или натуральной истории».

В начале XX века выдающийся естествоиспытатель, натурфилософ, минералог и геохимик – академик Владимир Иванович Вернадский определил минералогию как историю природных химических соединений и считал задачей минералогии познание природных химических процессов, создающих и разрушающих минералы. Формулировка В.И. Вернадского – нового содержания и задач минералогии – определяла её прежде всего как науку химическую, но неразрывно связанную с геологическими процессами Земли во времени и с конкретной геологической обстановкой, как науку, задачей которой является установление причинных связей, управляющих естественным ходом природного минералообразования. Подход, по существу, генетический.

Настоящий курс имеет название «Генетическая минералогия». Генетическая минералогия является закономерным продолжением описательной. В чём различие и в чём смысл генетического подхода, рассмотрим на примере кварца. В описательной минералогии кварц является минералом кремнезёма SiO_2 тригональной сингонии, устойчивый при низком давлении при температуре ниже 573°C . В генетической минералогии – это вся совокупность индивидуальных кристаллов кварца и агрегатов его кристаллов, каждый со своим внутренним строением, особенностями состава, историей роста, растворения и иных преобразований. Данный подход является близким к биологическому.

Один из основателей генетической минералогии замечательный минералог – профессор Ленинградского (СПб) Горного института Дмитрий Павлович Григорьев

определил генетическую минералогию как сочетание онтогении и филогении минералов. Онтогения – это учение о жизни конкретной особи, о формировании и преобразованиях индивидов минералов. Филогения – это учение о формировании и преобразованиях минеральных ассоциаций, парагенезов, суперагрегатов (минеральных тел). Т.е. полная аналогия царства минералов с царством живых организмов по этим признакам. На основе этих подходов и с учётом накопленных фактических данных по металлографии и синтезу кристаллов разработана система научных критериев роста и растворения кристаллов минералов и их агрегатов, совместного их роста, последовательности кристаллизации, процессов регенерации и перекристаллизации.

Современная минералогия как наука геологического цикла строится на историко-геологической основе. Кристаллы минералов, их агрегаты, парагенезы минералов - геологические документы, изучение и прочтение которых позволяет установить, смоделировать процессы образования горных пород и руд. Парагенез (или парагенезис) минералов – это сонахождение минералов, обусловленное их происхождением.

Установление генезиса минерала представляется как бесконечный процесс познания сущности его признаков – минерал раскрывается через свои признаки. Это сам факт его существования как конденсированной фазы природных физико-химических систем, его конституция, окраска, форма и внутреннее строение индивида, совместное нахождение индивидов (срастания, агрегаты), совместное нахождение минеральных видов (парагенез минеральных видов минеральные ассоциации) и т.д.

Ряд признаков минералов не определяется полностью конституцией минерала, а зависит от его геологической предыстории, от условий минералообразования. Это и есть генетические признаки. Генетические признаки могут сильно отличаться для различных индивидов одного минерального вида. Таковы форма, размер, особенности огранки, внутреннее строение реальных кристаллов, структуры их агрегатов, пространственное расположение минералов, их совместное нахождение и т.п. Познание причин, определивших появление генетических признаков минералов и минеральных ассоциаций, требует специального исследования для каждого конкретного случая.

На основе познанных признаков минералов строятся генетические представления, из которых данные признаки выводятся как следствие. Чем большее число генетических признаков минералов познано, тем более жёсткие и чёткие ограничения получают генетические модели минералообразования. При незначительном количестве познанных признаков построенная модель может быть мало надежной, нередко носит спекулятивный характер. T (температура), P (давление), концентрации и их вариации, степень пересыщения, зарождение и рост кристаллов, направление движения минерального вещества не являются признаками минералов, но их знание необходимо для построения моделей минералогенеза. Поэтому приходится решать обратную задачу – выявлять те признаки минералов - индивидов и агрегатов, в которых зафиксированы факторы их образования. Решение как прямой задачи – анализа происхождения определенного признака минерала, так и обратной задачи – отыскания признака,

раскрывающего определенный фактор минералообразования, основывается на глубоком понимании сущности генетических признаков минералов самих по себе, на раскрытии их происхождения.

Познанные признаки минералов являются теми кирпичами, из которых строится здание генетической минералогии.

Рекомендуемая литература по онтогении и филогении минералов

1. Григорьев Д.П. Онтогения минералов. Львов: изд. Львов. ун-та. 1961. 284 с.
2. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогения минералов. Индивиды. М.: Наука. 1975. 339 с.
3. Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб.: Невский курьер. 1997. 228 с.
4. Хейман Р.Б. Растворение кристаллов. Л.: Недра. 1979. 272 с.
5. Дымков Ю.М. Парагенезис минералов ураноносных жил. М.: Недра. 1985. 207 с.
6. Бакли Г. Рост кристаллов. М.: ИЛ, 1954. 406 с.
7. Белов Н.В. Очерки структурной минералогии. М.: Недра. 1976. 323 с.
8. Пунин Ю.О., Штукенберг А.Г. Автодеформационные дефекты кристаллов. СПб.: 2008. 318 с.
9. Goldschmidt V.M. Atlas der Kristallformen. Heidelberg: Winter. 1913. В. 1, 248 с. В. 2, 251. 1916. В. 3, 247, 1923. В. 9, Tafeln 128.

Лекция 2. Зарождение кристаллов

Элементы строения кристаллов.

Кристаллы состоят из пирамиды роста граней, плоскости роста рёбер, линии роста вершин.

Часто кристаллы растут из микроскопического размера зародышей, так называемых критических зародышей, обладающих той же кристаллической структурой, что и макрокристаллы.

Макрокристаллы возникают путём разрастания этих зародышей, при воспроизводстве, редупликации кристаллической структуры данного минерала.

На рисунке 2.1. представлены идеально-устроенные кристаллы, которые выросли из центра при постоянных условиях. При этом наблюдаются прямолинейные ограничения пирамид роста, прямолинейные плоскости роста и прямолинейные линии роста вершин.

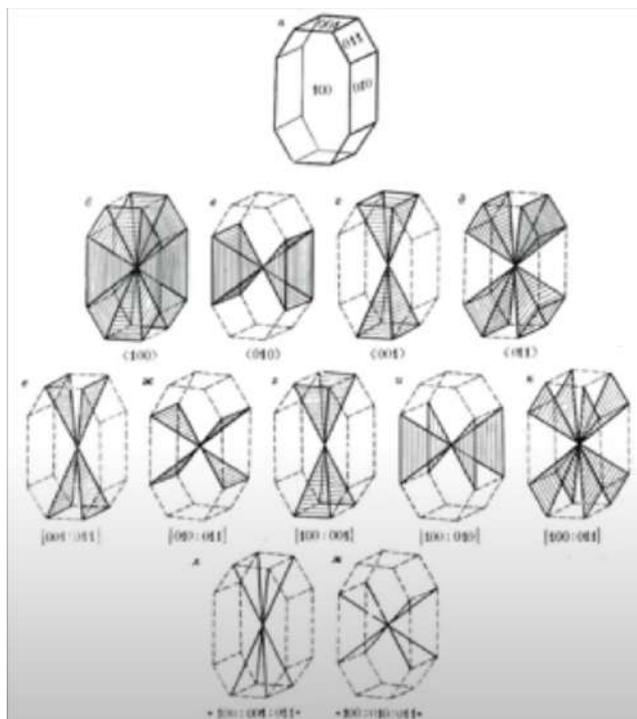


Рис. 2.1. Элементы строения кристаллов

2.1. Основы теории зарождения и роста кристаллов

Классификация физико-химических систем

По степени обособленности от окружающей среды различают: *изолированные*, *закрытые* и *открытые* системы. Изолированные, т.е. без обмена теплом и веществом с окружающей средой, в природе не встречаются. Закрытые системы – те, в которых идет обмен теплом с окружающей средой, но не идет обмен веществом (примеры – многие регионально-метаморфические образования, пегматиты на магматической стадии их формирования). Наиболее распространены открытые системы, обменивающиеся с

окружающей средой и теплом и веществом. В условиях открытых или частично открытых систем происходит формирование гидротермалитов, кор выветривания, иных метасоматитов.

По агрегатным состояниям вещества бывают системы простые *одноагрегатные*: паровая или газовая (Г), жидкая (Ж), твёрдая (Т) и *полиагрегатные*. Агрегатные состояния вдали от критических точек чётко различаются и определяются расстоянием между молекулами (атомами) и степенью их подвижности. Вблизи критических точек переходы между (Г) и (Ж) постепенные и непрерывные, границы между агрегатными состояниями становятся неопределёнными. Точно так же отсутствуют чёткие границы между монокристаллами и поликристаллическими агрегатами (через кристаллы с дислокациями и искажениями); между жидким и кристаллическим состояниями (через коллоиды и жидкие кристаллы).

По отношению к изменчивости во времени системы делятся на *стабильные* и *нестабильные*. Если любые слабые воздействия на систему (тепловые, химические, механические) не приводят к макроскопическим изменениям в физико-химической системе, ее называют стабильной. Например, расплавы при $T > T_{nl}$; кристаллы при $T < T_{nl}$; недосыщенные растворы. К нестабильным относят расплавы ниже T_{nl} : растворы, содержащие растворённое вещество в концентрации выше равновесной, т.е. растворы пересыщенные. При попадании в такие жидкости единственной пылинки, родственной по структуре растворённому или расплавленному веществу, начинается кристаллизация.

По отношению к состоянию равновесия бывают *равновесные* и *неравновесные* системы. В состоянии равновесия температура в разных точках системы одинакова. В неравновесных системах массы или температура самопроизвольно изменяются в ту или иную сторону и со временем система приходит к равновесию. При этом, чем ближе система находится к этому равновесию, тем медленнее идет процесс.

Классическая термодинамика – это термодинамика равновесий и неравновесий, но без обсуждения скорости и путей процессов перехода в равновесное состояние. Термодинамика рассматривает движущую силу переходов и их направление, но не дает сведений о том, пойдет ли вообще этот процесс, как и с какой скоростью. Это серьезное ограничение возможностей термодинамики часто не учитывается.

Среди неравновесных систем выделяются три разновидности: *метастабильные*, *лабильные* и «замороженные». *Метастабильные системы* – те неравновесные системы, в которых не удается уловить никаких изменений при сохранении внешних условий и при отсутствии зародышей, равновесных для данных условий фаз. Метастабильное состояние реализуется в некоторой зоне, вытянутой вдоль линии равновесия. При дальнейшем уходе от равновесия система обычно переходит в лабильное абсолютно неустойчивое состояние, при котором происходит быстрый переход системы к равновесию. Однако, при большой скорости ухода от равновесия удастся пройти не только метастабильную, но и лабильную область и привести систему в "замороженное" состояние – разновидность стабильной системы. В таких системах, несмотря на большое

отклонение от равновесия и даже при наличии в них равновесных фаз, в которые должны перейти неравновесные, процессы изменения практически не идут или идут чрезвычайно медленно. В замороженном состоянии находятся многие минералы (алмаз, пироп, санидин, авгит, керсутит), возникшие в глубинных и сверхглубинных условиях и почти мгновенно выброшенные - транспортированные вспененными расплавами кимберлитов, лампроитов, щелочных базальтов на поверхность, где эти глубинные минералы неопределенно долго сохраняются. Известны алмазы с возрастом 3,8 млрд. лет и микроалмазы в метеоритном веществе досолнечного возраста.

На рисунке 2.2. авгиты из глубинных геосфер – это стеклоподобные, "вароподобные" образования, без спайности.

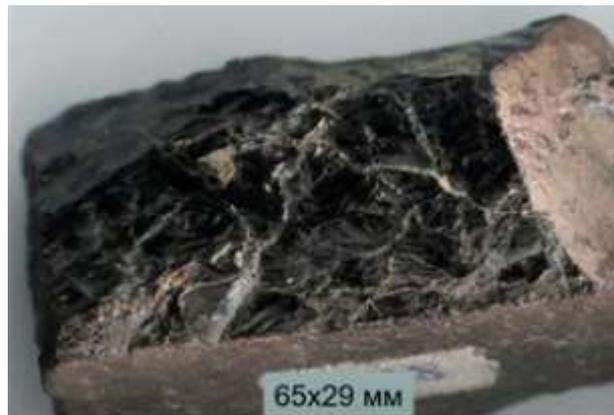


Рис. 2.2. Авгит из щелочных базальтов диатремы

Таблица 2.1. Классификация физико-химических систем по фазовому (агрегатному) состоянию и числу компонентов.

Агрегатное фазовое состояние	Однокомпонентные системы	Многокомпонентные системы - растворы
Газообразное	Пары чистых веществ	Вулканические газы, атмосфера, горючие газы
Жидкое	Расплавы чистых веществ, вода, ртуть	Грунтовые воды, рассолы озер, гидротермальные растворы
Твёрдое	Минералы постоянного состава	Минералы переменного состава (твёрдые растворы)

По характеру поведения во времени основных параметров кристаллизации: T , P , состава и степени пересыщения выделяются *стационарные* и *нестационарные* состояния системы. При стационарном состоянии все перечисленные параметры находятся на постоянном уровне, соответственно состав и форма кристаллов ~ постоянны. Понятно, что такое постоянство может реализовываться обычно лишь на каких-то отрезках времени. О стационарности и не стационарности системы можно

судить по характеру распределения примесей в кристаллах по направлению нарастания (по зонам роста), поскольку изменение любого параметра сказывается на вхождении примесей в кристалл. Яркий пример стационарного состояния – средняя – верхняя мантия под кратонами, где образуются идеально гомогенные незональные кристаллы граната клинопироксена, амфибола.

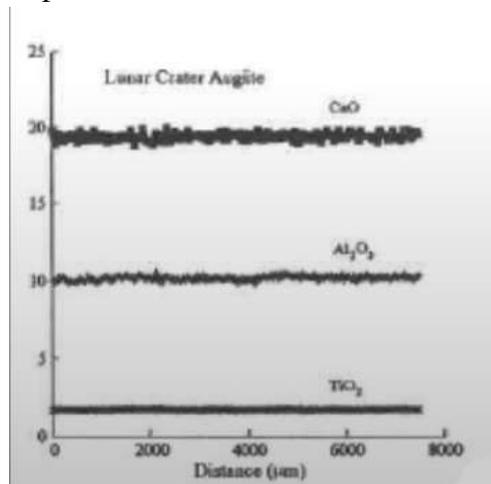


Рис. 2.3. Абсолютно гомогенный 8 мм кристалл авгита (в идеально стабильных условиях) из мантийного ксенолита в щелочных базальтах Lunar Crater Volcanic Field на западе США (Richter K. & Carmichael I.S.E., 1993. Amer. Mineral. Vol. 78. P. 1230-1245)

Кристаллизация может происходить из сред любого агрегатного состояния из одно- и многокомпонентных систем. Кристаллизация – это частный случай физико-химических превращений

Среды кристаллизации.

Среда кристаллизации – это то, из чего и за счёт чего формируется кристалл. Средами кристаллизации могут быть газообразные, жидкие, аморфные и кристаллические вещества. В кристаллических структурах частицы соприкасаются и расположены по законам пространственной решётки, т.е. наблюдается и ближний, и дальний порядок в их расположении. В жидкостях наблюдается ближний порядок расположения частиц, но отсутствует дальний порядок; иначе говоря, жидкости являются частично структурированными системами. Структурная упорядоченность особо характерна для жидкостей с молекулами, имеющими направленный характер связей - H₂O, SiO₂.

В природе кристаллизация нередко идет из паровой фазы, т.е. из микрокапельно-жидкого состояния. В этом случае объёмная жидкость отсутствует, на поверхности кристалла находится тонкая плёнка жидкости. Вообще перенос вещества в паро-газовом состоянии идет не только для хорошо летучих, но и для их смесей с плохо летучими для данной температуры веществами. Так, по запаху можно отличить горячую чистую воду от солевого раствора. Это прямо свидетельствует, что при испарении солёной воды,

когда давление паров солей совершенно ничтожно, из жидкости уходит не чистая H_2O , а её ассоциаты с солью.

Жидкие среды – наиболее распространенные в природе, в частности, водные растворы. Рассмотрим некоторые особенности воды. По многим физическим и химическим свойствам вода – уникальное вещество среди массы иных жидкостей. Вода обладает аномально высокой теплоёмкостью, максимальной скрытой теплотой парообразования и плавления, что вместе обеспечивает терморегуляцию климата Земли. Вода имеет большое поверхностное натяжение, очень большую диэлектрическую постоянную. Её молекулы образуют относительно прочные водородные связи. Это обуславливает исключительную способность воды к растворению других веществ и высокую способность к смачиванию. По трещинам и капиллярам в горных породах вода поднимается на 10 м. В молекуле воды ядра H^+ полностью погружены в электронное облако атома O^{2-} («детёныши кенгуру в сумке у мамы»). Так возникает дипольный момент, который по величине в 7 раз больше, чем у CO_2 , в 2 раза больше, чем у H_2S . Угол $H-O-H$ в паре 104° , в жидкости 110° , во льду 120° . Вода образует различные ассоциаты с водородным типом связи $(H_2O)_{2-6}$. Энергия водородных связей $6-12$ ккал/моль значительно меньше энергии ковалентных связей > 50 ккал/моль и сильнее вандерваальсовской ~ 1 ккал/м. Направленный характер водородной связи придает ей сходство с ковалентным типом связи. Кристаллы с водородным характером связи часто имеют рыхлые структуры (лёд). Кристаллы льда гексагональной структуры с пустотами большими, чем молекулы воды. При таянии льда молекулы воды как бы проваливаются в эти пустоты, – вот почему плотность воды больше плотности льда.

Слабое постоянное магнитное поле влияет на свойства воды. Сложные колебания скоростей ряда химических реакций в водных растворах связаны с изменениями солнечной активности и объясняют отчасти связи событий на Солнце и в биосфере Земли.

При разных температурах происходят перестройки структуры воды, так называемые полиморфные переходы – особые точки, температура – группировки воды:

- $0-4^\circ$ – тип льда - тридимита
- 4° – тип льда - тридимита + тип кварца
- 40° – смесь ассоциатов (типа льда - тридимита и типа кварца)
- 85° – ассоциаты типа кварца + тетрамеры воды
- 165° – смесь ассоциатов типа кварца = тетрамеры + тримеры воды
- 225° – смесь тетрамеры воды = тримеры + димеры воды
- 270° – смесь тримеры воды = смесь димеры + мономеры воды
- 340° – смесь димеры воды = мономеры воды
- 400° – мономеры воды.

В связи с перестройкой структуры воды сильно изменяются все свойства водных растворов, следствием чего является существенное изменение растворимости некоторых веществ. Это приводит к выпадению из раствора больших порций кристаллического

вещества именно при температуре примерно равной температуре особых точек воды. Для кварца и пирита это показал А.М. Масалович.

Растворы – это однофазные многокомпонентные системы, состоящие из статистически равномерно распределённых в объёме молекул двух или более видов. Природные растворы имеют высокую химическую сложность – это фундаментальный факт, что заставляет с осторожностью относиться к результатам сопоставления природных и более простых искусственных систем. Растворы – это частично структурированные системы, в которых в большей или меньшей степени сохраняется структура чистого жидкого растворителя.

Процесс растворения – химический, сводится к внедрению в структуру растворителя чужих ионов. Растворение всегда сопровождается тепловыми, объёмными, электролитическими и иными явлениями. При этом возникают сольватные (в частности, гидратные) комплексы типа $K-(M)_n$ или $A-(M)_n$, K - катион, A - анион, M - молекулы растворителя. Ионы в растворе обычно находятся в "шубе" молекул растворителя. Раствор вблизи от ионов приобретает определенную структуру – возникает так называемая ближняя сольватация. На расстоянии 3-5 нм от центра иона в растворе наблюдается ближний порядок, наподобие структур кристаллических тел. Это установлено по увеличению плотности раствора и иными методами. С ростом концентрации катионов в растворе растёт упорядоченность его структуры и одновременно растёт его микрогетерогенность; в таких случаях раствор приобретает сиботаксическое строение. Структура растворов с участием одного химического соединения – например, соли, имеющей несколько полиморфных модификаций, различна; это доказано различиями спектров поглощения этих растворов, различными скоростями зарождения и роста в них кристаллов.

Существует одна разновидность растворов, которой одно время придавалась большая роль в процессах минералообразования. Это коллоидные растворы, для которых характерна высокая степень ассоциированности частиц, покрытых заряженными слоями растворителя. По этой причине у коллоидных растворов повышенное светорассеяние, аномальная электропроводность, вязкость и др. Частицы дисперсной фазы в коллоидных растворах имеют размеры 10^{-5} - 10^{-3} мм. Коллоидные растворы содержат растворённое вещество в концентрациях существенно более высоких, чем истинные растворы, а потому являются метастабильными. При введении некоторых дополнительных электролитов или просто со временем они коагулируют с образованием студенистых осадков - гелей, в которых частицы дисперсной фазы образуют пространственную структуру (сетку). При потере жидкой дисперсной среды, т.е. при "старении" гелей, получают хрупкие, высокопористые твёрдые тела аморфные или микрокристаллические. Хорошо растворимые соединения дают коллоидные растворы с трудом, трудно растворимые соединения обычно легко. Основным способом получения коллоидных растворов является быстрое химическое взаимодействие между хорошо растворимыми соединениями в жидкой среде образованием плохо растворимых.

Движущая сила кристаллизации.

Динамический характер равновесия между кристаллом и средой означает, что частота отрыва частиц от поверхности кристалла равна частоте их посадки на кристалл. Из макроскопических характеристик этому соответствует соотношение между температурой, определяющей частоту разрушения связей, и концентрацией частиц в объеме раствора, и определяющей частоту столкновения частиц с поверхностью кристалла и образованием связей между частицами и кристаллом. В растворе может быть высокая концентрация и высокая температура, может быть и низкая температура, но если вещества недостаточно – раствор недосыщен, то в общем случае кристаллизации не будет.

Движущая сила процессов кристаллизации – степень неравновесности системы. Для закрытых однокомпонентных систем достаточно двух параметров равновесия – температуры и давления. Для открытых поликомпонентных систем необходим ещё учёт изменений соотношения компонентов – химических потенциалов компонентов m_i . Химический потенциал – это та работа, чтобы вырвать 1 атом, ион, молекулу из данной фазы – кристалла, жидкости, газа.

Если одно и то же вещество находится в двух фазах, химические потенциалы в которых не равны, то будет происходить перенос вещества от фазы с большим m к фазе с меньшим m , точно так же как происходит перенос заряда в электрическом поле и частиц в гравитационном поле.

Процесс кристаллизации вещества сопровождается образованием химических связей и потому идет с уменьшением свободной энергии системы. Если свободная энергия (химический потенциал) какого-либо вещества различна в двух состояниях (фазах), то эта разница и будет являться движущей силой процесса выравнивания этой энергетической характеристики. Движущей силой процесса кристаллизации является разность химического потенциала вещества (μ) в растворе и в кристалле $\Delta\mu = \mu_{\text{раствор}} - \mu_{\text{кристалл}}$.

На рисунке 2.4. степень неравновесной системы может определяться ΔT или ΔC , которые тесно связаны друг с другом. От точки А температура понижается пока не достигнет T_n (насыщения). При T_n в точке В раствор теряет способность растворять данное вещество. При дальнейшем охлаждении – переход в область пересыщения. Степень пересыщения определяется разностью концентраций $c_n - c_0$, либо их соотношением c_n / c_0 . Иногда достаточно оценить разность между T_n и $T_{кр}$ – степень переохлаждения.

Вблизи от кривой растворимости эти растворы способны долго существовать без выделения кристаллической фазы, если они не соприкасаются с частичками кристаллической фазы. Такие слабо пересыщенные метастабильные растворы являются самыми обычными при росте кристаллов в природе и в лаборатории.

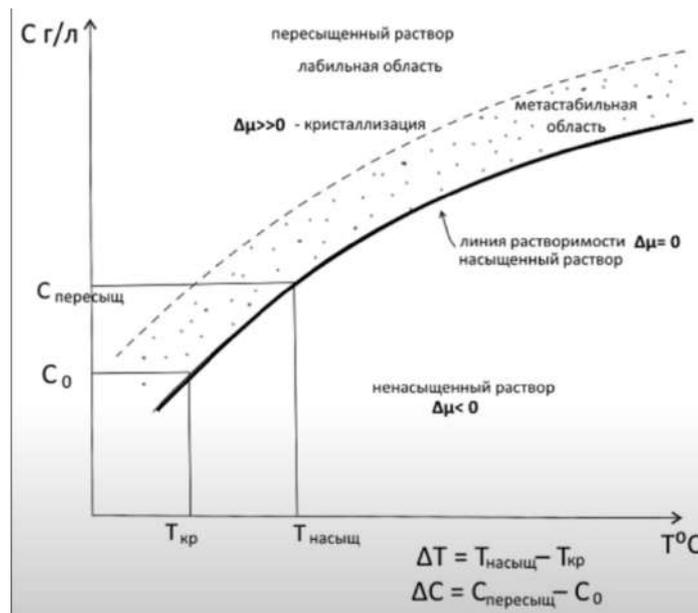


Рис. 2.4. Движущая сила кристаллизации

При значительном удалении от кривой растворимости в область $\Delta\mu \gg 0$ растворы оказываются абсолютно неустойчивыми, лабильными, способными выделять кристаллы и при отсутствии зародышей родственной кристаллической фазы.

Фактор уменьшения температуры, с чем связано уменьшение растворимости, является ведущим при кристаллизации магматических пород, гидротермальных жил, соляных отложений, т.к. растворимость в большинстве случаев прямо связана с температурой. В минералогии и петрологии в течение длительного времени существовала надежда найти такой параметр у кристаллов минералов, значение которого определяли бы порядок выделения минералов при магматических и гидротермальных процессах (эки и вэки минералов А.Е. Ферсмана, изотермо - изобарические потенциалы минералов Ф.А. Летникова). Такого параметра не может быть, так как порядок кристаллизации определяется диаграммами состояния и составом конкретных растворов, а не индивидуальными характеристиками минералов.

Обычной причиной возникновения разности химических потенциалов (пересыщения) в некотором участке системы является перепад температур во всей системе в целом. Перепады температур в земной коре совершенно обычны. При наличии существенно неоднородного температурного поля, например, вблизи интрузивов в относительно закрытых полостях в участках с повышенной температурой происходит растворение вещества, его перенос и последующее отложение в более холодной зоне. В результате полость в кристаллическом материале или включение в минерале перемещается в направлении повышения температуры.

Изменение давления, с чем связано изменение растворимости, может приводить к кристаллизации, но этот фактор сопряжен с температурой. Снижение давления приводит и к адиабатическому снижению температуры. При любых сбросах давления и снижения

температуры в данной порции раствора его объём обычно не переходит целиком в твёрдое состояние. Снижение давления, часто резкое, приводит лишь к выпадению массы мелких кристаллов минералов во время выброса на поверхность струй пара и раствора гейзерами, сольфатарами и фумаролами.

Испарение летучего растворителя – явление, широко распространённое в природе. Так идёт кристаллизация различных солей в приповерхностных условиях. Отложение галоидов, сульфатов, карбонатов и иных соединений интенсивно происходит в жаркие летние месяцы в озерах, лагунах с повышенной солёностью. Как и при изменении температуры, отложение различных солей происходит в последовательности, определяемой физико-химической диаграммой данной водно-солевой системы.

Кристаллизация при химических реакциях в природе идёт очень часто между хорошо растворимыми и/или трудно растворимыми соединениями с образованием ещё более трудно растворимых: CaCO_3 (кальцит) + $(\text{CuSO}_4)_{\text{p-p}} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (гипс) + $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_4$ (малахит) + CO_2 .

Процессы взаимодействия растворов с твёрдыми веществами – это большая группа метасоматических процессов.

Кристаллизация при смешении растворов с различными главными растворителями, например, водно-солевых и нефтяных сопровождается изменением pH и растворимости ряда веществ, приводит к пересыщению.

Одностороннее стрессовое давление специфически действует на кристаллы, ориентированные различным способом по отношению к направлению сжатия. Различная растворимость зёрен в разных направлениях связана с их различной деформированностью. В результате идёт перекристаллизация с образованием ~ одинаково ориентированных зёрен минералов, при участии плёночных растворов – перенос растворённого в одном месте вещества и его отложение в другом с образованием гнейсовидных агрегатов.

Полиморфные структурные изменения минералов (изохимические) под действием температуры и давления, довольно обычно, образуются параморфозы.

Отношение к проблеме движущих сил (причин) возникновения объектов науки, довольно чётко характеризует тот уровень развития, на котором находится данная отрасль знания. Научившись определять и классифицировать, легко ответить на вопрос - что? Труднее находить упорядоченность в пространстве и во времени и отвечать на вопрос - как? Самое трудное – это уметь разобраться во внутренних, скрытых силах, источниках всего видимого и отвечать на вопрос - почему? В работе геолога обычно 90% времени занимают два первых вида научной деятельности, выяснению причин исследуемых процессов посвящена лишь малая доля работ. Для выявления способов возникновения в природе движущих сил кристаллизации рецептов нет. Если процесс не идёт в настоящее время и движущие силы не очевидны, выяснение этого вопроса нередко происходит на поздних стадиях исследования объекта или после осмысления изученного материала.

При решении данного вопроса, как и во многих иных случаях, можно применить метод "множественных рабочих гипотез", предложенный в начале XX века известным американским геологом Чемберленом. Формулируется максимально возможное число гипотез о способах прохождения процесса. Каждая из гипотез обсуждается, выявляются все возможные следствия из каждой гипотезы, перечисляются условия, необходимые для прохождения данного гипотетического процесса. Эти следствия сопоставляются с фактическим материалом. При этом нередко возникает потребность в проведении дополнительных целенаправленных исследований (минералов, слагаемых ими тел и их окружения). Если хотя бы одно из следствий некоей гипотезы противоречит фактическому материалу, данная гипотеза отвергается или видоизменяется. В пределе число гипотез сокращается до одной, которая принимается, но не потому, что она доказана, а потому, что пока нет оснований для ее опровержения. Если остались не отвергнутыми две или более гипотезы, то изыскивают новые следствия из них, которые позволят их проверить. В конце концов могут быть отвергнуты все предложенные гипотезы, тогда необходим поиск новых. Главный выигрыш от такой тактики исследований в том, она ориентирует на получение сведений для решения конкретных вопросов, активизирует поиск причинно-следственных связей: от мнений к главенству знаний.

Особенности процессов зарождения.

Термин "зарождение" в минералогической литературе имеет два смысла.

Первый – это процесс. Второй – это результат. е. совокупность кристаллов, зародившихся примерно одновременно.

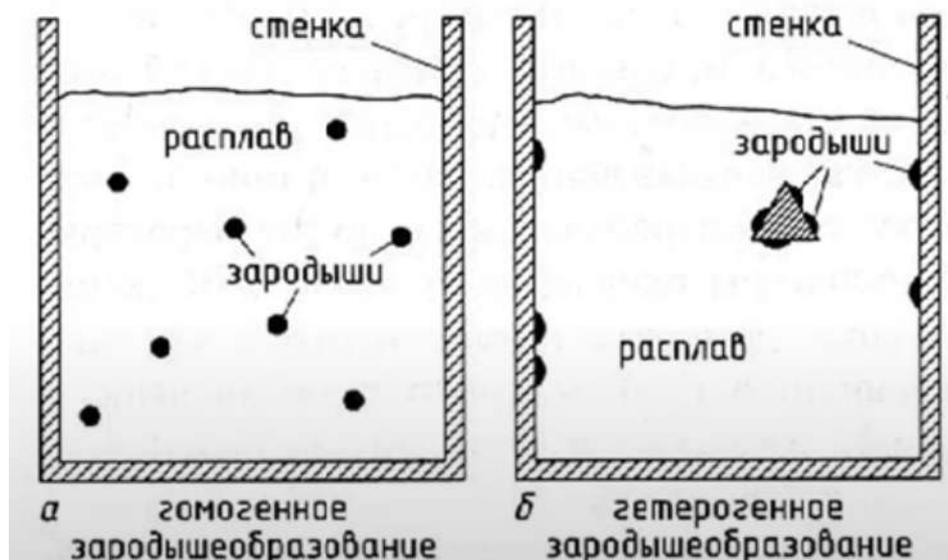


Рис. 2.5. Схема а) гомогенного и б) гетерогенного зародышеобразования в расплаве

Тщательно очищенный и не слишком пересыщенный газовый или жидкий раствор может храниться неопределённо долго и не порождает центров кристаллизации. Если же в этой системе находится зародыш достаточного размера, он будет увеличиваться –

расти. Размер кристалла на грани между ещё не способного к росту и уже способным, – называется критическим. Сам такой кристаллик – критический зародыш ("hidden phase").

Флуктуационное образование кристаллических зародышей.

Структура кристаллов имеет полный дальний порядок атомов, молекул, ионов. Структура жидкостей (растворов) – динамический хаос ближнего порядка. Многие учёные предполагают, что перед началом собственно кристаллизации – возникновения критического зародыша и его разрастания, возникают дозародыши – жидкокристаллические образования с дальним двумерным порядком и хаосом в третьем измерении (Цветков, Кидяров, 2007). Они возникают после достижения некоторого первого критического размера и преодоления первого подбарьера работы образования критического зародыша. Преодоление второго подбарьера нуклеации происходит по достижении подзародышей второго критического размера и заключается в превращении жидкокристаллического зародыша в устойчивый кристаллический зародыш.

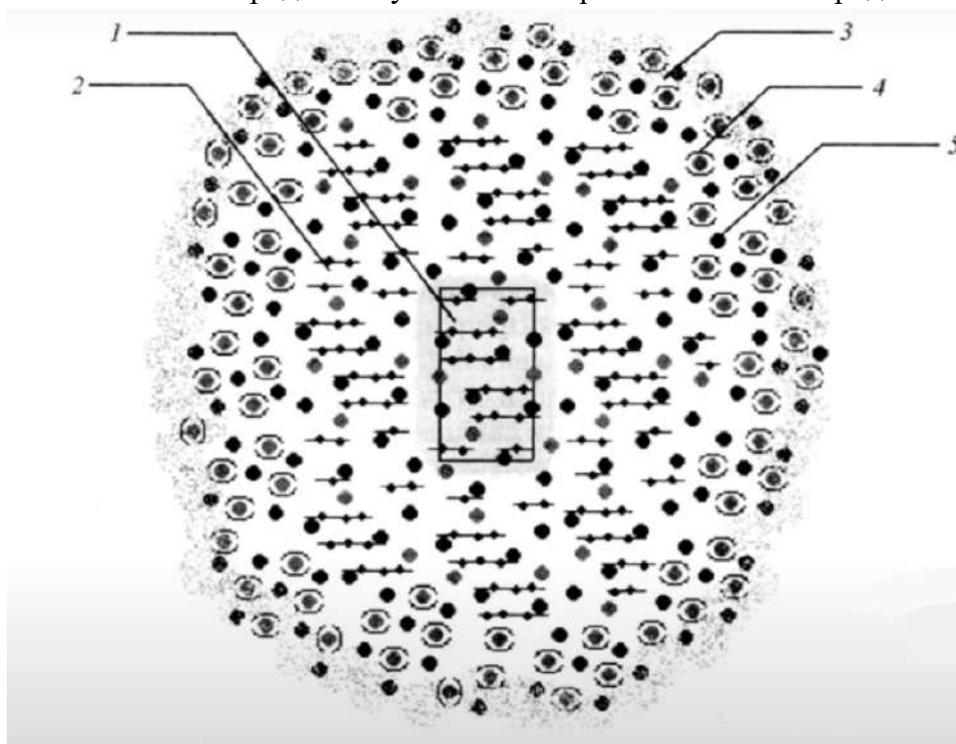


Рис. 2.6. 2-D схема устройства кластера-дозародыша кристаллической фазы. 1 - кристаллическое ядро; 2 - полуупорядоченная внутренняя смектическая оболочка; 3 – внешняя фрактальная жидкокристаллическая оболочка; 4 ---ссоциативныс катион-анионные комплексы р. К); 5 - «свободные» структуроформиующис катионы (СКК).

За последние годы экспериментально выяснено, что во всех случаях – в газовой или жидкой фазе, или на поверхности твёрдого тела первоначально образуются первичные зародышевые кластеры всего из нескольких микрочастиц (атомов) – плотный сгусток микрочастиц, который имеет минимальную совокупную потенциальную энергию ансамбля микрочастиц. В дальнейшем происходит как рост зародышевых кластеров до размера в сотни микрочастиц, так и распад зародышевых кластеров при их

столкновениях с микрочастицами, кинетическая энергия которых превышает энергии связи микрочастиц в кластере. Далее может произойти укрупнение кластеров до многих сотен микрочастиц с образованием многослойных структур.

На этой стадии кластеры, как правило, имеют структуру икосаэдра с мягкой связью микрочастиц. Икосаэдр – кластеры из атомов типа благородных газов с пространственной структурой, имеющей ось симметрии пятого порядка. Наконец, большие, многослойные кластеры - икосаэдры могут перестроиться в кластеры с кристаллической структурой с упорядоченным расположением микрочастиц, - возникают зародыши кристаллического вещества. Кончается стадия образования кристаллических зародышей и начинается стадия роста кристалла.

Конкретный пример - экспериментальное исследование процесса кристаллизации аргона. Установлено, что кластеры с числом атомов аргона менее 800 имеют многослойную структуру икосаэдра; кластеры с числом атомов аргона более 800 имеют гранецентрированную кубическую структуру с параметрами, как у монокристалла аргона.

Размер критического зародыша зависит от пересыщения (снижается с ростом пересыщения) и от температуры (увеличивается ростом).

Отсутствие зарождения в пересыщенной среде происходит и по причине существования потенциального барьера, который нужно преодолеть, чтобы процесс роста макрокристалла начался. Величина барьера равна энергии активации зародыша обусловлена необходимостью возникновения границы раздела в первично гомогенной среде. Эта граница (поверхность) раздела всегда обладает некоторой энергией, избыточной сверх объёмной и именуемой поверхностной.

После образования критического зародыша дальнейшее присоединение к нему атомов, ионов, молекул происходит уже при снижении энергии системы. Возникший кристаллический зародыш получает возможность самопроизвольно расти из метастабильного раствора.

Поверхностная энергия границ, разделяющая две фазы, например, граней кварца с водой и раствором H_2O-CO_2 различны, как различны поверхностные энергии граней призмы и ромбоэдра кварца в любой гомогенной жидкости.

Близки к этому представления о смачиваемости и несмачиваемости поверхностей. Поверхностная энергия понижается тем интенсивнее, чем больше энергия взаимодействия частиц различных фаз.

Гомогенное зарождение.

Один из ярких примеров – распад титаномагнетита на ульвошпинель и магнетит (рис. 2.7.).

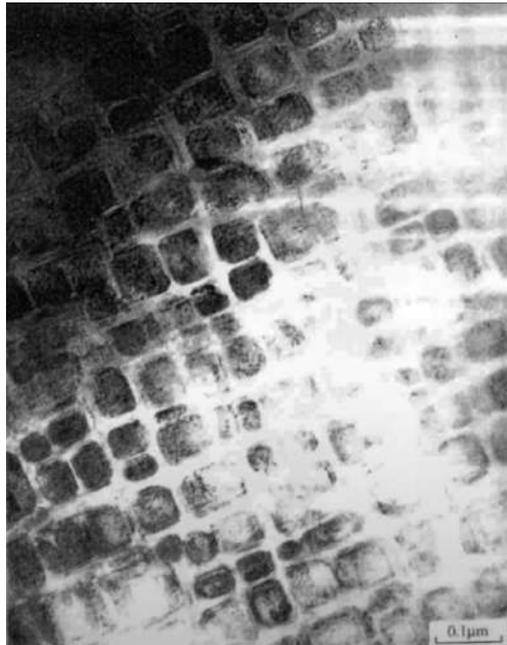


Рис. 2.7. Распад титаномagnetита на ульвошпинель и магнетит

Гораздо шире проявлено появление новых центров кристаллизации на готовых затравках – пылинках или кристаллах собственного вещества и на чужеродных поверхностях, т.е. гетерогенное зарождение. Гетерогенное зарождение настолько распространено, что утверждение о существовании гомогенного зарождения всегда требует специальных доказательств. Для гомогенного зарождения максимальное значение пересыщения экспериментально воспроизводится хорошо, для гетерогенного – эти значения всегда меньше первого и сильно варьируют от условий, плохо воспроизводимы.

Некоторые эмпирические закономерности:

1. зарождение на поверхности заряженных частиц энергетически выгоднее, чем на нейтральных. Поэтому зарождение, в том числе осаждение рудного вещества, активно происходит на свежих сколах кристаллов - там, где возникают не скомпенсированные заряды. Соответственно, нарастание вещества на собственные или родственные кристаллы наиболее интенсивно идёт на его вершину, далее на ребра, наименее интенсивно на грани кристалла;

2. кристаллизация вещества идет при меньших пересыщениях на частицах, структура которых ближе к этому веществу;

3. перегрев жидкости перед переохлаждением расширяет метастабильную область. Жидкости, особенно хорошо структурированные (водные, высоко кремнезёмистые...) обладают выраженной "памятью" на воздействия: магнитные, тепловые. Перегрев ведет к разрушению структуры раствора (расплава);

4. при росте кристаллов зародыши возникают при самопроизвольном растрескивании кристаллов. Для зарождения новых кристаллов бывает достаточно лёгкого прикосновения к поверхности растущего индивида.



Рис. 2.8. Кристалл галита, выросшие на ветку. Озеро Саки, Крым



Рис. 2.9. Кристаллы кварца, выросшие на поверхности галенита. Мадан, Родопы, Болгария. Колл. музея «Земля и люди», София. Фото Э.М. Спиридонова



Рис. 2.9. Гетерогенное зарождение на чужой подложке. Гипс на корке халькантита на гётите. Turone mine, New Mexico, США

2.2. Процессы зарождения кристаллов минералов

1. Самопроизвольное зарождение из пересыщенных сред- жидкой, газовой, твёрдой.

1А. При кристаллизации расплавов. Ход кристаллизации контролируют степень пересыщения и степень переохлаждения, что обуславливает число зародышей равное числу центров кристаллизации (в единице объёма за единицу времени) и скорость роста кристаллов. От степени пересыщения зависит и форма зародышей и кристаллов – из слабо пересыщенных сред вырастают правильные квазиизометричные кристаллы, из сильно пересыщенных часто вырастают расщеплённые кристаллы, метельчатые, сферокристаллы. Аналогичной формы кристаллы растут и в твёрдых средах – переохлажденных расплавах – вулканических стёклах.

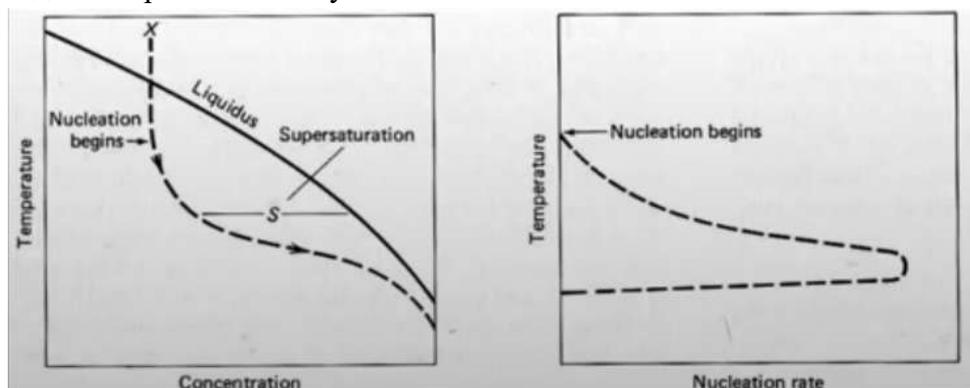


Рис. 2.10. Диаграмма температурного состава, показывающая путь, пройденный магмой исходного состава X, который охлаждается ниже ликвидуса минерала

Кристаллизация начинается несколько ниже ликвидуса. При снижении температуры вначале число центров кристаллизации, как и скорость роста кристаллов, увеличиваются по экспоненте, т.к. возрастают и степень пересыщения, и степень переохлаждения.

Наращение числа центров кристаллизации и скорости роста кристаллов идёт, пока эту тенденцию не преодолееет снижение скорости диффузии из-за снижения температуры. Далее тренд обратный.

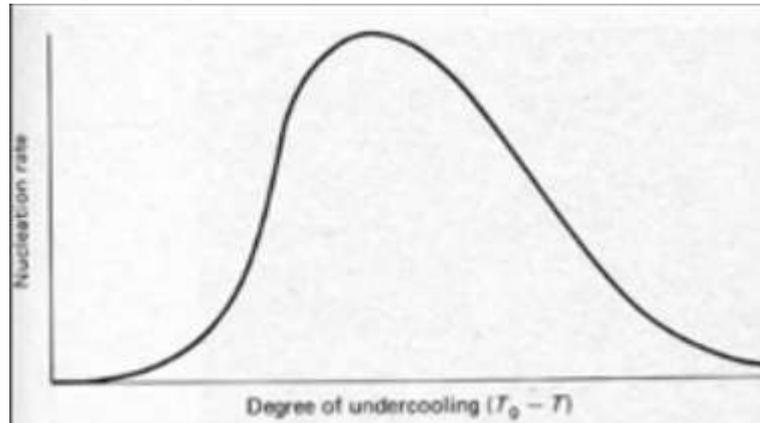


Рис. 2.11. Кристаллизация

При скоростях остывания:

- Первые градусы/час – полногранные кристаллы;
- Сотни градусов/час – полногранный рост сменяется скелетным. Далее растет.

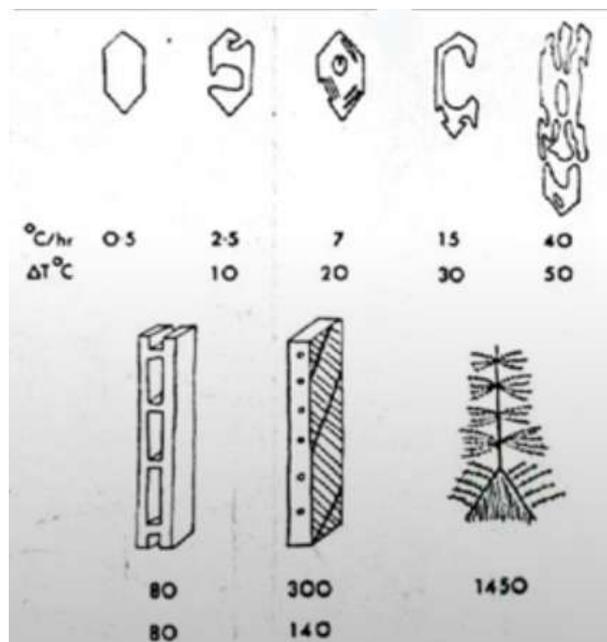


Рис. 2.12. Зависимость от скорости остывания ($^{\circ}\text{C}/\text{час}$)

Аналогично, форма кристаллов оливина, полученных при кристаллизации расплава базальтов при различных условиях (рис.2.13).

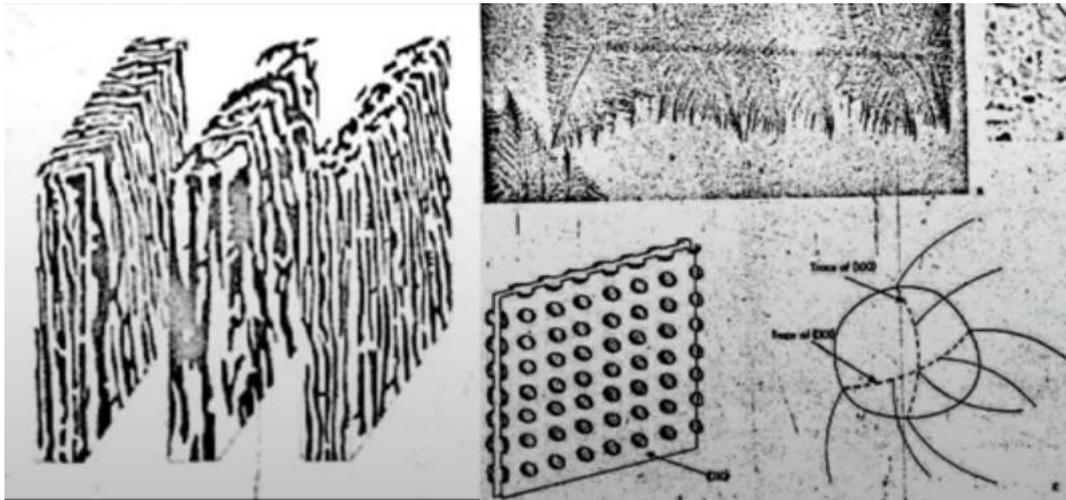


Рис. 2.13. Форма кристаллов оливина, слева – при очень быстром остывании, справа – при крайнем быстром остывании

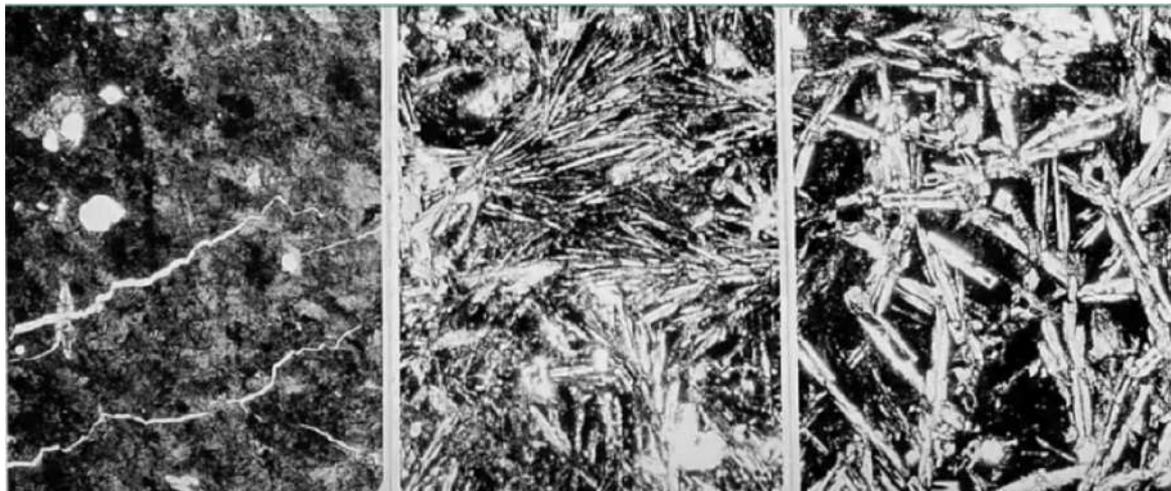


Рис. 2.14. Размеры и форма кристаллов плагиоклаза в шаровых лавах базальтов Срединно-Атлантического хребта. Слева - стекловатая корка, справа - базальты в центре шара. Шлифы при 1 никеле. Ширина поля 1 мм

1Б. На границе раздела фаз, обычно газ - жидкость. Необходимое пересыщение достигается за счёт испарения растворителя. Так обычно идёт кристаллизация галита. Кристаллы галита плавают на поверхности и интенсивно растут. Плавающие агрегаты кубиков галита достигают в поперечнике 40 см. Примерно аналогично возникают тонкие плёнки, а также зародыши сталактитов и сталагмитов гипса и кальцита в пещерах: вытекающий из трещин раствор при испарении становится пересыщенным; для кальцита играет роль и потеря из раствора CO_2 .

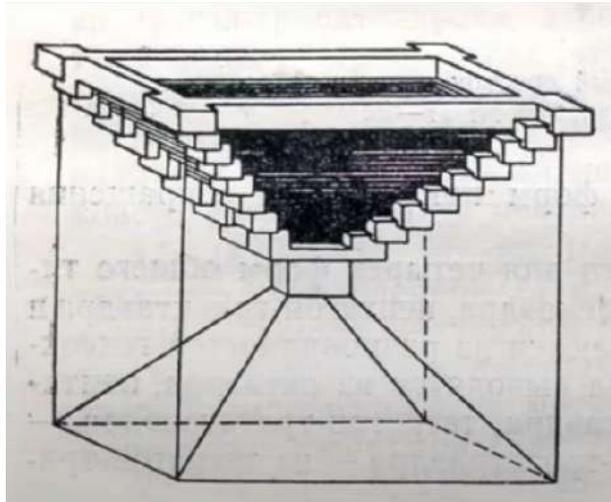


Рис. 2.15. Строение лодочек галита, плавающих на поверхности рассола. Затем они могут опуститься на дно

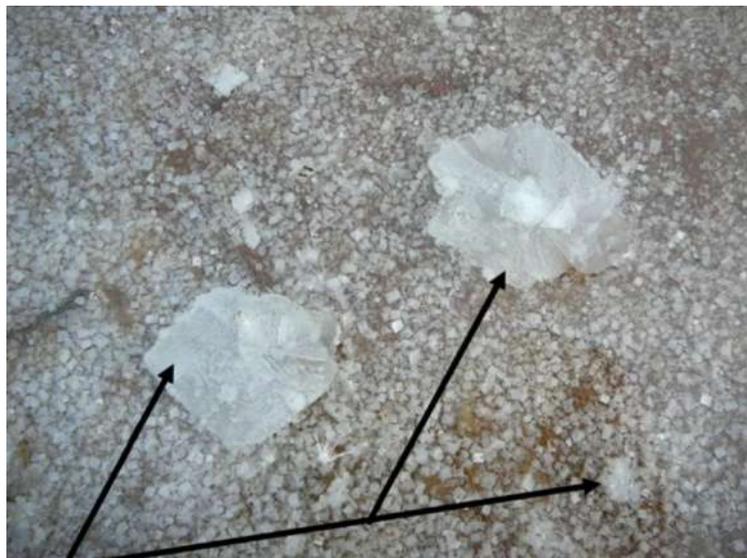


Рис. 2.16. Лодочки галита, плавающие на поверхности рассола. На дне - приросшие кристаллы галита. Около отвалов Березняковского месторождения. Пермский край, Западный Урал. Фото И.И. Чайковского

IV. Более специфические случаи – *самопроизвольное зарождение в твёрдых фазах* (высокотемпературных твёрдых растворах). При их охлаждении возникает явление пересыщения и при благоприятных условиях происходит самопроизвольное зарождение новых фаз – продуктов распада твёрдого раствора. Зарождению новых фаз – ламеллей распада весьма способствует деформация твёрдых тел, хотя бы слабая.

Причины:

1) дополнительный импульс энергии, который помогает микрочастицам преодолеть энергетический барьер и превратиться в зародыши;

2) появление ослабленных направлений в твёрдой фазе – отдельности, спайности, вдоль которых легче расти зародышам кристаллов. Рассмотрим высокотемпературные твёрдые растворы титаномагнетита FeFe_2O_4 - Fe_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - характерные рудные и аксессуарные минералы оливиновых габброидов, габбро-перидотитов, карбонатитов, камафоритов. Плутон Отайды – Карасу в Сев. Казахстане – матрице магнетита тонкие ламеллы ульвошпинели и пластины - ламеллы шпинели; более крупномасштабные фото показывают, что пластины - скопления мельчайших полных октаэдров шпинели (относительно глубинные условия - переохлаждение, пересыщение умеренное).

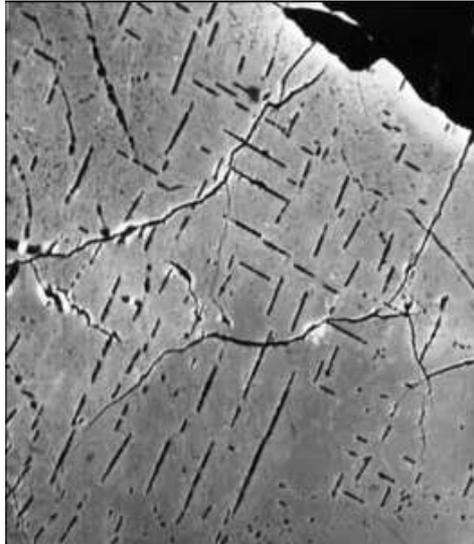


Рис. 2.17. Титаномагнетит косьвитов. Отайды-Карасу, Северный Казахстан

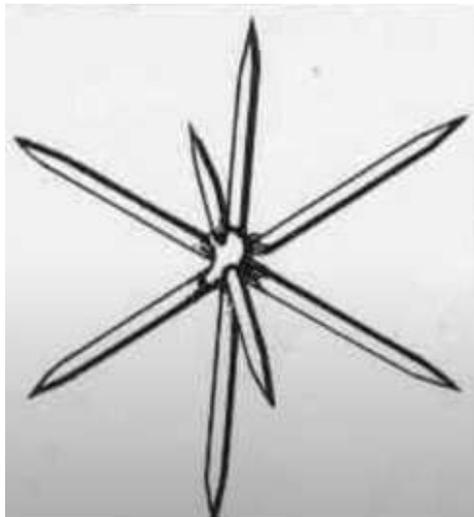


Рис. 2.18. Скелетные кристаллы шпинели. Форма структур распада высокотемпературного твёрдого раствора титанистого магнетита в камафоритах Ковдорского плутона, Кольский полуостров

Сравним структуры распада - величину пластины альбита в амазонитовом *K-Na* полевом шпате гранитных пегматитов Ильмен и Кольского полуострова: Ильменские формировались на глубинах 3-5 км, Кольские на глубине более 10 км.

На рисунке 2.19. видно, что структуры распада – очень тонкие, а на рисунке 2.20 структуры распада более крупные..

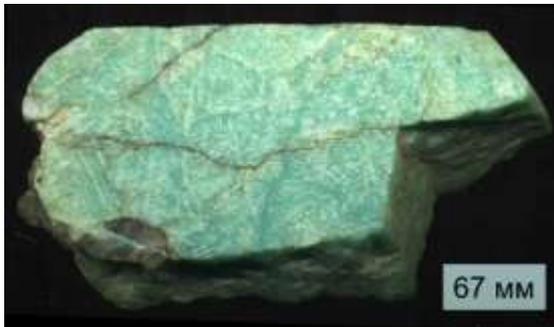


Рис. 2.19. Амазонитовый микроклин-пертит пегматитов Ильменских гор

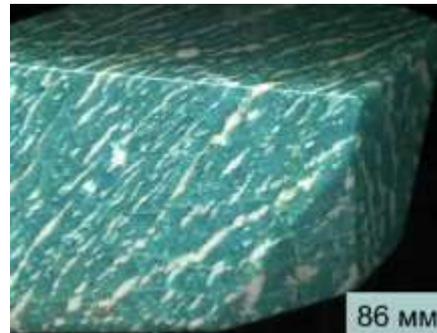


Рис.2.20. Амазонитовый полевой шпат Кольского полуострова

Сравним структуры распада моносльфидного *Fe-Cu* твёрдого раствора (кубанит + халькопирит): в маломощных сульфидных залежах Садбери масштаб структур распада микроскопический; в мощных сульфидных залежах Норильска – Талнаха масштаб структур распада кубанита и халькопирита макроскопический до гигантского - длина пластин распада достигает 25 см.

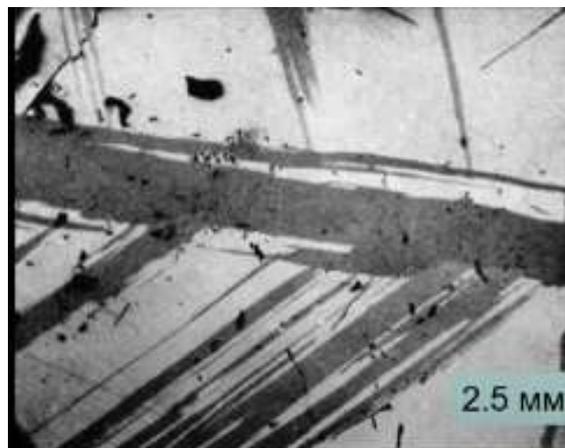


Рис. 2.21. В отражающем свете николи х. Фруд, Садбери

2. Зарождение при участии живых организмов и в них самих

К гетерогенному зарождению можно отнести зарождение кристаллических фаз при участии живых организмов и в них самих, т.е. биохимическое образование минералов. Зарождение микрокристаллов некоторых минералов происходит внутри клеток особых видов бактерий, которые в результате своей жизнедеятельности либо выделяют эти кристаллики в окружающую среду, либо полностью замещаются ими. Тионовые

бактерии выделяют кристаллики S_8 : среда их обитания подземные воды с H_2S и углеводородами нефтяного происхождения.

Электронно-микроскопические исследования показали, что бактерии *Aquaspirillum magnetotacticum* в морской воде в анаэробных условиях генерируют внутри клетки цепочки примерно из 10 кристалликов магнетита. Мельчайшие кристаллики магнетита и их цепочки генерируются и в головном мозгу птиц; именно поэтому сезонная миграция птиц обычно проходит вдоль магнитных силовых линий Земли. Есть подобные образования и в мозгу человека. Но человек способность ориентироваться по магнитным силовым линиям Земли.

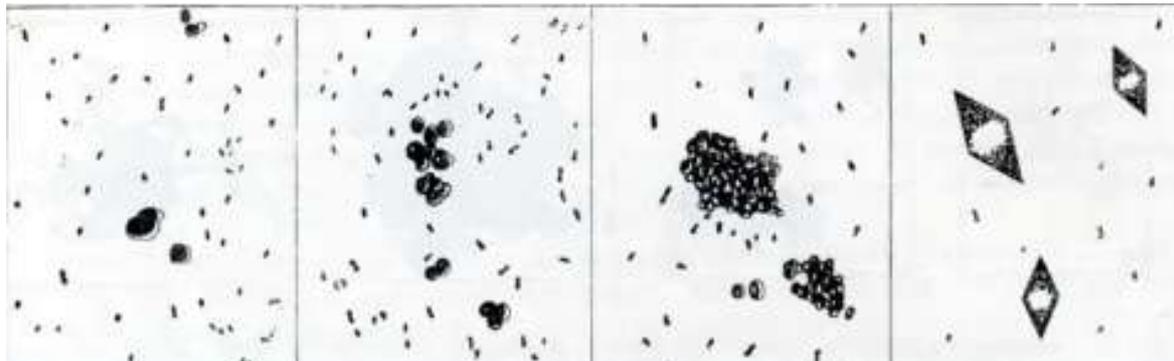


Рис. 2.22. Стадии развития кристалликов серы на палочковых тиобактериях

Микрокристаллы серы – продукты деятельности серобактерий в природе (обычно в сероводородных водах или у берегов солёных – сульфатных озёр, заросших растительностью).

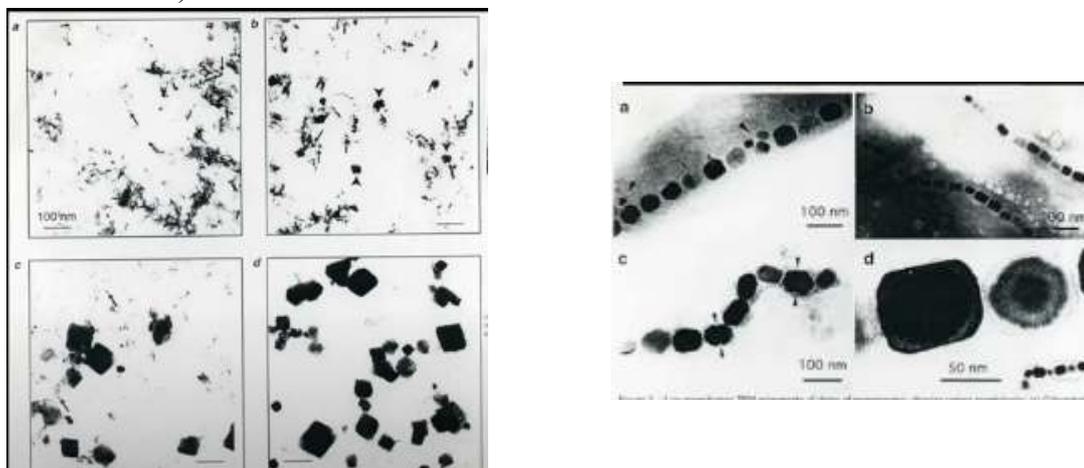


Рис. 2.23. Нанокристаллы магнетита в теле магнетотактных бактерий

На рисунке 2.24 показаны микрокристаллы магнетита в мозгу человека. Судя по их наличию, люди, как и птицы, могли бы ориентироваться по магнитным силовым линиям Земли. Возможно, в древности так и было.



Рис. 2.24. Микрокристаллы магнетита в мозгу человека

2.3. Эпитаксия

3. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках - на более ранних по времени образования кристаллах того же минерала или другого с определённой ориентировкой или без нее.

Энергетически выгоднее зарождение на готовых зародышах, чем самопроизвольное. Известные вам случаи зарождения на готовых затравках - оолиты, жемчужины. Во многих случаях, кристаллизация минералов начиналась в трещинах, на стенках которых обнажаются зерна минералов того же вида. Так, в хрусталоносных жилах среди метаморфических пород и гранитоидов шлифах из контакта видно, что зёрна породообразующего кварца служат непосредственными основаниями для кристаллов кварца в жиле. Аналогично зарождаются минералы и на кристаллах того же вида, которые возникли ранее; это явление широко распространено в природе. Однако, факт такого зарождения должен быть обоснован установлением некоторого перерыва в процессе минералообразования и отравления поверхности, т.е. наличия на поверхности какого-либо постороннего вещества. При этом, энергетически наиболее выгодные позиции - вершины кристаллов, затем ребра, грани уступают тем и другим. Вновь зарождающиеся кристаллы нарастают на ранее возникшие ориентированно, поскольку структура тех и других одна. Возникают автоэпитаксические сростания.

Эпитаксия - закономерное кристаллохимически обусловленное нарастание минералов друг на друга. Нередки кристаллы - скипетры и люстры - аметистовые или кварцевые головы на кварце, горном хрустале; сера на сере; лёд на льде (снежинки); кальцит на кальците; серебро на серебре. Автоэпитаксическое зарождение происходит и на рёбрах – для кварца зачастую это отрицательные рёбра призмы кристалла - затравки.

Эпитаксические нарастания позволяют понять структуру подложки — это монокристалл или сростания двух или более кристаллов.

Рассмотрим разнообразные примеры автоэпитаксии. Начнём с кварца и его разновидностей.



Рис. 2.25. Скипетр аметиста 10 мм на кристалле горного хрусталя. Brandberg, Намибия

Поверхность молочно-белого кварца – отравленная (рис. 2.26), покрыта присыпками, т.е. она отравлена.



Рис. 2.26. Скипетр аметист на кристалле молочного кварца, 100 мм, Мадагаскар

Одним из самых показательных образцов является аметист на рисунке 2.27. Большая часть поверхности кварца – отравленная и подрастворена, т.е. нет условий для роста нового вещества. Там, где остались части чистого минерала, начинается автоэпитаксическое нарастание. Т.е. причина в том, что большая часть поверхности кристалла - подложки отравлена



Рис. 2.27. Странной формы скипетр аметиста на дымчатом кварце. Приполярный Урал.

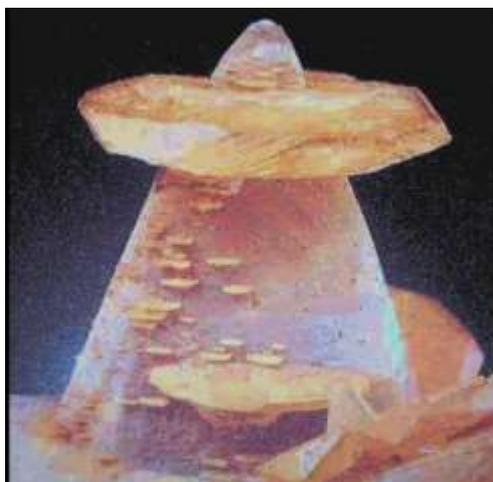


Рис. 2.28. Плоские ромбоэдри на скаленоэдре 14 мм. Идар-Оберштайн, ЮЗ Германия

Ниже пример того, как масса кубоктаэдров пирита выросли на грани куба монокристалла – кубоктаэдра.

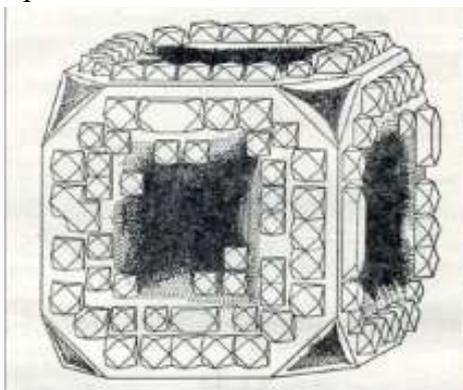


Рис. 2.29. Автоэпитаксия - пирит

Эпитаксия – закономерное кристаллохимически обусловленное нарастание минералов друг на друга. Зарождение на кристаллах другого минерала с закономерной ориентировкой возможно в случае сходства их структур. Явления эпитаксии: нарастания одних тригональных карбонатов на другие, одних щелочных полевых шпатов на другие; одних полиморфов на другие - пирит на марказит, кальцит на арагонит; ставролит на кианит; пентландит на пирротин. При закономерном срастании осуществляется геометрическое подобие срастающихся плоских сеток. Признаки топохимического соответствия двух структур:

- наличие одно-, двух- или трехмерного подобия и сходства структурных мотивов;
- соизмеримость или кратность параметров элементарной ячейки;
- сходство элементов симметрии совмещающихся плоскостей;
- совмещение сил связи или полярности ионов.

Часто для образования совершенных эпитаксиальных срастаний вполне достаточно двумерного подобия структур; не влияет даже сильное различие параметров решетки в направлении плоскости эпитаксиального срастания.

Интересным примером является рост кварца и халцедона. Халцедон – тончайше волокнистый кварц образует обычно почковидные сферолиты с гладкой поверхностью. Волокна халцедона вытянуты вдоль оси 2 порядка. В структуре α -кварца оси 2 порядка расположены поперек удлинения. По этой причине кристаллы кварца нарастают на халцедон к удлинению волокон халцедона, т.е. лежат на сферолитах и корках халцедона.

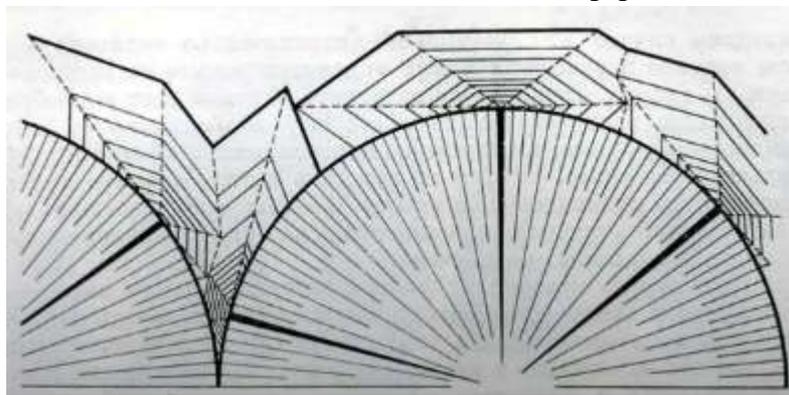


Рис. 2.30. Эпитаксия. Кварц «лежит» на халцедоне

Лекция 3. Анатомия индивида. Реальные поверхности растущих кристаллов. Слои, вицинали, спирали, штриховки роста

3.1. Анатомия индивида

Весь объём кристалла был когда-то на его поверхности. Поэтому изучение анатомии кристалла – источник информации о его генезисе. Начнём с поверхности растущих кристаллов. При толщине нарастающего слоя равному размеру атомов или молекул грань должна выглядеть идеально гладкой, ступени на ней – субмикроскопические. На самом деле, на гранях часто развит грубый рельеф – слои роста, весьма часто развиты бугорки роста – вицинали, спиралевидные скульптуры, разнообразные штриховки.

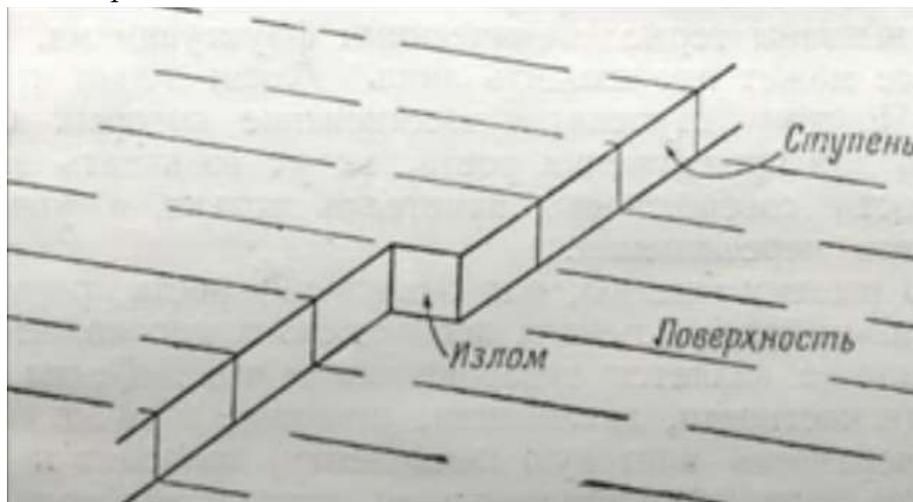


Рис. 3.1. Ступени и изломы на поверхности кристалла

На рисунке 3.2 ступени на различных типах граней кристалла. Растущий кристалл поглощает вещество из раствора. Этот раствор в спокойном состоянии дольше всего будет находиться в изломе. Минимальные условия для роста кристалла – на гладкой поверхности.

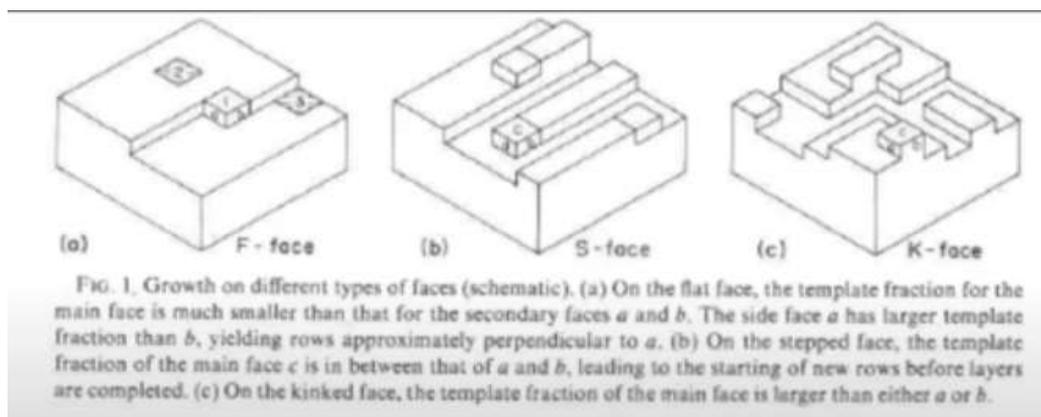


Рис. 3.2. Ступени на различных типах граней кристалла

Слои роста – гладкие, правильной формы, симметричные.



Рис. 3.3. Слои роста на кристаллах свободного роста. Кристалл сапфира. Эйфель, германия.

На биотите слои роста более сложной формы (рис. 3.4.)

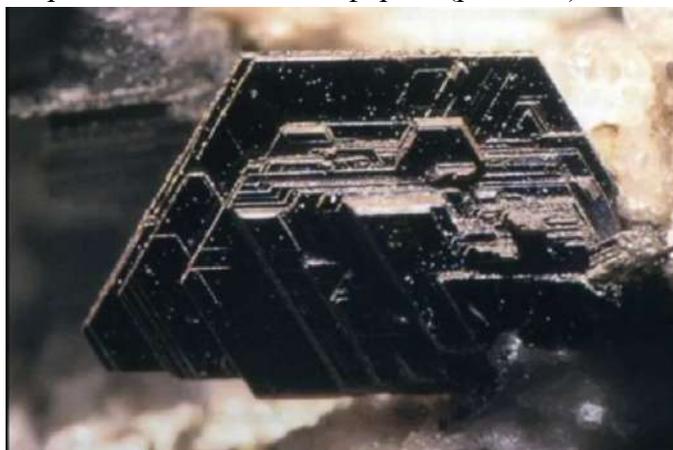


Рис. 3.4. Слои роста на кристаллах биотита. 4.2 мм, Эйфель

На кристаллах гематита и пирита видны треугольники роста (рис. 3.5., рис 3.6.).

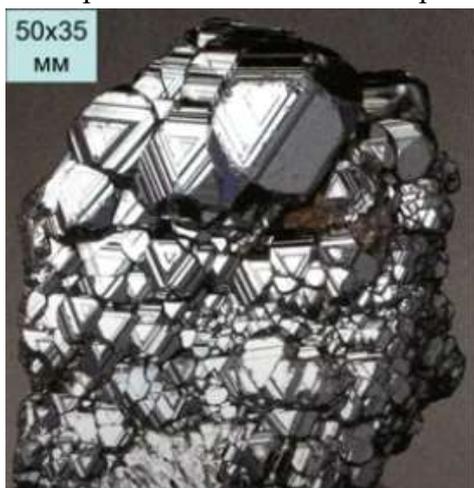


Рис. 3.5. Гематит, Минас Жераис.



Рис. 3.6. Пирит

Неполные слои роста образуются, когда скорость образования новых слоев роста превышает скорость заполнения граней полностью.

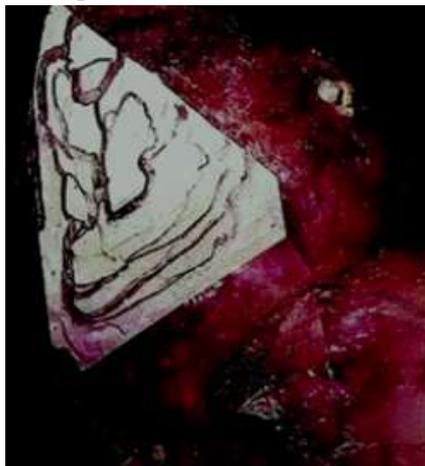


Рис. 3.7. Неполные слои роста на грани ромбоэдра кристаллов кварца – аметиста

3.2. Вицинали роста на гранях кристаллов

Вицинали роста — это наросты (выросты) на гранях кристаллов. Форма вициналей разнообразна и зависит прежде всего от того, на какой грани выросли эти вицинали, от структуры минерала и безусловно, от условий роста кристалла.

Вершины вициналей удлинённой формы обычно ориентированы на вершину данного кристалла. Форма вициналей может заметно изменяться в процессе их роста.

Размеры вициналей варьируют от микроскопических до весьма крупных. На метровых кристаллах кварца из альпийских жил размер отдельных вициналей треугольной формы на гранях ромбоэдра достигает 150 мм в длину.

Нередко на гранях кристаллов развиты вицинали нескольких зарождений.

От вициналей наблюдаются постепенные переходы к спиральям и к террасам роста на гранях кристаллов.

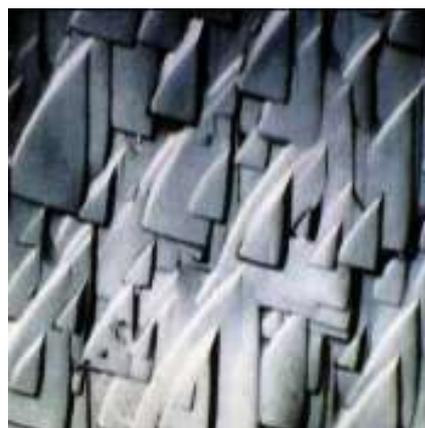
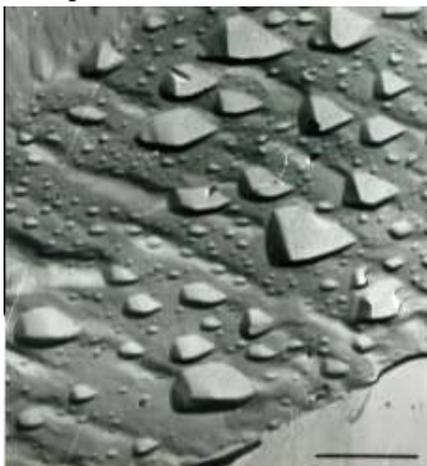


Рис. 3.8. Вицинали роста на поверхности кристаллов арсенопирита (слева) и сподумена (справа)

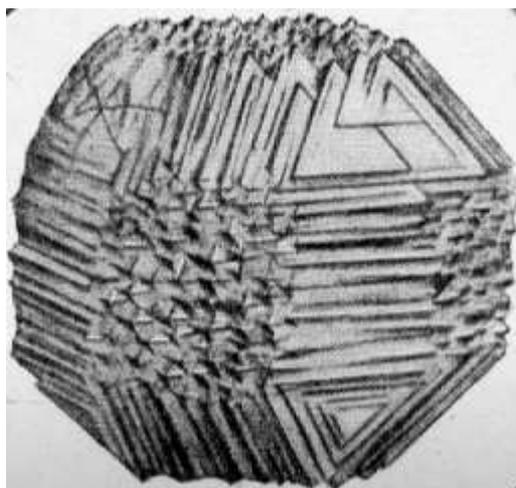


Рис. 3.9. Вицинали роста на поверхности кристаллов алмаза

На кварце все вицинали обращены к вершине кристаллов (рис. 3.10).

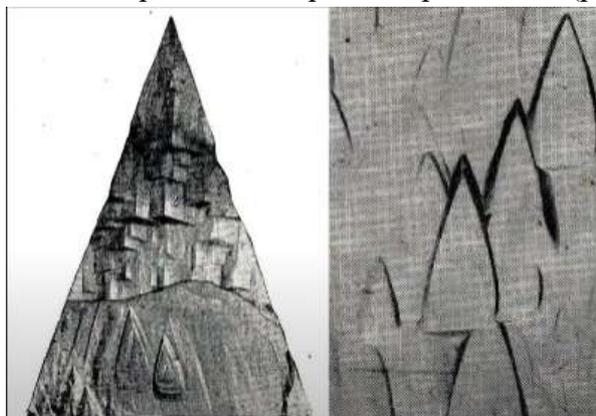


Рис. 3.10. Вицинали роста на грани ромбоэдра кристаллов кварца

Вилюит – разновидность везувиана, богатая бором. На рисунке показана разница формы вициналей на гранях тетрагональной пирамиды и гранях тетрагональной призмы.

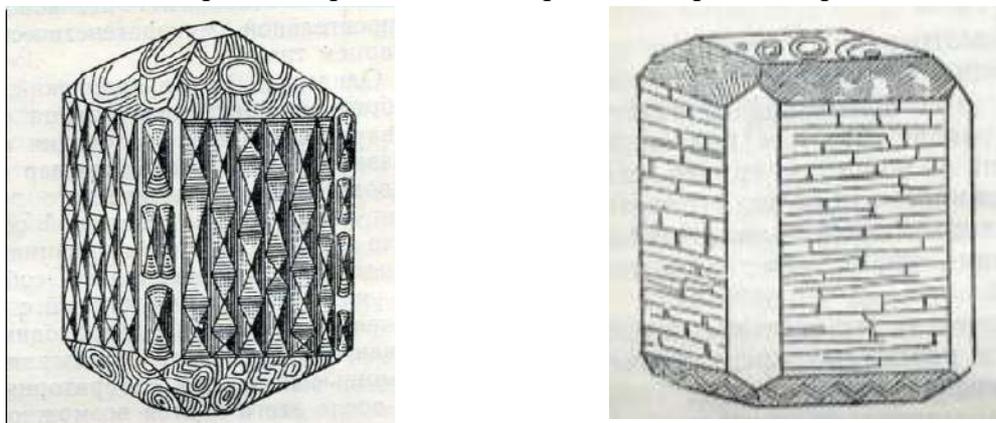


Рис. 3.11. Макровицинали роста на кристаллах вилюита

Вицинали роста на поверхности кристаллов апофиллита (рис. 3.12).

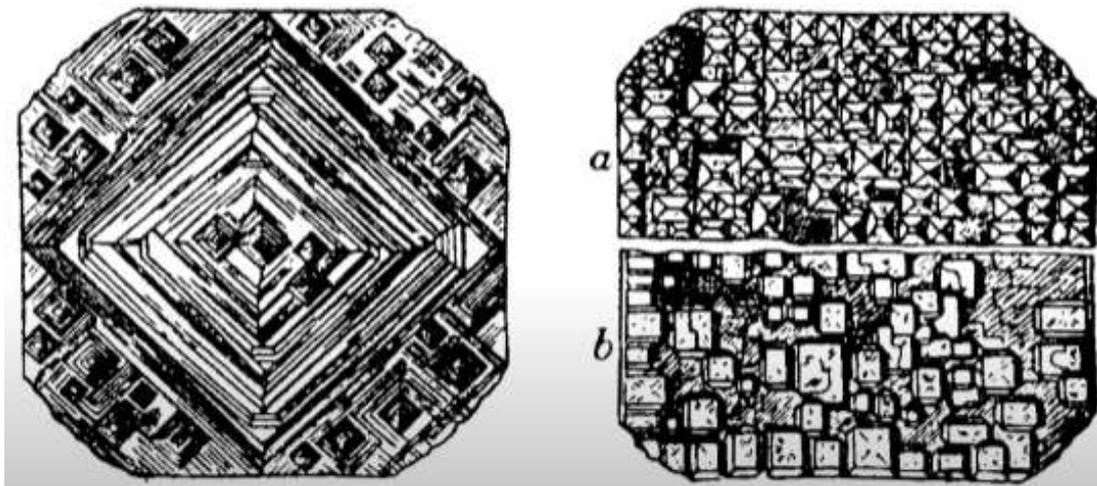


Рис. 3.12. Вицинали роста на поверхности кристаллов апофиллита, справа – пинакоид, слева – тетрагональная бипирамида

Спирали роста являются железным признаком того, что это поверхность роста (рис. 3.13).

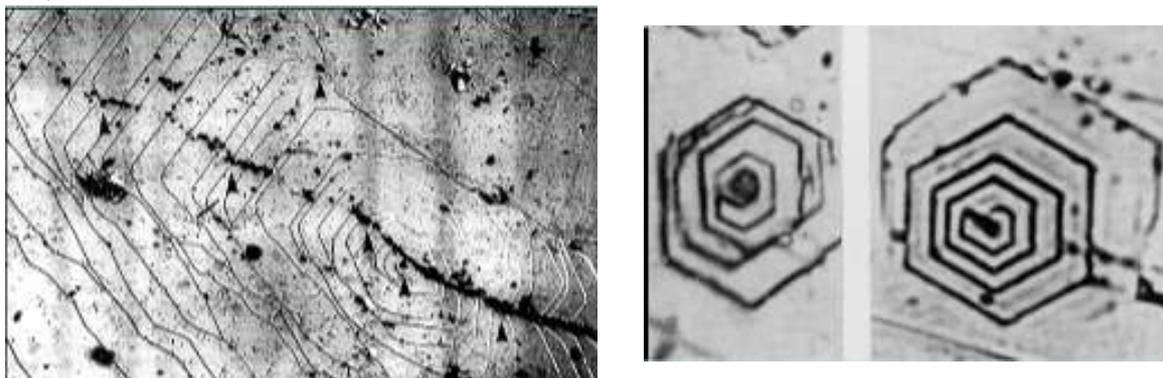


Рис. 3.13. Террасы роста на гранях кристаллов, слева – на пинакоиде берилла, 4 мм, справа на металлическом цинке (60 микрон).

3.3. Шриховки роста

При смене форм на поверхности кристаллов развиваются ростовые штриховки, которые являются микрогранями новой формы. Они весьма характерны для кристаллов пирита: штриховка на гранях куба обычно отвечает микрограням пентагондодэкаэдра (пиритоэдра); штриховка на гранях пиритоэдра обычно отвечает микрограням куба, реже октаэдра.

Ориентировка на гранях пентагондодэкаэдра соответствует граням куба (рис. 3.14).



Рис. 3.14. Штриховка роста на гранях кристаллов пирита

На рисунке 3.15. показан пентагондодэкаэдр пирита. Принято называть, что слева – положительная штриховка, справа – отрицательная штриховка.

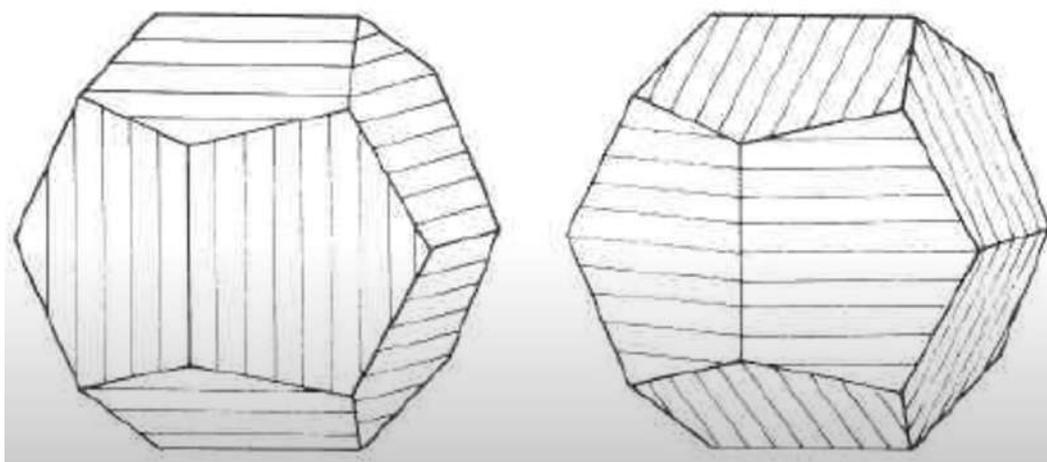


Рис. 3.15. Штриховки роста на гранях пиритоэдров

Лекция 4. Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды

4.1. Поверхность кристаллов и её взаимодействие с подвижными средами

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

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

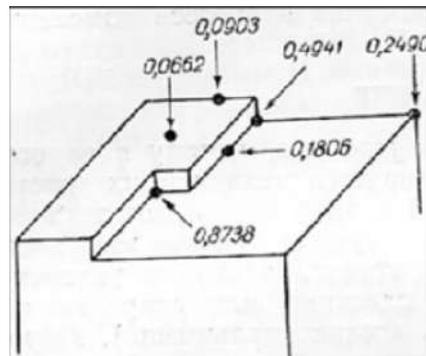


Рис. 4.1. Энергия присоединения ионов к различным участкам кристалла галита

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

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

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

Фундаментальная формула Де Бура:

$$\frac{p_1 e^{\left(\frac{U_1}{kT}\right)}}{p_2 e^{\left(\frac{U_2}{kT}\right)}} = \frac{s_1}{s_2}$$

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

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

Взаимодействие поверхности кристалла с жидкостью обусловлено следующим. Практическая неподвижность частиц твёрдой поверхности резко снижает подвижность контактирующих с ней адсорбированных частиц. Снижение подвижности по эстафете с затуханием передается в жидкость на неопределённо большое расстояние. Темп затухания зависит от вязкости и скорости движения жидкости. Около кристалла в слоях любой жидкости микронной толщины изменяются её вязкость, плотность, диэлектрические постоянные. Вблизи поверхности кристалла снижается растворимость, причём по-разному для разных граней. Любое изменение состояния среды –

температура, давление, состав, механическая напряженность самого кристалла через изменение потенциального поля поверхности будет приводить к какому-либо смещению состава адсорбированного слоя.

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

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

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

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

4.2. Взаимодействие растущих кристаллов и маточной среды

Массоперенос при кристаллизации.

На процессы кристаллизации большое влияние оказывает характер массопереноса вещества из среды на поверхность кристалла.

Выделяют три типа массопереноса при росте (и растворении) кристаллов:

- 1) диффузионный,
- 2) свободной конвекции,
- 3) вынужденной конвекции.

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

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

противоположных изменений плотность раствора растёт и поток от поверхности кристалла направлен вниз. Эти концентрационные потоки именуется *ловцувульфовскими*.

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

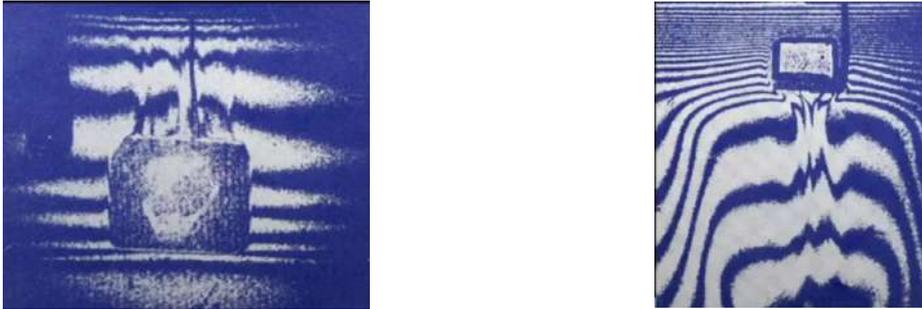


Рис. 4.2. Интерференционные голограммы раствора около растущего кристалла (слева) и растворяющегося кристалла (справа)

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

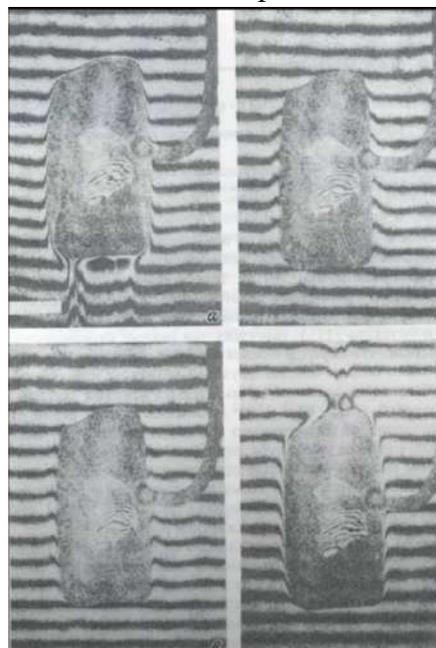


Рис. 4.3. Интерференционные голограммы раствора при переходе от растворения кристалла к росту кристалла

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

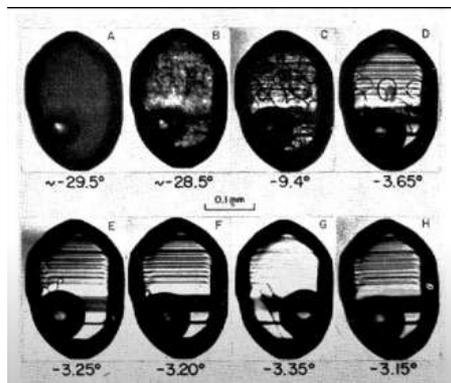


Рис. 4.4. Включение жидкости с кристалликами солей в сфалерите месторождения Creede.

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

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

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

Реально действует только диффузионный механизм переноса вещества в следующих средах: в твёрдых телах, в переохлажденных расплавах с высокой вязкостью, в густых гелях, а также в тех случаях, когда кристаллизация из растворов происходит в тонких трещинах и в капиллярах. При этом обычны варианты диффузионного голодания, что приводит к росту скелетных кристаллов и дендритов. Увеличение массопереноса сверх диффузионного обычно не только увеличивает скорость роста, но и приводит к росту полногранных кристаллов. В направленном потоке скорость роста граней, встречающих поток, больше, чем противоположных.

Кинетика кристаллизации.

Скорость роста граней определяет большое число свойств кристалла, и сама определяется всей совокупностью внешних условий, формой поверхности и приповерхностной дефектностью. При возникновении и возрастании пересыщения некоторое время рост не начинается. Интервал пересыщений, когда нет роста, - "мертвая

зона", её ширина зависит от загрязненности среды активными примесями и обратно от температуры. Обычным является одновременное присутствие на кристалле граней, растущих и не растущих, что обусловлено специфичностью адсорбции на поверхностях с разным атомным строением.

После длительной выдержки не растущего кристалла в насыщенном растворе, последующего создания и увеличения пересыщения начинается быстрый рост. При разных механизмах роста зависимость скорости роста от пересыщения различается. При одинаковых пересыщениях и примесном составе раствора скорость роста увеличивается при росте температуры. Изменения скорости роста происходят не плавно, а часто скачками – аномалии скоростей приурочены к особым точкам воды, к интервалам ее структурной перестройки. Для многих веществ при постоянных температуре, пересыщении и составе среды обнаружено, что скорости роста не постоянны. Для крупных кристаллов водорастворимых солей колебания скорости роста составляют 2-4 раза, для мелких до *n10 раз*. Продолжительность флуктуаций скоростей составляет до многих десятков минут. Главные причины столь резких колебаний скоростей роста кристаллов во времени – колебания пересыщения непосредственно на границе раствора с кристаллом, что обусловлено неустойчивостью конвекционных потоков. С изменением пересыщения меняется число, активность и расположение центров роста на гранях, а соответственно и скорость роста граней. Флуктуативное зарождение новых центров роста на поверхности в свою очередь проводит к изменению пересыщения в разных участках поверхности кристалла и таким образом для всей системы постоянно поддерживаются переменные условия. С течением времени при неизменности внешних параметров роста наблюдается тенденция к уменьшению общей скорости роста кристаллов, что объясняется уменьшением числа активных центров на поверхности.

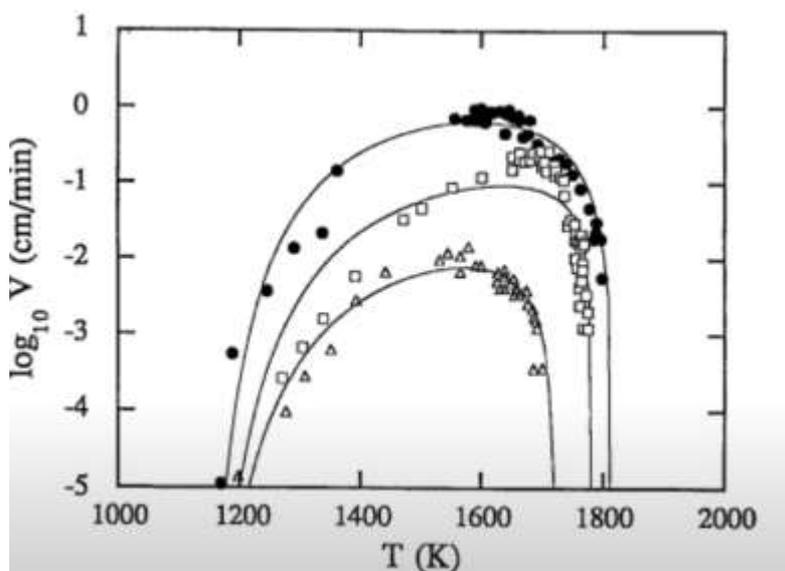


Рис. 4.5. Реальные скорости роста кристаллов

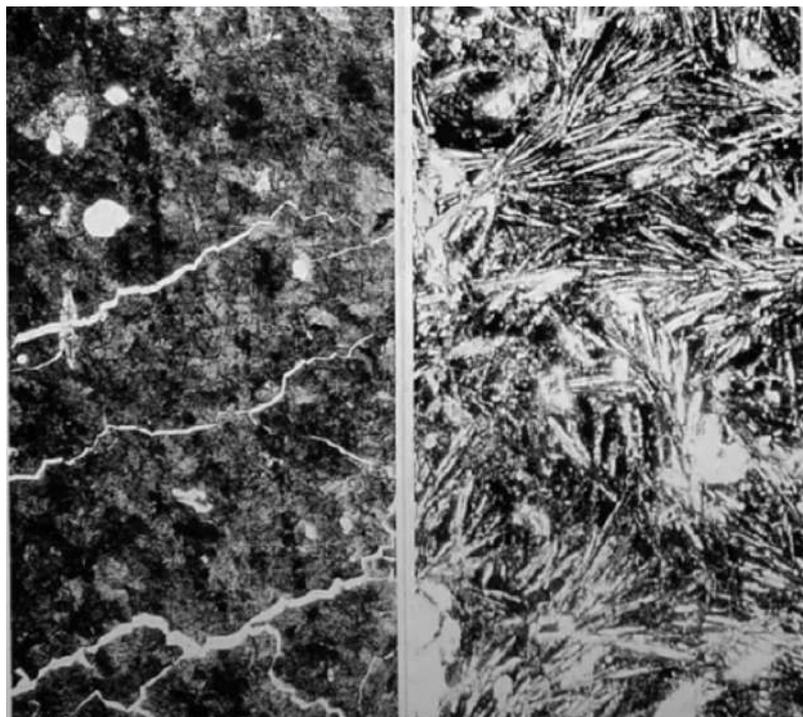


Рис. 4.6. Размеры и форма кристаллов плагиоклаза в шаровых лавах базальтов Срединно-Атлантического хребта. Слева - стекловатая корка, справа - базальты в центре шара. Шлифы при 1 николе. Ширина поля 1 мм

Лекция 5. Механизмы и варианты роста кристаллов

Основы теории зарождения и роста кристаллов.

Основы теории зарождения и роста кристаллов включают в себя следующие темы:

- Механизмы роста кристаллов: нормальный, послойный при двумерном зародышеобразовании, дислокационный (спиральный), за счёт трёхмерных зародышей. Роль подвижности минералообразующей среды и вращения кристаллов при нормальном механизме роста.
- Нодулярные и орбикулярные текстуры (оливин-хромшпинелиды, оливин-ильменит, овоиды *K-Na* полевого шпата в гранитах - рапакиви).
- Связь формы кристаллов с их структурой.
- Варианты роста кристаллов. Свободный рост кристаллов при постоянных условиях.
- Принцип П. Кюри.
- Отталкивание и захват твёрдых фаз и флюидных включений кристаллами. Формирование сингенетичных включений в кристаллах, в том числе трубчатых.

5.1. Механизмы роста кристаллов

1. Нормальный механизм роста кристаллов

Нормальный механизм роста кристаллов – тот, при котором поверхность кристалла любой ориентации включая иррациональные, перемещается параллельно самой себе. Результаты нормального роста: округлые поверхности роста кристаллов, кривые поверхности скелетных и иных кристаллов.

При этом, кривизна поверхности кристалла в целом отвечает кривизне изотермической поверхности. Нормальный механизм роста «работает», когда существуют несингулярные поверхности с большим числом мест прикрепления частиц. На таких поверхностях частицы могут прикрепляться практически в любом месте, чем обусловлено почти параллельное перемещение поверхности растущего кристалла.

Судя по наблюдениям за кристаллизацией льда в озере Байкал, правильная округлая форма кристаллов льда возникла при очень сильном ветре, который заставил кристаллы льда интенсивно вращаться, обеспечивая идеальные условия для нормального механизма роста кристаллов.



Рис. 5.1. Нормальный рост кристаллов льда на Байкале, обусловленный очень сильным ветром, который заставил кристаллы льда быстро крутиться

Рисунки текстур гранитов – рапакиви согласуются с этими наблюдениями, поскольку овоиды $K-Na$ полевого шпата с эпитактически выросшим олигоклазом или без него со всех сторон обтекают таблицы $K-Na$ полевого шпата следующей генерации.

Это, как и концентрическое расположение включений биотита и гастингсита внутри овоидов, конформное их внешней форме, свидетельствует о росте овоидов в расплаве в процессе вращения.

О кристаллизации при движении – вращении в расплаве свидетельствует текстура гранитов рапакиви (выборгитов). Внутри кристалла можно обратить внимание на ориентировку темноцветных включений высокожелезистых биотита и амфибола. Они так же крутились во время роста. Темная каемка – олигоклаз, который имеет такую же ориентировку.

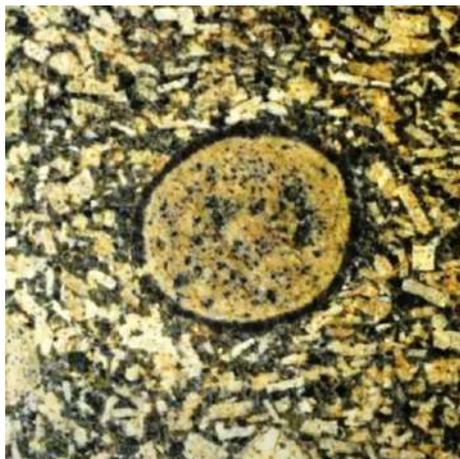


Рис. 5.2. «Обтекание» овоидов $K-Na$ полевого шпата пластинами $K-Na$ полевого шпата

Таким образом, овоиды в гранитах рапакиви растут по способу оолитов и жемчужин, а не сферолитов.

Подвижность и относительно низкая вязкость расплава гранитов-рапакиви в значительной степени обусловлена повышенной концентрацией в расплаве фтора, который в дальнейшем был фиксирован в биотите, апатите, амфиболе, акцессорном флюорите (до иттрофлюорита).

Рассмотрим классические оолиты. Идеальный оолит гётита с гематитовым ядром получился в прибрежной зоне моря, которой характерна волноприбойная картина, где песчинки «крутятся» и на них равномерно наматывается вещество.

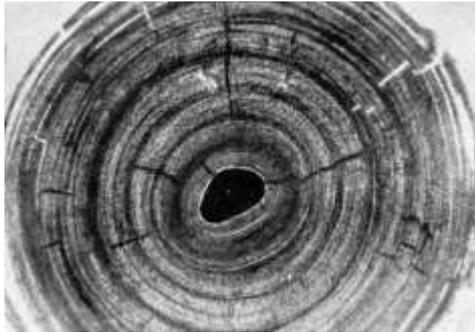


Рис. 5.3. Оолит гётита с гематитовым ядром 1 мм, при 1 николе

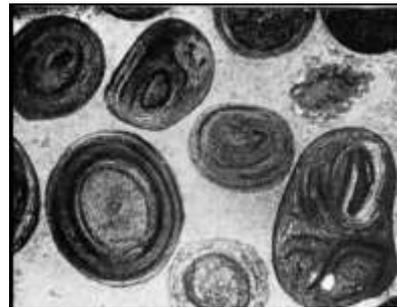


Рис. 5.4. Сложные оолиты, 3 мм, при 1 николе

Очевидно, что таков же механизм роста жемчужин идеальной формы в теле материнских моллюсков - нарастание оолитовому механизму при вращении.



Рис. 5.5. Жемчужина

Наблюдения разделённых эвтектик оливин-хромшпинелидного состава в перидотитах складчатых областей (Хабарнинский, Верхняя Тура, Кемпирсайский, Урал; Радуша, Македония; Шорджинский, Армения; Ипягский, Азербайджан; Октопус клайм, Сискью, Калифорния) и платформ (Бор-Урях, Маймеча-Котуйская щелочная провинция, Восточно-Сибирская платформа) свидетельствуют, что таков же механизм образования орбикул оливина и нодулей хромшпинелидов.



Рис. 5.6. Оливин – овоиды-вкрапленники в оливин-хромшпинелидной матрице, Южный Урал



Рис. 5.7. Нодули хромшпинелидов в оливиновой матрице, массив Рай-Из, Полярный Урал

Вероятно, значительная подвижность минералообразующей среды – необходимое условие для реализации нормального механизма роста кристаллов.

При малой скорости роста, когда у частиц есть время на выбор мест с *max* энергией связи, происходит постепенная ликвидация таких мест прикрепления и поверхность из гладко кривой превращается сначала в микро ступенчатую, затем - в макро ступенчатую и наконец замещается плоскими сингулярными гранями с высокой ретикулярной плотностью и рациональными индексами.

2. Послойный механизм роста при двумерном зародышеобразовании

Энергии адсорбции собственных частиц на плоской кристаллической поверхности сильно различаются. В состоянии насыщения при определенных температуре и концентрации вещества в среде количество ионов (молекул), присоединяющихся к поверхности за единицу времени (поток на грань или скорость адсорбции и количество ионов (молекул)), отрывающихся (поток от грани или скорость десорбции) примерно равны. Поскольку вблизи от вершин и ребер энергия адсорбции выше, чем на гладкой поверхности грани, в этих местах частицы будут находиться дольше, плотность их там выше. Сохраняя температуру, создадим и будем увеличивать пересыщение. При постоянной температуре сохраняется скорость десорбции. Рост концентрации усилит поток частиц на грань, будет возрастать количество адсорбированных частиц, но роста, т.е. "вечной" фиксации частиц на грани не будет. Для устойчивого увеличения размера островков - зародышей слоя необходимо, чтобы такой двумерный зародыш достиг критического размера (подобно трёхмерному зародышу кристалла), которому отвечает определенная кривизна торца слоя - ступени. Естественно, что зарождение слоя более вероятно в местах наибольшего скопления частиц, т.е. вблизи вершин и ребер кристалла.

Далее слой будет распространяться по грани, причем на изломах его торца – ступени частицы будут адсорбироваться наиболее прочно, следовательно, надолго. Когда слой перекроет всю грань, ступень исчезнет и потребуется некоторое время, пока

сочетание тепловых и концентрационных флуктуаций не породит новый закритический двумерный зародыш, который обеспечит возможность перекрытия грани новым слоем. Существование двумерных зародышей и рост грани моноатомными слоями вещества было экспериментально доказано советским исследователем Каишевым в 1966 г. при изучении без дислокационных граней кристаллов серебра. Данная теория удовлетворительно объясняет возникновение граней – плоских поверхностей с высокой плотностью частиц на них и прямолинейных рёбер.

Однако, есть противоречия между теорией и реальностью. При толщине нарастающего слоя размеру атомов или молекул грань должна выглядеть идеально гладкой, ступени на ней - субмикроскопические. На самом деле, на гранях часто развит грубый рельеф и весьма часто развиты бугорки роста – вицинали. Далее, заметные скорости роста по механизму послойного роста при двумерном зародышеобразовании возможны только при пересыщении $>25-50\%$, тогда как реальные кристаллы растут и при пересыщении $0, n\%$. И еще – скорости роста реальных кристаллов гораздо выше теоретических скоростей роста идеальных кристаллов, согласно рассмотренной модели. Все эти противоречия были разрешены теорией дислокационного механизма роста кристаллов.

3. Послойный рост при дислокационном механизме роста кристаллов

В начале 30-х годов XX века Тейлор, Орован и Полани объяснили тот факт, что прочность реальных кристаллов на несколько порядков ниже теоретической прочности тем, что в реальных кристаллах присутствуют дефекты линейного типа (дислокации). В 1939 г. Бюргерс ввел понятие о *винтовых дислокациях*. В 1949 г. Франк использовал представление о винтовых дислокациях для объяснения процессов роста кристаллов; наличие у выхода винтовой дислокации на грань незарастающей ступени обеспечивает возможность роста кристалла без двумерного зародышеобразования. Бартон, Кабрера и Франк в 1951 г. доказали дислокационный механизм роста, что создало совершенно новый облик *кристаллогении* (иначе кристаллологии) – науки о росте и растворении кристаллов. Удалось объяснить высокие скорости роста и растворения граней и их рельеф – решить проблему образования вициналей и ступенек на гранях кристаллов, многие морфологические особенности в объёме кристаллов, их дефектность, физические свойства и многое другое.

На выходе винтовой дислокации на грань кристалла прямолинейная ступень превращается в спиральную, далее возникает конусообразное возвышение, образованное одной ступенью спиральной формы, затем - спиральные холмы. Такие спирали развиты на кристаллах самых различных минералов, выросших в любых обстановках. Форма площадок спиралей роста при больших пересыщениях (при быстрой скорости роста) близка к круговой, при малых перемещениях (при меньшей скорости роста) - полигональная. Морфология нарастаний определяется симметрией соответствующей грани кристалла. Расстояние между витками спиралей зависит и от угла выхода дислокации на грань кристалла. При увеличении пересыщения угол конуса роста

становится более крутым; высота ступеней в таких спиралях большая. При расстояниях между торцами (витками) спирали $<$ длины света поверхности выглядят гладкими, а при постоянстве этих расстояний – плоскими.

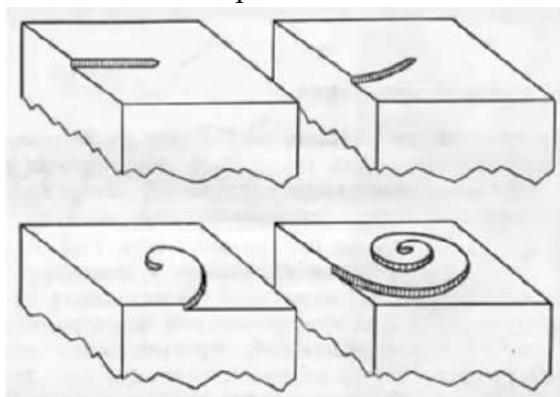


Рис. 5.8. Спиральное закручивание ступеньки на поверхности растущего кристалла, обусловленное присоединением атомов к краю ступеньки, возникающей в месте пересечения винтовой дислокации с поверхностью кристалла.

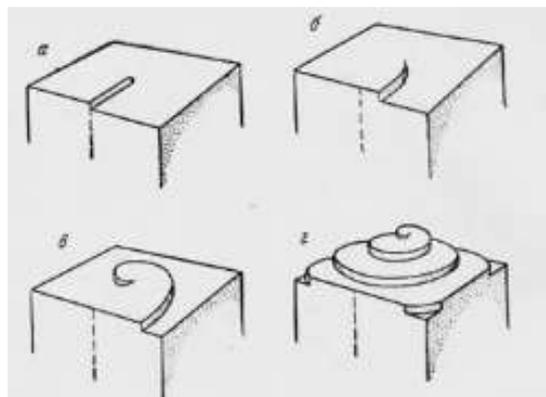


Рис. 5.9. Схема последовательного спирального роста ступени при винтовой дислокации

Такие нарастания – псевдограницы – вицинали в течении десятилетий были предметом острых дискуссий. На грани кристалла выходит множество дислокаций от 10 до 10000 на 1 см^2 , но они существенно различаются по способности генерировать ступени роста. Существует зависимость активности определенного центра роста, отвечающего выходу на грань дислокации, от пересыщения.

При относительно стабильных условиях на поверхности грани остается лишь несколько конусов роста (вициналей) или даже один, идет конкуренция – борьба за "питание" и за "пространство" между различными дислокациями и порожденными ими вицинальными холмиками – конусами роста. При любом изменении пересыщения на поверхности активизируется множество мелких центров роста, из которых при постепенной стабилизации условий сохраняется несколько новых, ранее не "работавших" конусов. Особенности развития конусов роста на поверхности грани определяются взаимным расположением соседних дислокаций и направлением их векторов Бюргерса. При значительном удалении друг от друга выходов дислокаций спирали роста сначала развиваются независимо, затем могут слиться. Чем больше вектор Бюргерса, тем толще генерируемый дислокацией слой роста, тем вероятнее перекрытие слоев роста других дислокаций и подавление их серии слоев. При одинаковом знаке векторов Бюргерса двух соседних дислокаций на расстоянии $< d$ критического зародыша – эти дефекты объединяются; при разных знаках вектора Бюргерса – возникают замкнутые петли.



Начало *Через 10 минут* *Через 22 минуты* *Через 45 минут*

Рис. 5.10. Конкуренция вициналей на поверхности растущего кристалла соли

Спиральный (геликоидальный) рост – это фактически рост на винтовой дислокации. Это механизм роста нитевидных кристаллов как искусственных, так и природных. Для нитевидных кристаллов минералов со "слабой" структурой установлено периодическое осевое закручивание решетки, вызванное действием осевой винтовой дислокации, что выражено на кристаллах гипса, миллерита, джемсонита, малахита и др. Когда толщина волокон (нитевидных кристаллов) предельно малая, то закручивается и решётка разновидности кремнезёма – халцедона.

Наличие спирально закрученных волокон халцедона в слагаемых этими минералами сферолитах и сферолитовых корках – однозначный признак того, что данные сферолиты – продукты кристаллизации, а не колломорфные образования.



Рис. 5.11. Халцедон скрученный. Агаты. Ермаковское, Забайкалье. Шлиф, николи х

Наличие скульптуры спиралей на поверхности граней кристалла – однозначное свидетельство, что это поверхности роста.

4. Рост за счёт трёхмерных зародышей.

Существует обширная минералогическая литература, описывающая этот механизм роста, – «сборка дома из готовых блоков». В настоящее время для микро- и нанообъектов

получены прямые экспериментальные данные, свидетельствующие о значимости данного механизма роста кристаллов.

Обычно же возникновение трёхмерных зародышей бесспорно, когда появляются мелкие новые так называемые "паразитические" кристаллы. При очень больших интенсивностях зародышеобразования, например, при добавлении спирта в водный раствор соли, кристалл покрывается коркой неориентированных кристалликов и рост макрокристалла под слоем конкурентов вскоре прекращается. Таким образом, происходит рост не "за счёт", а при некотором кратковременно "участии" трёхмерных зародышей.

5.2. Связь формы кристаллов с их структурой

В целом, данная проблема сложная и слабо разработана. Связь структуры с габитусом, как и связь структуры с конкретными простыми формами, неоднозначна. Хотя кристаллы кубической сингонии (гранаты) чаще всего имеют изометричный облик. Более или менее изометричные структуры приводят к образованию квазиизометричных кристаллов (полевые шпаты). Минералы со слоистой структурой обычно образуют уплощенные кристаллы (графит, тальк, слюды, хлориты). Но те же слюды и хлориты часто образуют столбчатые, пирамидальные и даже игольчатые кристаллы, вытянутые – *к плоскости слоистости*. Цепочечные и ленточные структуры в общем способствуют появлению удлиненных столбчатых и игольчатых кристаллов (пироксены, амфиболы). В целом, та или иная форма кристалла позволяет предполагать ту или иную степень изометричности структуры, но не более.

Мощное влияние среды кристаллизации может изометричную структуру заставить дать игольчатый кристалл, а анизометричную – изометричный кристалл.

Принцип Бравэ, высказанный в 1851 г., – скорости роста различных граней кристалла зависят от их ретикулярной плотности, кристаллы при своем росте покрываются самыми медленно растущими гранями (это справедливо) – продолжение принципа Бравэ – кристаллы покрываются гранями с максимальной ретикулярной плотностью (а вот это далеко не всегда). Экспериментально показано, что принцип Бравэ подтверждается для кристаллов, выращенных из чистого однокомпонентного газа. Для кристаллов, выросших в более сложных системах, данный принцип выдерживается плохо. Настоящий парадокс – огранка кристаллов кварца: наибольшая ретикулярная плотность в его структуре у плоскости (0001), но грани базопинакоида отсутствуют на кристаллах кварца.

Принцип Доннея - Харкера, высказанный в 1937 г. – габитусная ранжировка граней зависит не только от их ретикулярной плотности, но и от элементов симметрии – к их плоскостям. Данный метод позволил по специальным таблицам и по интенсивностям отражений на рентгенограммах кристаллов определять морфологическую значимость граней. Удалось получить относительно близкую к действительности последовательность появления простых форм у кристаллов кварца, серы.

Следующий этап развития этих представлений – теория Хартмана, высказанная в 1955 г. – ближе других подошла к связи формообразования с процессами адсорбции. Согласно этой теории грани кристалла делятся в зависимости от их расположения по отношению к векторам наиболее сильных связей в структуре (*ABC*-векторы). Грани, в которых лежат два вектора наиболее сильных связей – гладкие грани *F* (*flat*), грани, в которых лежит один вектор, – ступенчатые грани *S* (*stepped*); грани не параллельные ни одному из векторов – это неровные шероховатые грани *K* (*kinked*). Присоединение частиц из среды питания происходит прежде всего к шероховатым *K* граням (они быстро растут и исчезают); затем к *S* граням. Медленнее всего растут *F* грани, которыми и покрывается кристалл. Так, у кварца грань [0001] – шероховатая, она быстро сорбирует частицы и зарастает; грани призмы отвечают *F* граням, растут медленно и характерны для кристаллов кварца.

Трудность применения теории Хартмана в отсутствии чётких критериев для выделения векторов *ABC*. Кроме того, введение поверхностно-активных веществ-примесей может превратить атомно-гладкую поверхность в шероховатую и наоборот.

Существуют и иные теоретические подходы.

Но, ни одна из известных теорий не дает и не может дать точного метода расчёта структурных характеристик кристалла, строго отвечающих последовательности встречаемости граней в природных условиях.

5.3. Варианты роста кристаллов

Варианты роста кристаллов по степени свободы их формирования - отсутствию препятствий для поступления питания к их поверхности и для увеличения их размера. Варианты или группы таких условий роста:

1) рост кристаллов, взвешенных в магме или ином растворе, в т. ч. в газовом (снежинки);

2) рост кристаллов, зарождающихся на стенке жилы или на иной подложке или плавающих на поверхности рассола;

3) рост кристаллов в пористой твёрдой среде в присутствии раствора – метасоматический рост, перекристаллизация с укрупнением зерна; или без участия растворов - рекристаллизация при снятии напряжения в кристаллах.

Первая группа – это случаи всестороннего беспрепятственного поступления питания ко всей поверхности кристалла - можно говорить о вполне свободном или просто о свободном росте кристаллов. Эти условия способствуют развитию плоских граней, одинаковому развитию всех граней одной кристаллографической формы, так что форма кристаллов в наибольшей степени приближается к идеальной. Секториальность и зональность в таких кристаллах, как и иные проявления дефектности, в максимальной степени симметричны. В свободно растущих кристаллах, способных вращаться в среде питания, отсутствуют проявления асимметрии верх - низ гравитационного поля. Кристаллы свободного роста выделяются совершенством формы и качеством граней.

С момента появления постоянного контакта кристалла с иными - при оседании индивидов на дно или при всплывании, при их агрегации - условия вполне свободного роста исчезают. Включаются новые факторы, присущие ограниченно свободному росту. Поэтому обычно свободный рост, если он имел место, реализуется лишь на начальных стадиях формирования кристалла.

Вторая группа. При соприкосновении кристаллов друг с другом они срастаются, конкурируя в борьбе за питание, свобода поступления вещества к ним ограничивается. Рост становится полусвободным или ограниченно свободным. Сюда входят и случаи одностороннего поступления вещества к поверхности кристалла, в частности питание и рост одной грани. Такие условия обычны при росте кристаллов на границе раздела жидкость - газ, твёрдое - газ, твёрдое - жидкость. В этих условиях обычно наличие твёрдых препятствий росту кристалла. Если нерастущая часть кристалла охвачена твёрдыми поверхностями - в корневой части друз, в кристаллических корках, то эта часть нередко деформируется под действием кристаллизационного давления или при тектонических деформациях субстрата. При этом деформации корневой части кристалла могут передаваться в свободно растущую головку кристалла. Симметрия кристаллов, растущих в таких условиях, пониженная: хорошо ограненной головке противостоит клиновидная корневая часть; выпуклая нижняя часть "лодочек" галита и вогнутая ступенчатая верхняя, обращенная в воздух. Односторонний рост кристалла – однозначный признак такого роста

Для генетических построений важно установить агрегатное состояние среды кристаллизации. Если среда подвижная, то гравитационное поле проявляется в оседании твёрдых частиц – присыпок на верхние грани кристаллов. Это ведёт к повышению дефектности обращенных кверху частей кристаллов по сравнению с нижними. Итак, наличие присыпок и асимметричное распределение дефектности в кристаллах по признаку верх - низ - однозначное свидетельство, что данные прикреплённые кристаллы выросли в подвижной среде питания.

Третья группа - метасоматический рост.

Свойства наиболее приемлемые для выявления периодов стабильных условий в развитии кристаллов:

- 1) Постоянство соотношений роста разных граней, что проявлено прямолинейностью границ секторов роста.
- 2) Постоянство химического состава кристалла внутри сектора роста, отсутствие зональности.

5.4. Принцип Кюри

Знаменитый французский физик Пьер Кюри сформулировал в 1894 г.: объект сохраняет лишь те элементы симметрии, которые совпадают с элементами симметрии окружающей (питающей) среды.

В случае идеальной кристаллизации, когда потоки питающего вещества подходят к кристаллу всесторонне и равномерно, т.е. равномерного питания со всех сторон,

симметрия кристаллообразующей среды отвечает симметрии шара, кристалл сохраняет все присущие этому минералу элементы симметрии. Кристалл вырастает в виде правильного многогранника, соответствующего истинным простым формам.

Если кристалл растет на горизонтальной поверхности в спокойных условиях, то вокруг него создаются расположенные вертикально концентрационные потоки, поскольку рост идет в поле земного тяготения. В этом случае среда имеет симметрию конуса $Z_{\infty} \infty P - \infty m$. Такие кристаллы сохраняют лишь те элементы симметрии, которые совпадают с элементами симметрии конуса, получают внешнюю симметрию $Z_n n P - n m$, только одну ось симметрии n порядка и соответствующее число плоскостей симметрии.

При случайной ориентировке зародыша на горизонтальной поверхности вырастает кристалл вообще без элементов симметрии. При росте кристаллов в движущемся потоке, который имеет единственную плоскость симметрии идет навстречу потоку.

Если плоскость симметрии кристалла-затравки совпадает с плоскостью симметрии потока, то она сохраняется и в выросшей части кристалла. В случае несовпадения плоскостей симметрии выросший кристалл будет вообще лишен видимой симметрии.

Влияние симметрии среды зависит от типа движения, от характера завихрений. Если скорость потока мала и вихри не отрываются от растущего кристалла, задние грани слабо омываются и голодают, в них образуются включения. Если скорость движения очень велика, то вихри быстро сносятся с поверхности растущего кристалла, пересыщение в объеме вихря мало меняется, все грани растут равномерно. Время стационарного состояния вихрей прямо зависит от вязкости раствора и обратно пропорционально размеру кристалла и скорости потока. Во всех случаях, кроме изометрической среды питания, образующиеся кристаллы будут обладать ложными габитусными формами, т.е. искаженной внешней симметрией. По асимметрично выросшим кристаллам можно определять направление движения питающего потока. В крутопадающих жилах кристаллы кварца асимметричны (действие силы тяжести), тогда как в пологих жилах их облик симметричный. Итак, по форме кристаллов кварца в россыпи можно прогнозировать характер залегания жил.

5.5. Явление захвата включений

Выросшие кристаллы практически всегда содержат то или иное количество включений маточной среды. В магматических породах это расплавные включения (стекловатые или раскристаллизованные), реже газовые и многофазные включения. В гидротермальных и гипергенных образованиях это газовой-жидкие, жидкие, твердые и многофазные включения. На основе исследования включений в минералах руд и горных пород возникла особая наука – термобарогеохимия, полька изучение включений позволяет определить температуры и давления образования минералов и минеральных агрегатов и состав – химизм маточной среды. Для этого необходим поиск первичных (сингенетических) включений. Это включения, возникшие в процессе роста, приуроченные к определенным секторам роста кристаллов. Нередко они удлинены в

направлении максимального вектора роста кристалла. Нередки случаи, когда растущий кристалл содержит посторонний кристалл, под которым пузырёк маточной среды; при дальнейшем росте кристалл толкает посторонний кристалл и под ним возникает трубчатое включение маточной среды. Это истинно, «железно» первичные - сингенетичные включения среды кристаллизации. Поэтому их следует специально искать.

При длительном поддержании высоких температур и когда вещество стенок включений имеет достаточно большую растворимость, происходит ограничение включений – возникают "отрицательные кристаллы".



При 1 николе

Николи x

Рис. 5.12. Включения вулканического стекла кремнекислого состава по зоне роста во вкрапленнике кварца. Риодадиты мелового возраста. Запад Горного Крыма, Балаклава

Лекция 6. Анатомия индивида (пирамиды, сектора, зоны роста) – источник генетической информации

6.1. Анатомия индивида

Анатомия индивида считается источником генетической информации.

Весь объём кристалла был когда-то на его поверхности. Поэтому изучение анатомии кристалла - источник информации о его генезисе.

Кристалл сложен пирамидами нарастания граней, поверхностями нарастания рёбер и линиями нарастания вершин. Реальные кристаллы всегда зональны, т.к. их рост происходил за счёт отложения вещества на поверхности кристалла микро- и макрослоями. Соответственно, пирамиды роста граней имеют пластинчатое строение, поверхности нарастания ребер - полосчатое, линии нарастания вершин - состоят из отрезков.

Некоторые грани не образуют своих пирамид роста, эти грани именуют гранями "торможения". Для кварца – это обычно грани призмы.

Пирамиды роста

В идеально развитом кристалле все пирамиды нарастания граней исходят из одной точки – центра кристаллизации. Пирамиды роста фиксируют все особенности роста кристалла. Форма пирамид роста бывает копьевидной, чётковидной и более сложной с неправильными кривыми границами. Это свидетельствует о переменной скорости роста граней, вплоть до прерывистого. При остановке роста возникают секториальные фантомы. На форму пирамид роста влияют пересыщение поглощение кристаллом примесей, ориентировка кристалла относительно потока минералообразующего флюида. Кристалл при одностороннем питании приобретает ассиметричное строение, его центр смещается в сторону питающего потока. Соответственно, возможно решение и обратной задачи. В ряде кристаллов отдельные пирамиды роста настолько заметно отличаются по цвету, количеству примесей, тонкому рисунку зональности – можно говорить о секториальном строении таких кристаллов.

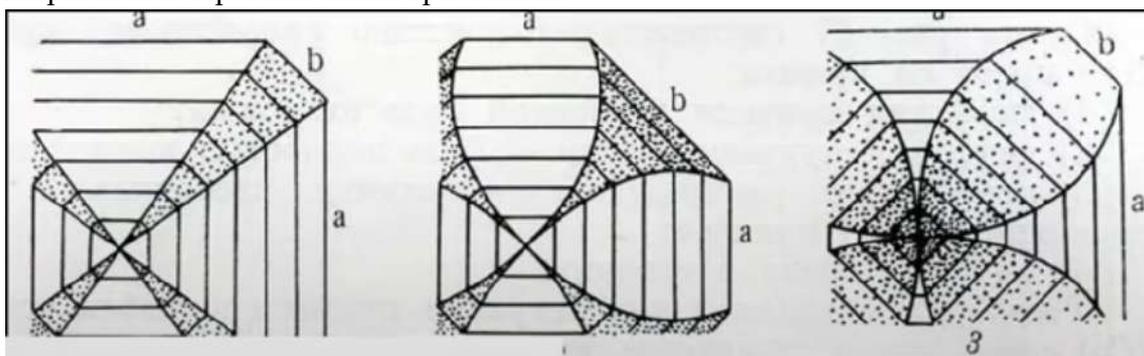


Рис. 6.1. Различные типы пирамид роста

На рисунке 6.1., 1 – пирамиды роста при постоянных условиях, 2 – пирамиды роста при несколько переменных условиях, 3 – пирамиды роста при новопеременных условиях.

На рисунке 6.2 представлена типичная картина пирамид – секторов роста.

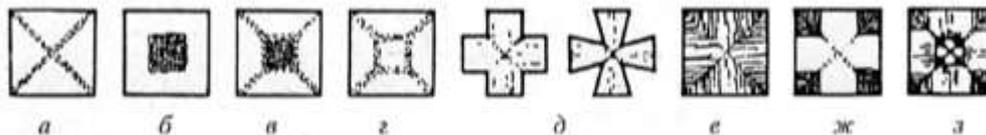
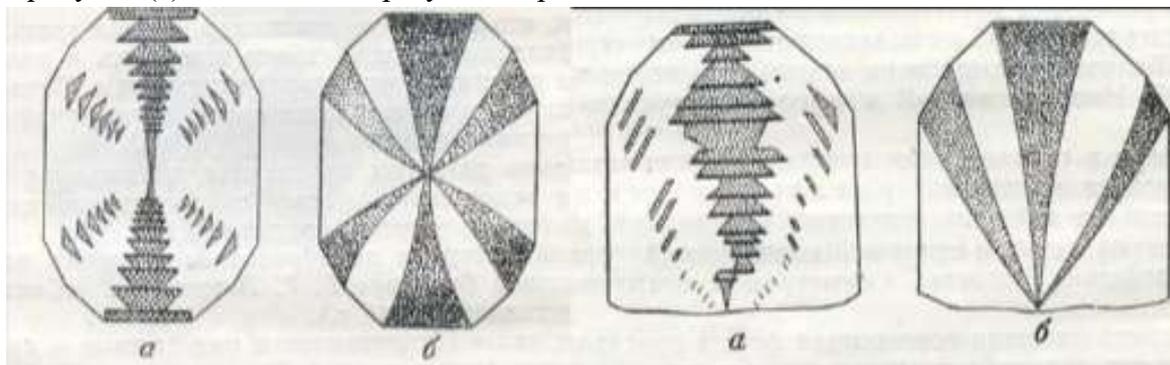


Рис. 6.2. Распределение включений углеродистой: вещества (графита) в кристаллах андалузита - хиастолита. Поперечное сечение кристаллов.

На рисунках 6.3 и 6.4. кристаллы брукита (одна из полиморфных разновидностей диоксида титана). Слева – изотропное питание, т.е. равномерное питание со всех сторон, поэтому кристалл растет из центра. На рисунках (а) рост с остановками, а на рисунках (б) – непрерывный. Справа на рисунке 6.4. кристаллы брукита с односторонним питанием, поэтому центр у основания, откуда исходят лучи роста. Дискретные полосы на рисунке (а) появляются в результате роста с остановками.



Изотропное питание

Одностороннее питание

а – рост с остановками, б – непрерывный рост

Рис. 6.3. Формы пирамид роста в кристалле брукита, при и равномерном поступании питающих потоков

Рис. 6.4. Формы пирамид роста в кристалле брукита, выросшем так, что его ось совпадала с направлением питающих токов.

Пирамиды роста в кристаллах топаза

По закону Бекке пирамиды роста разных простых форм имеют различные физические свойства: показатели преломления, твёрдость, электропроводность, степень интенсивности радиационной окраски (дымчатый кварц), плотность точечных дефектов и дислокаций. Различные грани кристаллов по-разному сорбируют примеси из среды питания. Интересны пирамиды роста топаза. Грани ромбические призмы, в поперечном сечении почти квадратные и грани более острые, точнее сплюснутые бипирамиды активно поглощают Fe^{2+} , их пирамиды роста окрашены в голубой цвет. Кристаллы топаза, образованные такими гранями, - из пегматитов Мурзинки, Ильмен – голубого цвета. Грани призмы, вытянутые в поперечном сечении и более тупые бипирамиды

активно поглощают Fe^{3+} , их пирамиды роста окрашены в чайный, розовый, жёлтый, фиолетовый цвета. Кристаллы, образованные такими гранями, - из кварцевых жил Бразилии, Южного Урала, Пакистана - розовые, жёлтые, фиолетовые. Кристаллы топаза, где развиты пирамиды роста граней – двуцветные: турамиды роста граней голубого цвета, пирамиды роста граней чай, его цвета различной густоты окраски; таковы топазы из пегматитов Волыни.

Сектора роста.

В ряде кристаллов отдельные пирамиды роста настолько заметно отличаются по цвету, количеству примесей, тонкому рисунку зональности что можно говорить о секториальном строении таких кристаллов. Особенно выразительна секториальность в сочетании с зональностью у кристаллов аметиста и аметрина, сапфира, рубина, циркона, гранатов.

То, что различные секторы роста кристаллов одного минерала могут в несколько раз отличаться по содержанию элементов-примесей, следует иметь в виду при микронзондовых и иных исследованиях. В некоторых кристаллах везувиана, ставролита, титанавгита, турмалина кристаллографически различные секторы роста отличны по валовому химическому составу, нередко имеют различную симметрию!

Поскольку состав различных секторов роста одного кристалла нередко различен и соответственно различны параметры их кристаллической решетки, то вдоль контактов разных секторов нередко развиваются напряжения гетерометрии, порождающие образование трещин, изгибы, кручение кристаллов, расщепление кристаллов.



Рис. 6.5. Зональная структура гигантского (около 7 см) кристалла галита, обусловленная распределением серповидных участков галита и галопелитового материала (черное) по зонам роста кристалла, Белый крест - диагональные плоскости куба (ребра «пирамид роста»). Светлое галит.

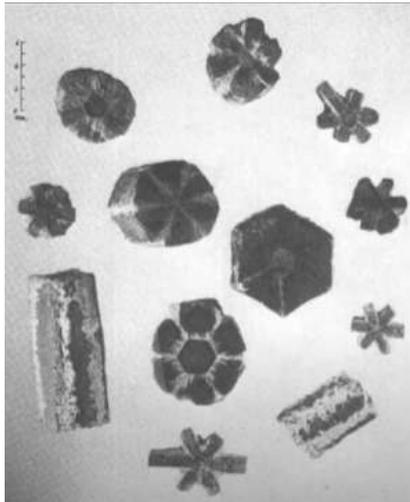


Рис. 6.6. Трапише – изумруд.
Секториальные кристаллы изумруда,
месторождения Чивор, Колумбия

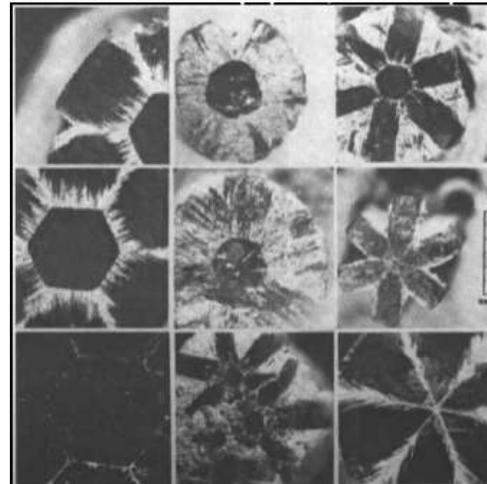


Рис. 6.7. Трапише – изумруд.
Секториальные кристаллы изумруда,
месторождения Чивор, Колумбия. Состав
светлых и темных секторов различен

В гранитных пегматитах среди кварцевых монзонитов горы Витоши (окрестности Софии, Болгария) в макроскопически совершенно однородных кристаллах турмалина одни секторы роста по составу отвечают *Fe-Ca* ферувиту, другие – *Na-Fe-Mg* шерлдравиту.

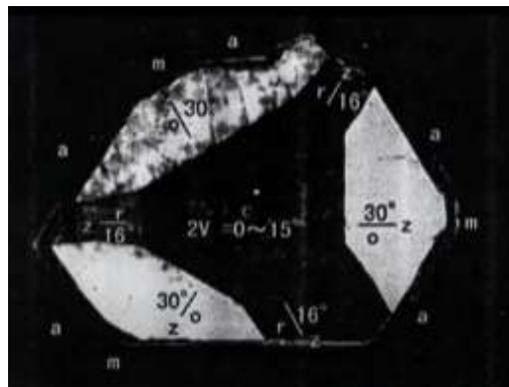


Рис. 6.8. Секториальный кристалл турмалина - эльбаита. Химический состав его различных секторов. Различия в содержаниях *Mn* - 80 раз, *Ti* и *Mg* - 20 раз, *K* - 10 раз, *Fe* - 7 раз, *Ca* и *Na* - 3 раза

6.2. Зональность кристаллов

Массоперенос основных компонентов и примесей сквозь пограничный слой раствора около кристалла и кинетика роста граней могут протекать в трёх режимах: стационарные условия, затухающие колебания, незатухающие колебания (Петровский, 1999). Рост кристалла в режимах незатухающих или затухающих колебаний приводит к периодическому захвату примесей, в результате чего пирамиды роста приобретают зональную (часто тонкозональную) структуру.

В пределах пирамид роста обычно выделяются слои, параллельные грани, в пределах которых состав или цвет существенно отличны от состава или цвета соседних слоев. Такие слои – зоны роста, явление изменчивости состава или любых свойств кристалла от слоя к слою – зональность. Стандартно резко зональны кристаллы арсенидов и сульфоарсенидов $Fe - Ni - Co$, пирита FeS_2 - бравоита - вазита NiS_2 - катъерита CoS_2 , марказита с $Ni - Co$, минералов ряда золото – серебро.

Зональность в основном следствие неравномерного распределения точечных дефектов в разных слоях роста. Зональность минеральных индивидов – отражение переменных условий кристаллизации. Ритмические колебания всех физико-химических параметров характерны для многих эндогенных месторождений, прежде всего гидротермальных. Давно установлена связь ритмичных зон в минералах соляных озер с сезонно-климатической сменой условий минералообразования. Разные скорости роста самосадочных гипса, галита с неравномерным захватом примесей; весенние периоды мутной талой воды порождают "грязные" полосы - зоны в кристаллах. На кристаллах с такой зональностью легко определять истинную скорость роста – она для гипса составляет и мм/год, для галита до 3-5 см/год, для легко растворимых карналлита и мирабилита до 25 см/год. Максимальная скорость роста установлена для гематита, образующегося на Везувии у мест выхода фумарольных струй – до 10 см/день. Скорость роста оксидов $Fe-Mn$ в конкрециях на дне океанов – до 0,05 мм/год. Скорость роста порфиробластов граната в метаморфитах по данным изотопного $Sm-Nd$ метода датирования менее 0,0001 мм/год.

Зональность, как и секториальность, легче изучать не в целых кристаллах, а в пластинах, вырезанных параллельно направлению роста какого-либо пояса граней. Методы изучения зональности: под биноклем и микроскопом, микрофотометрированием плоскопараллельных пластин, структурным травлением, автордиографией, рентгеновской томографией, рентгеновским или более жёстким облучением, декорированием точечных дефектов с помощью диффузии атомов Na, Ag, Au вглубь кристалла.

Наиболее чувствительный метод – рентгеновская дифракционная томография. Зональность по составу обычно определяют микрозондовым анализом вкрест зон роста. Наблюдения рисунков зональности кристаллов с известным положением в пространстве позволяет в ряде случаев реконструировать направление движения рудоносных растворов.

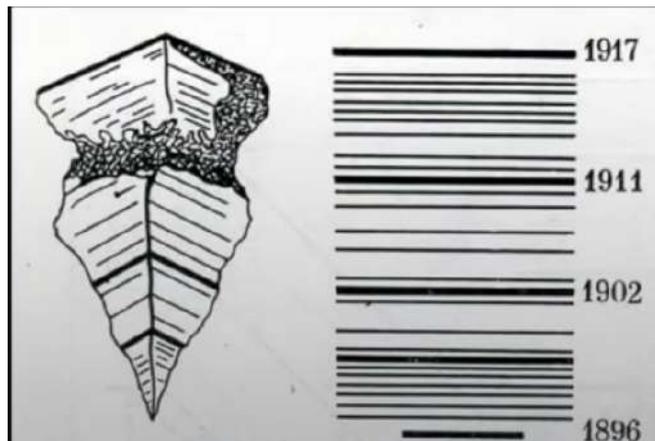


Рис. 6.9. Гипс с зонально распределенными включениям грязевых частиц. Справа интервалы и даты (годы) нарастания слоев, в которых зафиксирована сезонная ритмичность. Сакское озеро, Крым

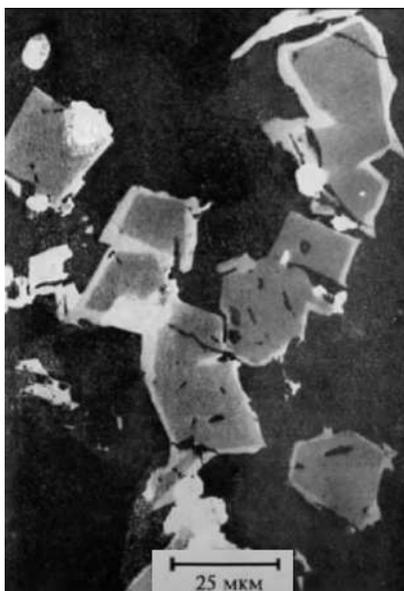


Рис. 6.10. Резко зональные лунные хромшпинелиды – ядра алюмохромит, каймы хромальвошпинель



Рис. 6.11. Плавно зональный лунный титанистый хромит. 0.1 мм

6.3. Эволюция форм кристаллов минералов

В меняющихся условиях форма кристаллов обычно эволюционирует. Главный фактор – изменение химизма среды, степень пересыщения, присутствие поверхностно-активных веществ. В системе *флюорит-галит-вода* при уменьшении пересыщения октаэдры флюорита сменяются кубами; в системе *флюорит-LiCl-вода* при уменьшении пересыщения кубы флюорита сменяются его октаэдрами. В природных зональных кристаллах флюорита в большинстве случаев наблюдается смена октаэдров кубами, что согласуется с результатами по синтетической системе с *NaCl*. В целом, единой

универсальной эволюции морфологии кристаллов как функции температуры, давления, пересыщения не существует; т. к. прежде всего необходим учёт химизма среды.

Важна в ряде случаев и форма кристалла-затравки, особенно если ее размер достаточно велик. Габитус и комбинация форм кристалла на данном этапе роста в значительной степени определяются габитусом и комбинацией форм, которые кристалл получил в ходе своего предшествующего развития. Чем крупнее уже выросший кристалл, тем труднее он приспосабливается к новым изменившимся условиям роста. Многие наблюдаемые формы кристаллов минералов есть результат перехода от одной огранки к другой при изменении условий роста.

Тем не менее, в природных условиях существуют некие более или менее общие тренды изменения габитусных форм кристаллов определенных минералов в различных их месторождениях. Для апатита характерен тренд от игольчатых кристаллов в высокотемпературных габбро, к длиннопризматическим в кварцевых диоритах, призматическим в гранитах и скарнах, уплощенным по оси c до пластинчатых в кварцевых жилах. Для кальцита характерен тренд от пластинчатых (папиршпат) относительно высокотемпературных к ромбоэдрическим, далее к призматическим и скаленоэдрическим. Для флюорита обычна эволюция форм от октаэдра к кубу, далее к ромбододекаэдру более редким формам. Для барита ранее других развивается комбинация пинакоида и призмы. Но для многих минералов (диаспор, фенацит, турмалин, виллемит, алмаз) характерен тренд от примерно изометричных форм кристаллов к уплощенным или вытянутым и далее к длиннопризматическим и палочковидным, по существу, близким к скелетным. Причина заключается в понижении температуры кристаллизации, роста степени пересыщения, а главное – в диффузном голодании.

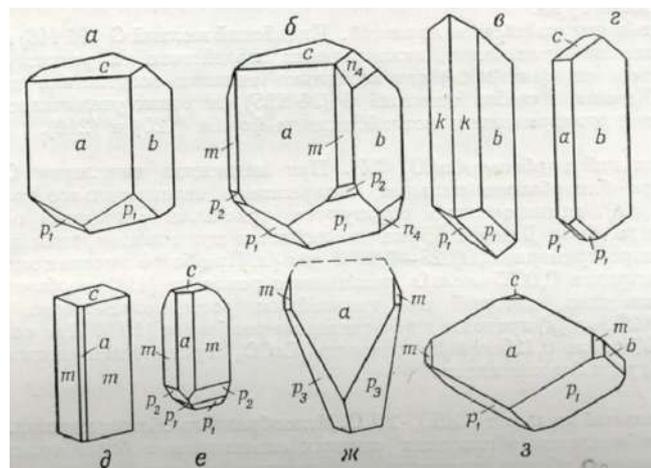


Рис. 6.12. Изменение форм кристаллов берилла в растворах различного состава

Лекция 7. Специфические формы кристаллов – трубчатые, двойники

7.1. Трубчатые кристаллы

Особый интерес представляет рост кристаллов хризотил-асбеста $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$. Рост, как и обычно, происходит слоями. Однако, слоистая структура хризотила, состоящая из 1 пакета талька $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ и трёх пакетов брусита $Mg_3(OH)_6$ – структура несоразмерная и по этой причине нарастающий правильный по толщине слой кристалла не плоский, а изогнутый, загибающийся. В результате получаются правильные трубчатые кристаллы из вложенных одна в другую трубок – спирально закрученных в трубки слоёв, внутренний $D = 130 \text{ \AA}$, внешний $D = 260 \text{ \AA}$. Толщина трубок хризотил-асбеста по всей их длине до 200 мм постоянная, боковые стенки идеально гладкие.

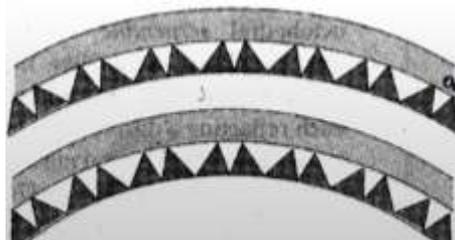


Рис. 7.1. Структура серпентинитов (хризотил)

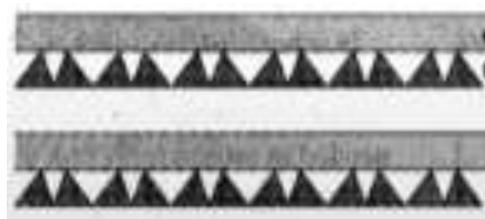


Рис. 7.2. Структура серпентинитов (лизардит)

Устройство кристаллов хризотил-асбеста показано на рисунке 7.3. Трубочки кристаллов получается в результате того, как несоразмерно наматываются слои.

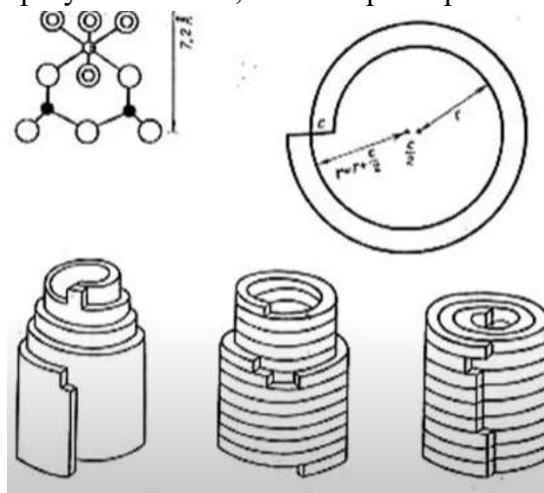


Рис. 7.3. Способ образования нитей хризотил-асбеста по Ягодзинскому-Кунцу

Несоразмерные структуры встречаются не только у силикатов, но и у некоторых сульфидов, например, у цилиндрита. Соответственно, трубчатые формы роста кристаллов цилиндрита напоминают хризотил-асбест.

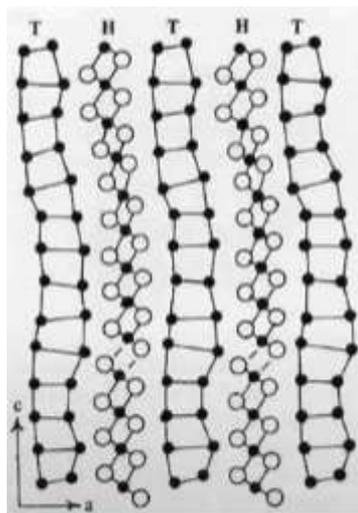


Рис. 7.4. Несоразмерная структура цилиндрита $Pb_3Sb_2FeS_{14}$



Рис. 7.5. Кристаллы цилиндрита (Oruro, Боливия)

7.2. Кристаллы - двойники роста

Двойники – закономерные срастания двух или более кристаллов одного вещества по определённым законам симметрии. *Двойники I рода* (двойники отражения) – один индивид может быть выведен из другого путём отражения в двойниковой плоскости; двойниковая плоскость параллельна определенной кристаллографической сетке обоих кристаллов. *Двойники II рода* (двойники вращения) – один индивид может быть выведен из другого поворотом на 180° вокруг двойниковой оси; двойниковая ось параллельна определённому ряду узлов решётки обоих кристаллов. По облику – двойники срастания и двойники прорастания. По числу двойникующихся индивидов выделяют двойники, тройники, четверники, шестерники, восьмерники и полисинтетические двойники. Двойниковая граница самая низкоэнергетичная в сравнении с другими, произвольными границами между индивидами. Двойники кристаллов могут образовываться в процессе роста, при фазовых превращениях, при механическом воздействии извне, в том числе под действием электрических разрядов.

Три наиболее важных фактора - предпосылки двойникования:

- 1) *Фактор структуры* – в данной кристаллической постройке найдётся одна или несколько кристаллографических плоскостей как правило с простыми индексами, которые могут с минимальными искажениями геометрии прилегающих к ней координационных полиэдров служить плоскостью двойникования (пограничным слоем, двойниковым швом). Термины «пограничный слой» или «двойниковый шов» предпочтительнее, чем «плоскость двойникования», так как двойникование может осуществляться как с помощью плоскости, так и с помощью осей и центра инверсии.
- 2) *Химический фактор* – наличие в химической системе, в которой растёт данный кристалл, химических элементов, подходящих по своим кристаллохимическим

параметрам (заряд, радиус, поляризуемость) для специфических позиций вблизи и на плоскости пограничного слоя. Иногда эту роль играют химические элементы, входящие в структуру монокристалла, чаще – элементы-примеси. Роль примесных химических элементов в формировании пограничного слоя может быть решающей.

- 3) *Фактор физико-химических параметров роста кристалла.* Ростовые двойники обычно возникают при кинетическом режиме кристаллизации. Выявлена связь между ярко выраженной секториальностью и сильным ростовым двойникованием.

Двойники роста называются первичными двойниками. Двойниковые пластинки у них обычно правильной формы, толстые, следуют через весь кристалл в отличие от двойников полиморфных превращений и двойников деформации.

На рисунке 7.6. видны одновременно выросшие монокристаллы и кристаллы-двойники. Размер отличается иногда в десятки раз. Скорость роста двойников нередко на порядок выше, чем у монокристаллов.



Рис. 7.6. «Гиганты» - двойники и «карлики» - монокристаллы

Типичными двойниками прорастания является алмаз (рис. 7.7).

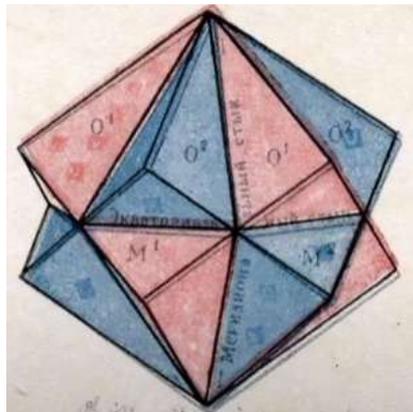


Рис. 7.7. Алмаз – двойник прорастания (Ферсман, 1955)

Сравним размеры кристаллов-двойников и монокристаллов (рис. 7.8). Наблюдается колоссальная разница в объеме.



Рис. 7.8. Кальцит, двойники срастания и монокристаллы

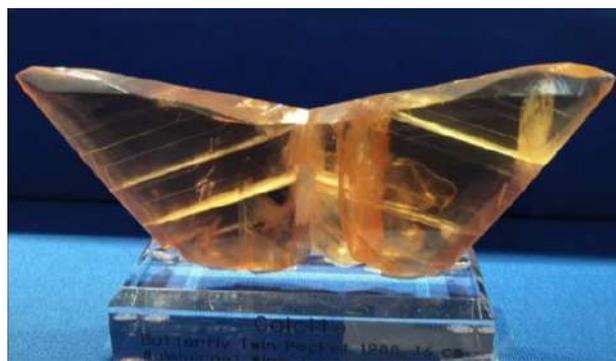


Рис. 7.9. Двойник срастания типа «бабочка»

Двойникование в кварце.

Хотя в шлифах двойники в кварце из кварц-содержащих пород не видны, тем не менее в кристаллах кварца двойникование весьма обычно и хорошо наблюдается. Двойникование происходит по нескольким законам; ниже перечислены наиболее обычные из них.

- 1) Двойниковая ось z , двойниковая плоскость; дофинеийский закон.
- 2) Двойниковая плоскость; бразильский закон.
- 3) Двойниковая плоскость; японский закон.
- 4) Двойниковая плоскость; эстерельский закон.
- 5) Двойниковая плоскость; сардинский закон.
- 6) Двойниковая плоскость; брейтгауптский закон.
- 7) Комбинированный дофинеийско-бразильский закон.

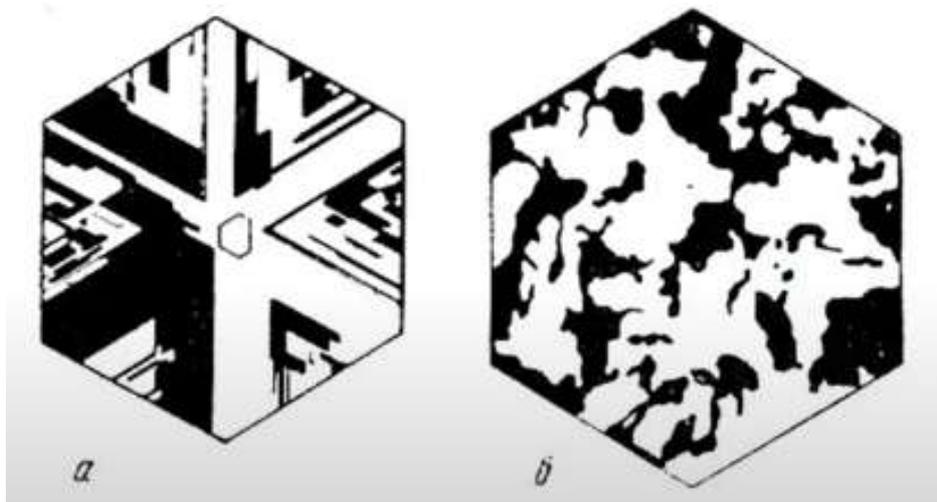


Рис. 7.10. Границы двойников, полученные травлением кварца на плоскости, а – по бразильскому закону; б – по дофинеийскому закону

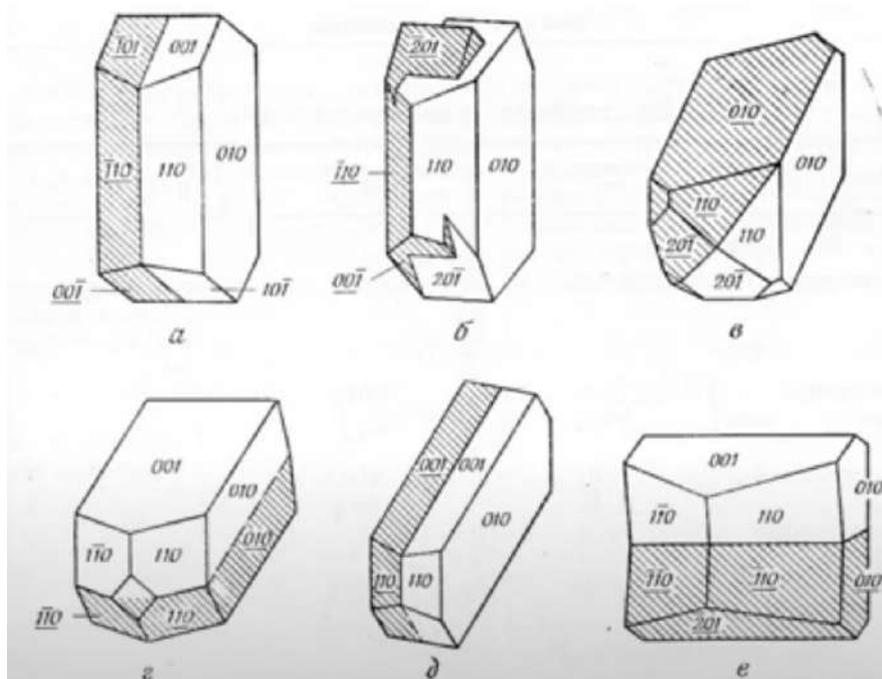


Рис. 7.11. Некоторые распространенные полевошпатовые двойники.

а – карлсбадский контактный двойник; б – карлсбадский двойник прорастания; в - в-бавенский двойник; г – манебахский двойник; д – альбитовый двойник; е – периклиновый двойник

7.3. Двойники полиморфных превращений

Механические двойники.

Двойники полиморфных превращений обычно развиты в виде веретенообразных сетчатых срастаний, часто пересекающихся.

Двойники деформации развиты в виде пластинок примерно одинаковой ширины, которые часто пересекаются, выклиниваются, часто сопровождаются изгибами, катаклизом и частичной перекристаллизацией (или рекристаллизацией). Пластинки деформации нередко проходят через несколько соседних зерен. Если в исходных кристаллах были посторонние включения, то они деформируются вместе с кристаллами-хозяевами.

подавляющее большинство ростовых двойников характеризуется наличием входящих углов на сложной поверхности сростка. Входящие углы – места наиболее благоприятные для роста кристаллов. По этой причине в друзах кристаллов двойники роста выделяются своими крупными размерами – таковы японские двойники кварца. По этой же причине двойники роста кварца и кальцита нередко имеют уплощенную форму. Существенный интерес представляют сложные циклические двойниковые срастания плагиоклаза - лабрадора - битовнита в форме манчжурского ореха ("ёж") из базальтов и лапиллиевых туфов высоко глинозёмистых базальтов Камчатки.

Переход *высокий кубический лейцит* → *низкий тетрагональный лейцит* $KAl[Si_2O_6]$. При этом превращении однородные кристаллы кубической фазы превращаются в кристаллы, состоящие из пластинчатых и сложной формы двойников полиморфных переходов.

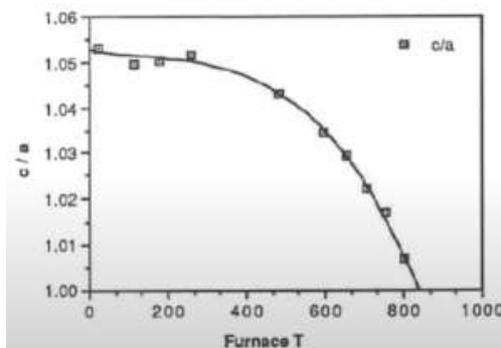


Рис. 7.12. Превращение кубического лейцита в тетрагональный лейцит
Кристалл превращается в систему сложных двойников.



Рис. 7.13. Агрегат двойников полиморфного перехода в крупном вкрапленнике лейцита. 4 мм. Николи х. Лейцит-Хиллс, Монтана, США

Переход *высокий кубический халькопирит* → *низкий тетрагональный халькопирит* $CuFeS_2$. При этом превращении однородные кристаллы кубической фазы превращаются в кристаллы, состоящие из пластинчатых и сложной формы двойников полиморфного перехода.

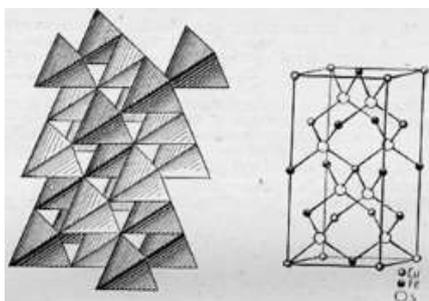
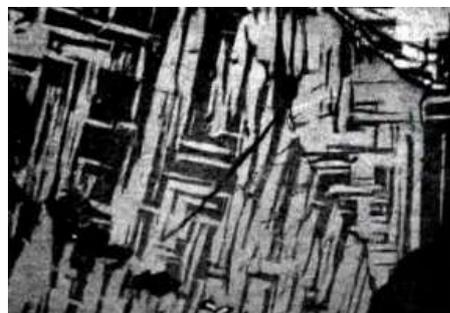


Рис. 7.14. Структура халькопирита



7.15. Фотография в отраженном свете.
Николи х

Переход *высокий кубический станнин* → *низкий тетрагональный станнин* Cu_2FeSnS_4 . При этом превращении однородные кристаллы кубической фазы превращаются в кристаллы, состоящие из пластинчатых и сложной формы двойников полиморфных переходов.

Переход *высокий кубический перовскит* → *низкий тетрагональный перовскит* $Ca[TiO_3]$. При этом превращении однородные кристаллы кубической фазы превращаются в кристаллы, состоящие из пластинчатых и сложной формы двойников полиморфных переходов.

Переход *высокий кубический гауссманиит* → *низкий тетрагональный гауссманиит* $MnMn_2O_4$. При этом превращении однородные кристаллы кубической фазы превращаются в кристаллы, состоящие из пластинчатых и сложной формы двойников полиморфного перехода.

Переход *высокий кубический* → *низкий тетрагональный умангит* Cu_3Se_2 . При этом превращении однородные кристаллы кубической фазы превращаются в кристаллы, состоящие из пластинчатых и сложной формы двойников полиморфного перехода.

Переход *изотропный (расплавленный) висмут* → *тригональный висмут*. При этом превращении возникают кристаллы, состоящие их пластинчатых и сложной формы двойников полиморфного перехода.

Переход *высокий кубический* → *низкий моноклинный гессит* Ag_2Te . При этом превращении однородные кристаллы кубической фазы превращаются в кристаллы, состоящие из пластинчатых и сложной формы двойников полиморфных переходов.

Переходы *моноклинный санидин* → *низкий триклинный микроклин* $K[AlSi_3O_8]$. При этих превращениях однородные кристаллы моноклинной фазы превращаются в кристаллы, состоящие их пластинчатых и сложной формы двойников полиморфного перехода.

Лекция 8. Специфические формы кристаллов – скелетные

8.1. Скелетные кристаллы

Кристаллы – скелеты, дендриты, пойкилиты.

Скелет – остов однородного реального кристалла, который вырос не плоскими гранями, а рёберными и вершинными формами. В одних случаях кристалл с самого начала растёт в виде скелета, в других - скелетный рост начинается после стадии нормального полно гранного роста. При зарастании промежутков между рёбрами и вершинами скелетного кристалла образуется обычный плоскогранный кристалл. Типичные скелетные формы характерны для продуктов кристаллизации из газовой фазы при вулканической деятельности, подземных пожарах, кристаллизации расплавов при сильном переохлаждении и/или пересыщении.

В описании скелетных кристаллов в первую очередь указывают направление преимущественного роста вершин или ребер, во вторую очередь – собственную форму в их огранке, в третью очередь – это двумерные или трёхмерные образования.

Вершинники и рёберники. При росте вершинного скелета от первичных ветвей могут отходить ветви второго, затем третьего... порядка; в результате образуется объёмная решётчатая постройка. Рёберные формы скелетных кристаллов - в том числе полые, воронкообразные кристаллы, футлярообразные.

В условиях пульсационного изменения скорости роста образуются скелетные кристаллы с ритмичными колебаниями размеров отдельных элементов индивида. Часто возникают скелеты, состоящие из сросшихся вершинами отдельных субиндивидов, причём расстояние между ними, иначе трансляция, зависит от длительности пульсации скорости роста (вершинники магнетита, снежинки). Многие вершинники и рёберники на концах имеют утолщения, свидетельствующие о постепенном замедлении скорости роста.

Конкретная форма скелетных кристаллов зависит от пересыщения раствора; при повышенных пересыщениях возникают рёберники, при больших – вершинники. При очень больших пересыщениях рост скелетных кристаллов идет иррациональными поверхностями, ветви скелетов часто клиновидные, кинжалообразные; в направлении - к вектору роста ветвей скелета плоские грани вообще отсутствуют. При снижении пересыщения появляется ступенчатая поверхность, образованная плоскими гранями с рациональными символами.

Преобразование плоскогранных кристаллов в скелетные. При возникновении высокого градиента пересыщения вдоль поверхности гран практически прекращается работа вициналей в средних частях граней, сильно активизируется работа вициналей вблизи ребер. В вязкой среде скелетные кристаллы появляются и при малых значениях пересыщения (переохлаждение $\sim 0,10$ С). В условиях направленного движения раствора средняя часть грани может долго на зарастать, в результате формируется кристалл в форме воронки, трубчатый или футлярообразный. Чем больше анизотропия скоростей

роста граней, встречающих поток и параллельных питающему потоку, тем более вытянут этот реберный скелет (воронка).

При направлении питающего потока под углом к удлинению кристалла образуется воронкообразный индивид с боковой щелью. Футляровидные коробчатые кристаллы возникают и в случае конвекции раствора вокруг кристалла, лежащего на твёрдом основании, при этом сначала образуется пластина, лежащая на дне; затем на её верхней грани возникает углубление и начинается преимущественный рост вверх вдоль направления поднимающихся конвекционных потоков. При снижении пересыщения происходит закрытие воронки и образуется пустотелый кристалл. Футляровидные и полые кристаллы растут и из газовой среды, т.е. скелетный рост происходит не только из вязких сред.

На форму скелетных кристаллов оказывает влияние и химический состав среды, т.е. процесс идет и при смешанном лимите роста преобладанием диффузионного лимита (диффузионного голодания). Скелетные кристаллы серы в осадочных толщах появляются из-за присутствия в растворах поверхностно-активных веществ (нефть и её производные). Аналогичным образом растут скелетные кристаллы кварца с включениями битумоидов, известные в Донбассе, Карпатах и т.д. Появление скелетных кристаллов серы, селена, сфалерита, галенита в возгонах обусловлено очень быстрым их ростом в условиях большого переохлаждения газовой фазы.

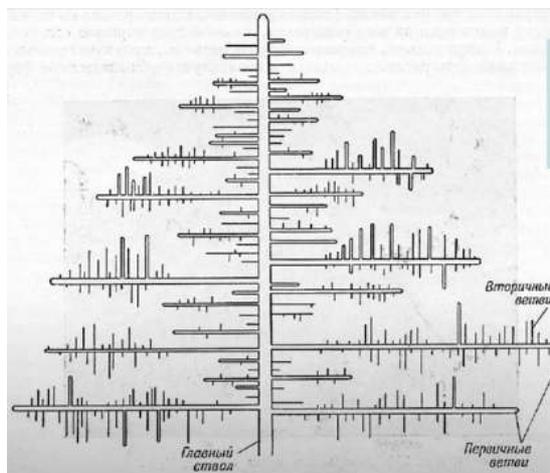


Рис. 8.1. Строение типичного скелетного кристалла-вершинника

Дендриты (древовидные, водорослеподобные) – ветвящиеся и расходящиеся в стороны кристаллические образования. Дендриты разберём позже, при изучении явлений расщепления кристаллов во время их роста.

Пойкилиты (по-гречески - испещренный камень) – кристаллы с массой включений других минералов, захваченных при их росте. Типичные пойкилиты - порфиробласты в метаморфических породах.

Кристаллы причудливой формы. В ряде случаев один кристалл заполняет связанную сеть переплетающихся прожилков и т.п. форм. Распространены уплощенные,

вплоть до листоватых, кристаллы пирита, выросшие на плоскостях отдельности кварц-серицитовых сланцев.

8.2. Примеры

Скелетные кристаллы льда – снежинки.

На этих кристаллах прекрасно читается история их роста, в основном обусловленная вариациями степени пересыщения и переохлаждения.

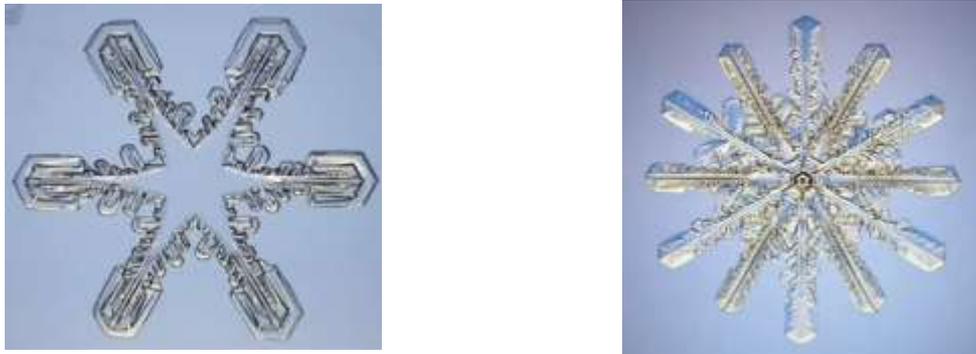


Рис. 8.2. Скелетные кристаллы льда

Скелетные кристаллы флюорита CaF_2 .

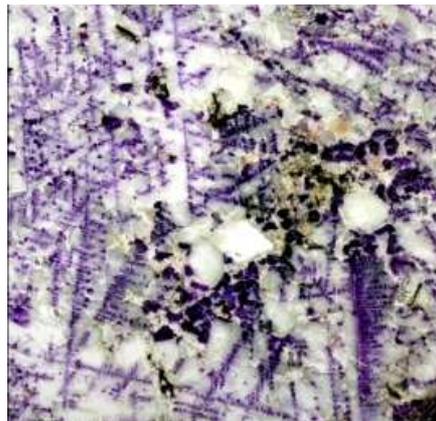


Рис. 8.3. Скелетные кристаллы флюорита в карбонатитах Алайского хребта

Скелетные кристаллы вюстита FeO .

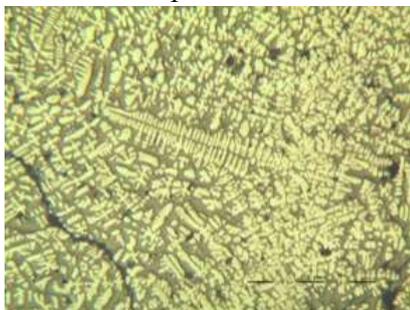


Рис. 8.4. Скелетные кристаллы вюстита
в шлаках древних металлургов,
Болгария

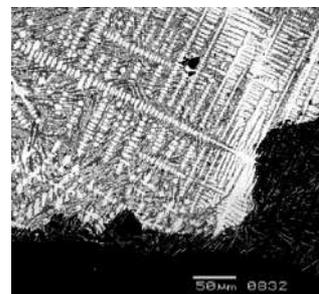


Рис. 8.5. Скелетные кристаллы вюстита в
современных металлургических шлаках

Скелетные кристаллы титаномагнетита.



Рис. 8.6. Коматииты зеленокаменного пояса, Абитиби, Канада. В проходящем свете при 1 николе.

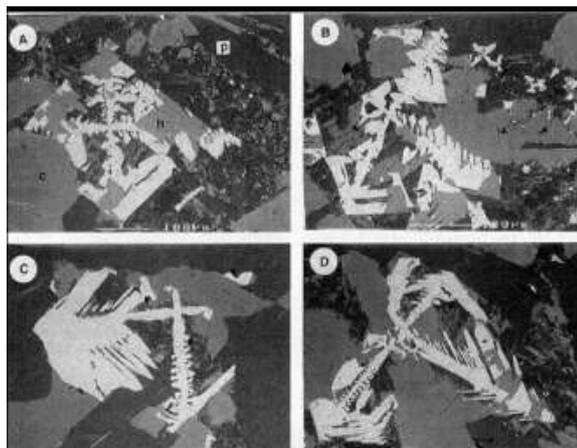


Рис. 8.7. Титаномагнетит в долерито-базальтах. Квебек, Канада.

Скелетные кристаллы самородного серебра.

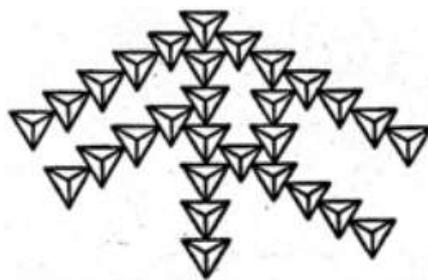
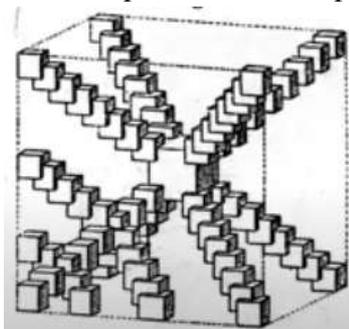


Рис. 8.8. Скелетные кристаллы самородного серебра.

Скелетные кристаллы галенита.

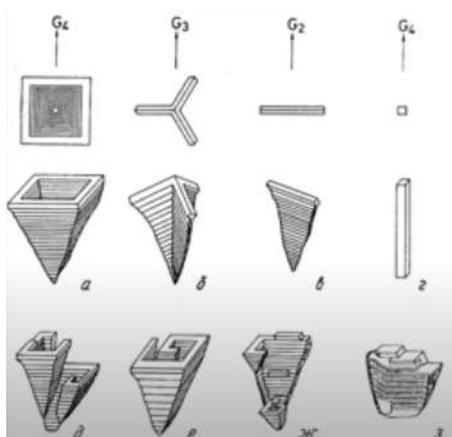


Рис. 8.9. Скелетные кристаллы галенита. Магадонское рудное поле, Родопы, Южная Болгария

Лекция 9. Специфические формы кристаллов – нитевидные (усы, вискеры)

9.1. Нитевидные кристаллы

Нитевидные кристаллы, усы, вискеры – кристаллы с d обычно < 25 микрон и с отношением длины к толщине более 1000. Прочность нитевидных кристаллов в $n \sim 100$ раз больше прочности соответствующих крупнокристаллических образований и приближается к теоретической, рассчитанной на основе сил межатомных взаимодействий. Нитевидные кристаллы обнаруживают ряд особенностей в фазовых переходах и химических превращениях, магнитных и оптических свойствах, реальной структуре поверхности кристаллов и в объёме кристаллов. Растут усы из пара, раствора, расплава, в гелях, в твёрдой фазе. Самый яркий пример природных усов - асбесты хризотилловые. Распространены в виде усов: самородные - медь, серебро, золото, висмут, сера; сульфиды - миллерит, галенит, киноварь, антимонит, висмутин, джемсонит, буланжерит, пирит, марказит; галоиды – галит, сильвин, нашатырь, карналлит, флюорит; оксиды – лёд, куприт, магнетит, гематит, гётит, халцедон, тридимит, рутил, касситерит, брусит – немалит; карбонаты - арагонит, кальцит, сидерит, родохрозит, малахит; бораты – людвигит; сульфаты - ангидрит, гипс-селенит, мелантерит, целестин, алунит, ярозит; силикаты - силлиманит, сфен, астрофиллит, палыгорскит (исключительно нитевидные кристаллы образующие не тканый материал – "горную кожу"), турмалин (до войлокоподобных масс, асбестовидных скоплений и "горной кожи"), топаз, разнообразные амфиболы обычные (тремолит-актинолит, куммингтонит, жедрит) и щелочные (родусит, высокожелезистые с Fe^{2+} – "соколиный глаз" и с Fe^{3+} - "тигровый глаз"), родонит, флогопит, хлориты, серпентин; цеолиты - эрионит (подобный шерсти)... Итак, нитевидная форма наблюдается независимо от состава минералов, их кристаллической структуры, фазового состояния минералообразующей среды. В большинстве месторождений совместно развиты кристаллы нитевидные, длиннопризматические и иной формы. Нитевидные кристаллы обычно поздние и низкотемпературные образования.

Механизмы роста нитевидных кристаллов.

1. *Рост кристаллов путем осаждения вещества около выхода винтовой дислокации.* Пересыщение, необходимое для роста в этом месте, меньше, чем пересыщение, необходимое для образования двумерных зародышей на боковых гранях кристалла. Реальность дислокационного механизма роста нитевидных кристаллов доказана различными способами и изящно демонстрируется опытами Матеи и Сорби. Исходя из предположения, что нитевидные кристаллы растут на выходах осевых винтовых дислокаций и основываясь на наблюдениях по спиральному росту чистого парафина, эти исследователи покрыли внутренность чашки Петри расплавленным парафином, затем налили в неё раствор галита, предоставив возможность растворителю испаряться вплоть до появления кристаллов. На поверхности основания выросших кристаллов галита отпечатались негативные формы спиралей роста кристаллов

парафина. Перевернув некоторые из выросших кристаллов галита основанием вверх, Матеи и Сорби наблюдали на них рост нитевидных кристаллов – усов, тогда как на неперевернутых усы не вырастали. Таким же способом были получены нитевидные кристаллы сильвина и других растворимых галоидов.

Дислокационный механизм роста доказан наблюдениями за особенностями их роста, которые укладываются в дислокационные механизмы модели роста – это рост в областях малых пересыщений, быстрый осевой рост с постоянным поперечным сечением, зависимость скорости роста от диаметра нитевидного кристалла. Дислокационный механизм роста доказан и прямым изучением реальной структуры выросших нитевидных кристаллов. Боковая поверхность кристаллов-усов имеет высокую степень совершенства, видимые ступени роста отсутствуют. Осевое закручивание решетки, вызванное действием осевой (винтовой) дислокации, достоверно доказано для нитевидных геликоидальных кристаллов миллерита, халцедона.

2. *Кристаллизация на пористом субстрате.* Известна исключительная приуроченность волокнистого галита и гипса-селенита к глинистым породам. Глинистые породы сложены в основном минералами группы каолинита и близкими к ним; обычная форма их кристаллов – плоские гексагоны микронного размера. Опыты Шмидта в начале XX века показали, что можно вырастить нитевидные кристаллы на пористой подложке; при этом, диаметр растущего кристалла определяется диаметром поры, а кристалл растёт как правило основанием. Это установлено периодическим окрашиванием раствора. Механизм роста, следующий: на поверхности возникает зародыш, размеры которого определяются размером поры, которую можно рассматривать как микроскопический кристаллизатор. Рост как правило происходит основанием. Необходимая механическая работа по выталкиванию кристалла из поры совершается за счет кристаллизационного давления. Нитевидный кристалл галита с сечением в микрон может развить при своем росте давление достаточное, чтобы выталкивать вес своего собственного кристалла длиной до 80 см. Кристаллизационное давление является функцией пересыщения. Так, для квасцов при степени пересыщения 1,4 давление $P=30-40 \text{ кг/см}^2$, что приближается к прочности бетона на разрыв.

Рассмотрим схему опытов по выращиванию нитевидных кристаллов.

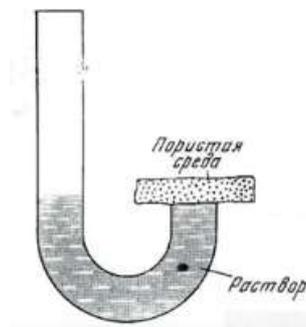


Рис. 9.1. Схема опытов по выращиванию нитевидных кристаллов на пористом основании

В колбу налит раствор, который испаряется и в пористой среде (на пористом основании) начинают расти нитевидные агрегаты (рис. 9.1).

Если кристаллизация усов происходит в объёме пород, то за счёт силы кристаллизационного давления породы зачастую растрескиваются. На рисунке 9.2. белые просечки – это гипс.



Рис. 9.2. Крепчайшие роговики, разорванные агрегатами нитевидных кристаллов ангидрита. Таймырский рудник, глубина 950 м. Норильское рудное поле

Одним из характерных признаков месторождения хризотил-асбеста – условие средних глубин. Это следует из механизма роста хризотил-асбеста. Месторождения такого типа не могут образовываться на больших глубинах, потому что кристаллизационное давление не такое большое. Аналогично, нитевидные кристаллы хризотил-асбеста не могут расти и при очень малых давлениях.



Рис. 9.3. Нитевидные кристаллы, хризотил-асбест

Кристаллографическая ориентировка усов совпадает с главными кристаллографическими направлениями данных минералов.

Итак, при одинаковой симметрии минералообразующей среды различные минералы, возникшие в результате разнообразных процессов, образуют одинаковые по форме выделения. Поэтому форма кристаллов не может быть характерным признаком ни в отношении состава минерала, ни в отношении фазового состояния минералообразующей среды.

3. *Нитевидные кристаллы возникают в процессе многократного расщепления при росте обычных кристаллов.*

4. Кроме того, нитевидные кристаллы возникают (почти мгновенно растут) при *механическом щепке кристаллов* (кварц, сфалерит).



Рис. 9.4. Нитевидные кристаллы кальцита, в том числе скрученные с гладкими боковыми поверхностями. Из пещер Болгарии.

Минеральные образования в карбонатных породах Русской платформы, порождённые четвертичным оледенением.

Известняки, доломитизированные известняки и доломиты московского и касимовского ярусов карбона в тех местах, где с них были удалены перекрывающие плотные глины юры или триаса и пески мела, - в прадолинах рек в центре Русской платформы и на её севере у Архангельска подверглись механическому воздействию ледников и были промыты чистыми, насыщенными кислородом ледниковыми водами и превращены в белокаменные. Именно из блоков таких пород была построена Москва белокаменная.

Белокаменные известняки и доломитизированные известняки – породы, которые в заметной степени перекристаллизованы и состоят из микронного размера кристаллов кальцита и реликтового доломита, слабо связанных между собой.

В промежутках кристаллов кальцита и доломита развиты скрученные нитевидные кристаллы кальцита и магнезиального кальцита, которые обусловили высокую механическую прочность пород.

Длина нитевидных кристаллов до 0.1 мм, толщина 0.00004 – 0.0002 мм, их поперечное сечение округлое, на боковых стенках плоских граней нет.

В отдельных участках нитевидные кальцит и магнезиальный кальцит скручены в небольшой степени, их агрегаты напоминают известное в литературе «горное молоко (сметану)».

Известно, что механическая прочность нитевидных кристаллов очень высока. Поэтому прочность белокаменных известняков высокая.

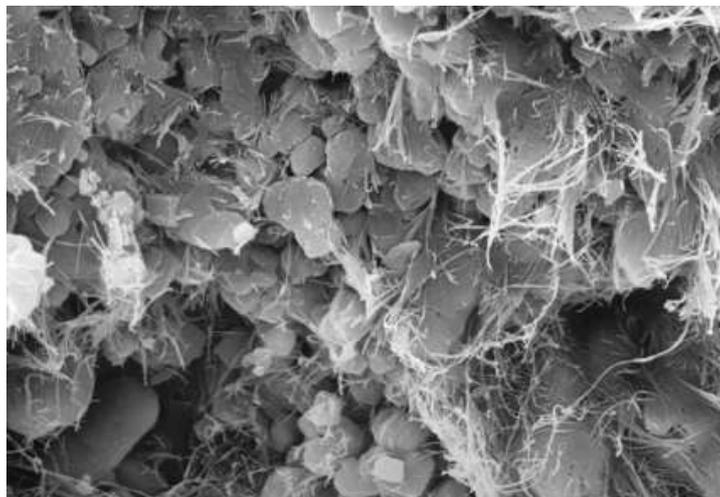


Рис. 9.5. Белокаменные известняки мячковского горизонта долины реки Москва.
Нитевидный кальцит. Фотография в отраженных электронах

9.2. Нитевидные кристаллы, возникающие при мощном механическом воздействии на кристаллы кварца и сульфидов

Одна из страшных болезней у горняков, работающих под землёй, особенно у тех, которые ведут подземное бурение, и у работников обогатительных фабрик, обслуживающих мощные дробильные машины – силикоз, особая болезнь лёгких, которая нередко приводит к развитию рака лёгких. Было понятно, что причина – попадание в лёгкие мельчайших частиц кварца, отсюда и название болезни, но конкретных данных об этих частицах не было. Проблему силикоза с научной, реально с минералогической точки зрения решил М.Н. Малеев. Он обнаружил, что мощном механическом воздействии на кристаллы кварца, аметиста, сфалерита от определённых кристаллографических направлений кристалла происходит отщепление – фактически почти мгновенный рост мельчайших с совершенной структурой (то есть безумно прочных) нитевидных кристаллов, часто скрученных. Очевидно, именно такие пылевидной размерности кристаллы при попадании в лёгкие как копыя протыкают альвеолы и около них могут развиваться всякие нехорошие новообразования. Таким образом, чтобы избежать силикоза, необходимо подбирать режимы подземного бурения и режимы дробления так, чтобы не возникали эти страшные кварцевые нитевидные кристаллы.

При мощном механическом воздействии происходит щепка кристаллов, при определенном соотношении удара, может отщепляться нитка. Фактически, мгновенно растут нитевидные кристаллы.

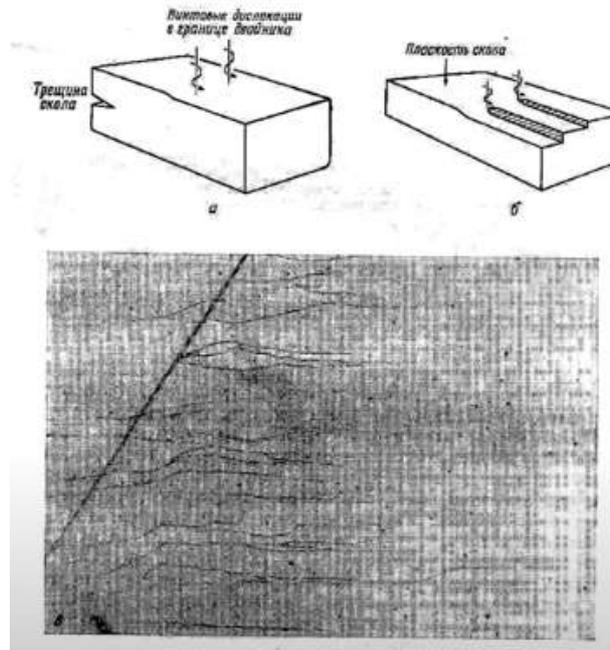


Рис. 9.6. Нитевидные кристаллы, возникшие при мощном механическом воздействии

Лекция 10. Специфические формы кристаллов – блокованные, мозаичные, расщепленные

10.1. Явления расщепления кристаллов

Расщепление – довольно обычная особенность роста кристаллов, преимущественно в кинетическом режиме.

При росте реальный кристалл может стать мозаичным во всём объёме или в отдельных своих частях. Соответственно, пластинки пирамид роста и отдельные части пирамид роста в таком случае состоят из фрагментов, несколько повернутых относительно друг друга.

Расщепление, в том числе скручивание, является, в сущности, разновидностью мозаичного роста. Отличительная особенность расщепления - увеличение по мере роста кристалла угла разориентации осей блоков. *Блоки* – это субиндивиды минерала.

Крайний случай расщепления - образование сферолитов-сферокристаллов. До тех пор, пока все субиндивиды можно охватить путем различных операций трансляции – это индивид, вплоть до полного сферокристалла. В противном случае индивид превращается в агрегат.

Ранее полагали, что основная причина расщепления – наличие препятствий на поверхности растущего кристалла или включений в кристаллах. Многочисленные наблюдения показали, что это не так. При встрече растущего кристалла с препятствием расщепления не происходит. Кристалл обычно «обходит» препятствие

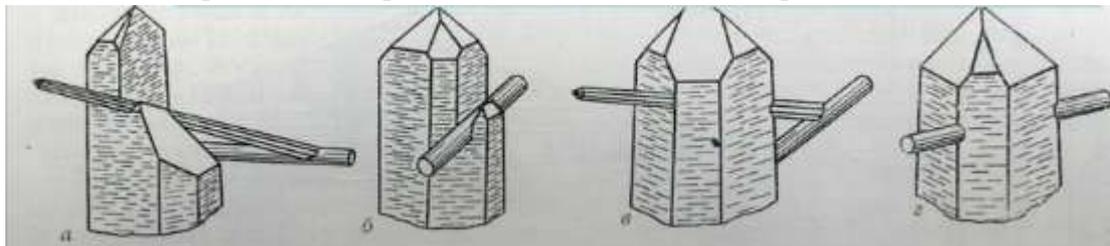


Рис. 10.1. Различные соотношения кристаллов кварца с препятствиями

Процесс расщепления возможен только при достижении некоторого достаточно большого (критического) пересыщения расщепления, различного для разных минералов и для разных граней одного кристалла, а так же для разных веществ, отравляющих рост. Иногда ничтожные добавки примеси в среду кристаллизации снижают критическое пересыщение расщепления.

Напряжения, существующие между субиндивидом и матричным кристаллом, порождают новые акты рекристаллизации и зарождение новых блоков, что в конце концов может привести к интенсивному расщеплению с образованием сферолитов - сферокристаллов.

Оценка влияния степени пересыщения раствора на явления расщепления кристаллов во время их роста на примере синтетических кристаллов гипса: степень

пересыщения 1,5%, 2%, 3% - доля расщеплённых кристаллов соответственно 45%, 60%, 95%.



Рис. 10.2. Мозаичные-блокованные кристаллы флюорита

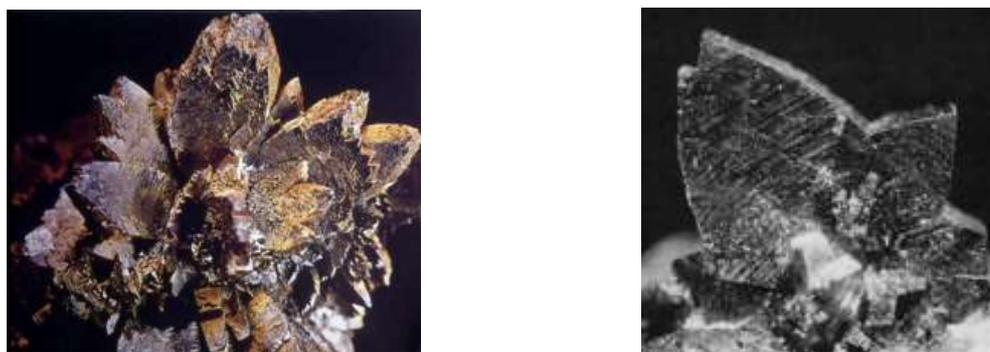


Рис. 10.3. Расщепленные кристаллы марказита с субиндивидами. Слева – Essen, германия; справа – Leopard mine, Канзас, США

Кристаллы, расщепленные в сильной степени.

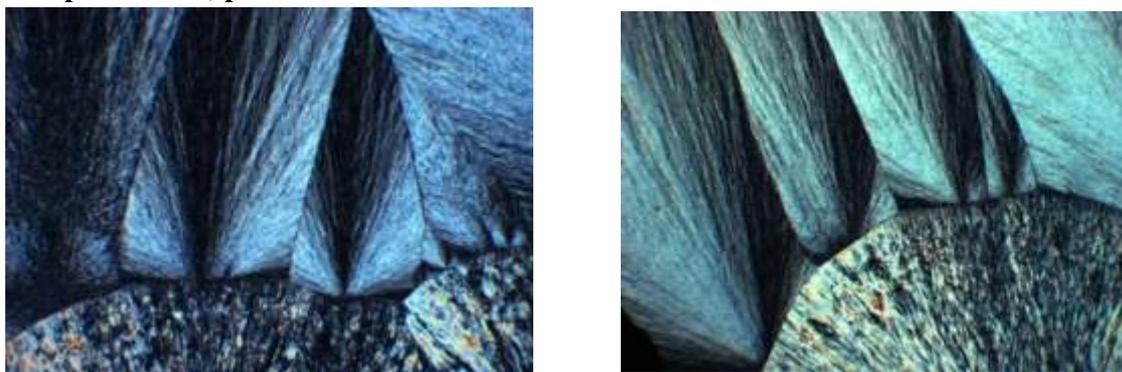


Рис. 10.4. Халцедон в агатах. Голутвино. Николи х.

Интенсивно расщепленные кристаллы – сферокристаллы объемные.



Рис. 10.5. Фенакит во флюоритовых метасоматах. Ермаковское, Забайкалье

Существует зависимость степени расщепления и характера поверхности сферы кристаллов. Там, где поверхность грубая – расщепление тоже грубое. Чем более тонкое расщепление, тем более идеальная поверхность кристалла.

Дендриты.

Дендриты (древopodobные, водорослеподобные) – ветвящиеся и расходящиеся в стороны кристаллические образования. Дендриты – это расщеплённые скелетные кристаллы.



Рис. 10.6. Сера возгонов вулкана Fossa di Vulcano, Италия

10.2. Схемы процессов расщепления

Рассмотрим схему процесса расщепления кристаллов вплоть до образования сферолита (рис. 10.7).

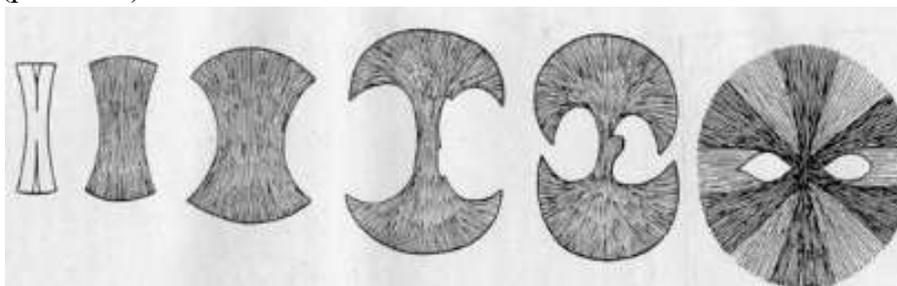


Рис. 10.7. Схема процесса расщепления кристаллов вплоть до образования сферолита

Геометрические схемы расщепления.

Попытку геометрического построения и анализа формы сферокристалла выполнил Бернауер (Bernauer, 1929). Исходные предпосылки такого построения:

1) кристалл АВ имеет форму иглы и растёт с постоянной скоростью ds/dt только в направлении своей длины, не увеличиваясь в поперечнике;

2) с некоторого момента концы нитевидного кристалла А и В начинают непрерывно расщепляться во все стороны на ветви, при этом скорость расщепления da/dt (увеличение угла α отклонения крайней ветви за единицу времени) – постоянна.

Через некоторое время кристалл примет форму, которая в сечении представляет двулистник.

При постоянной величине соотношения линейной скорости роста и угловой скорости расщепления ds/da форма двулистника зависит от этой величины: по мере её снижения, т.е. при очень большой скорости расщепления – тренд к образованию сферокристалла, при несколько меньших соотношениях скоростей роста и расщепления внутри сферолитовых образований возникают правильной формы сферические полости.

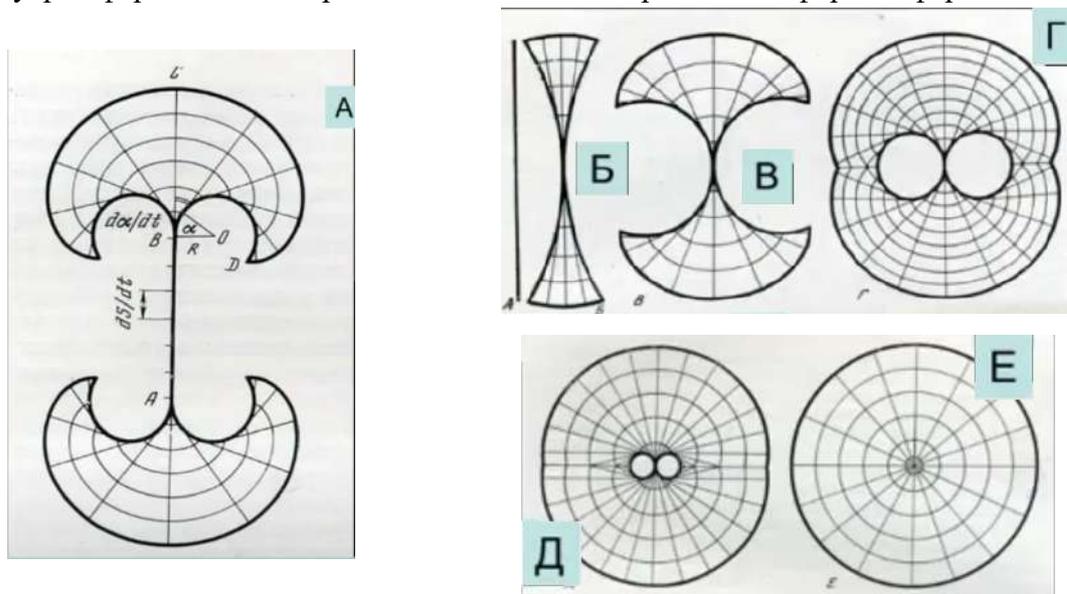


Рис. 10.8. Геометрическая модель расщеплённого кристалла, выросшего при постоянных соотношениях скоростей роста и расщепления

Геометрические модели расщепленных кристаллов, выросших при постоянных соотношениях скоростей роста и расщепления. А - нитевидный кристалл (нет расщепления), Б - скорость роста больше в 14 раз, В - в 4 раза, Г - в 2 раза, Д - при их равенстве, Е - при очень большой скорости расщепления.

Для переменных соотношений скорости роста и угловой скорости расщепления такую попытку выполнил А.В. Шубников (1957). Два варианта – с постепенным возрастанием величины ds/da или с её уменьшением.

1) При возрастании со временем скорости расщепления при постоянной или снижающейся скорости роста нитевидных кристаллов возникают особые сферокристаллы. Всё время происходит расщепление крайних ветвей, боковое разрастание двулистников и зарастание сферических полостей закручивающимися внутрь краями двулистников. Характерна форма полостей в сферолитовых образованиях – «улитки».

2) При снижении со временем скорости расщепления при постоянной или увеличивающейся скорости роста нитевидных кристаллов возникают иного типа сферокристаллы (рисунки), вплоть до прекращения расщепления крайних ветвей, приобретающих форму прямых линий. При дальнейшем росте из-за отсутствия расщепления волокон неделимый (сплошной, «литой») сферокристалл превращается в открытый - разделяется на разобшённые нити.

Результат процессов расщепления – возникновение сферокристаллов - сферолитов. сложенных предельно тонкими кристаллическими волокнами. Поверхность таких сферокристаллов - сферолитов идеально гладкая. Это так называемые «стеклянные головы» немецких рудокопов.

Явления расщепления кристаллов при их росте – результат совместного действия эффектов А.А. Штернберга - Ю.О. Пунина и П.А. Ребиндера. Профессор Петроградского (СПб) университета Юрий Олегович Пунин с коллегами доказал, что расщепление есть следствие деформаций в приповерхностных участках растущего кристалла, возникших за счёт несколько отличающегося состава пирамид роста разных граней или даже отдельных их участков из-за неравномерного вхождения примесей; это явление нередко называют эффектом грани при росте кристаллов (Чернов и др., 1980). В результате несколько различаются параметры элементарной ячейки пирамид, секторов, зон роста и отдельных их участков, т.е. возникает их гетерометрия и обусловленные ею внутренние напряжения в кристалле и автодеформации. Автодеформации вызывают поверхностную рекристаллизацию, частично снимающую напряжения, и несколько разворачивающую микроблок относительно основного кристалла. Этот микроблок со своей системой дислокаций и центрами роста способен к самостоятельному развитию, что и приводит к формированию субиндивидов – отщеплений.

Процесс расщепления возможен только при достижении некоторого достаточно большого (критического) пересыщения расщепления, различного для разных минералов и для разных граней одного кристалла, а так же для разных веществ, отравляющих рост. Иногда ничтожные добавки примеси в среду кристаллизации снижают критическое пересыщение расщепления. Напряжения, существующие между субиндивидом и матричным кристаллом, порождают новые акты рекристаллизации и т. д.

Безусловно, у кристаллов минералов с широкими изоморфными замещениями эффекты расщепления проявлены в большей степени, чем у минералов постоянного состава: сравни кальцит и доломит. Хотя важнейшее значение имеет прочность связей в кристаллической решётке минералов: сравни кварц и халцедон.

Важнейшую роль в процессах блокирования-расщепления-скручивания может иметь эффект академика П.А. Ребиндера – резкое, в несколько раз, иногда на порядки снижение прочности поверхностного слоя кристалла, покрытого тончайшей плёнкой маточной среды кристаллизации, прежде всего с примесью поверхностно-активных веществ (нафтидов, лёгких и средних битумоидов (Ребиндер, 1928-1972). П.А. Ребиндер (и др., 1972) «Поверхностные явления в твёрдых телах особенно ярко и своеобразно проявляются в процессах их деформации и разрушения в поверхностно-активных средах. Сюда относятся разнообразные эффекты облегчения пластического течения и понижения прочности вследствие обратимого физико-химического влияния среды, состоящего в понижении удельной свободной поверхностной энергии твёрдого тела, т.е. работы образования его новых поверхностей *in statu nascendi* (в момент возникновения) в процессах деформации и разрушения. Отличительная особенность этих явлений заключается в том, что они наблюдаются только при совместном действии среды и определённого напряжённого состояния».

В большинстве случаев именно эффект Ребиндера и даёт возможность реализации эффекта Пунина. Яркий пример – расщепление и скручивание кварца в альпийских жилах Приполярного Урала. В расположенных по соседству жилах в одних нет и запаха битумоидов и нет скрученного кварца или раух-кварца. В других флюид содержал ничтожные количества битумоидов (запах нефти) - именно в этих жилах широко развиты скрученные горный хрусталь или раух-кварц.

Лекция 11. Специфические формы кристаллов – скрученные

11.1. Явления расщепления кристаллов

Явления расщепления кристаллов при их росте – результат совместного действия эффектов А.А. Штернберга - Ю.О. Пунина и П.А. Ребиндера. Профессор Петроградского (СПб) университета Юрий Олегович Пунин с коллегами доказал, что расщепление есть следствие деформаций в приповерхностных участках растущего кристалла, возникших за счёт неравномерного вхождения примесей. В результате несколько различаются параметры элементарной ячейки пирамид, секторов, зон роста и отдельных их участков, т.е. возникает гетерометрия и обусловленные ею внутренние напряжения в кристалле. Их снимают *автодеформации*. Автодеформации вызывают поверхностную рекристаллизацию, частично снимающую напряжения, и несколько разворачивающую микроблок относительно основного кристалла. Этот микроблок со своей системой дислокаций и центрами роста способен к самостоятельному развитию, что и приводит к формированию субиндивидов - отщеплений. Процесс расщепления возможен только при достижении некоторого достаточно большого (критического) пересыщения расщепления, различного для разных минералов и для разных граней одного кристалла, а так же для разных веществ, отравляющих рост. Иногда ничтожные добавки примеси в среду кристаллизации снижают критическое пересыщение расщепления. Напряжения, существующие между субиндивидом и матричным кристаллом, порождают новые акты рекристаллизации и зарождение новых блоков, что в конце концов может привести к образованию сферолитов – сферокристаллов.

Оценка влияния степени пересыщения раствора (флюида) на явления расщепления кристаллов во время их роста на примере синтетических кристаллов гипса: степень пересыщения 1,5%, 2%, 3% - доля расщеплённых кристаллов соответственно 45%, 60%, 95%.

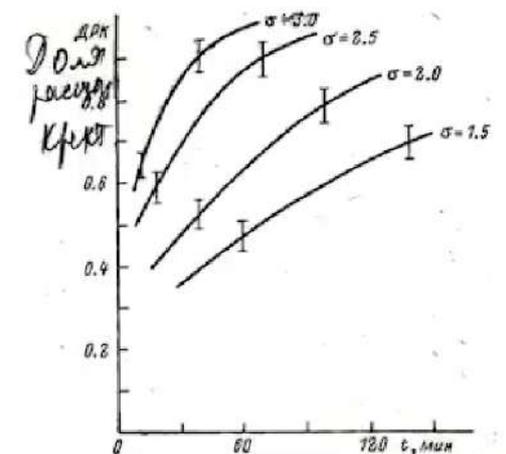


Рис. 11.1. Зависимость доли расщеплённых кристаллов гипса от степени пересыщения раствора (от 1,5% до 3,0%) и длительности кристаллизации (Руссо, 1981)

На рисунке 11.2 показан классический скрученный и блокованный кристалл флюорита.



Рис. 11.2. Скрученный и блокованный флюорит Tule mine Coahuila, Мексика

Важнейшую роль в процессах блокования – расщепления может иметь эффект академика П.А. Ребиндера – резкое, в несколько раз, иногда на порядки снижение прочности поверхностного слоя кристалла, покрытого тончайшей плёнкой маточной среды кристаллизации, прежде всего с примесью поверхностно-активных веществ (нафтидов, лёгких и средних битумоидов) (Ребиндер, 1928-1972).

«Поверхностные явления в твёрдых телах особенно ярко и своеобразно проявляются в процессах их деформации и разрушения в поверхностно-активных средах. Сюда относятся разнообразные эффекты облегчения пластического течения и понижения прочности вследствие обратимого физико-химического влияния среды, состоящего в понижении удельной свободной поверхностной энергии твёрдого тела, т.е. работы образования его новых поверхностей *in statu nascendi* (в момент возникновения) в процессах деформации и разрушения. Отличительная особенность этих явлений заключается в том, что они наблюдаются только при совместном действии среды и определённого напряжённого состояния».

В большинстве случаев именно эффект Ребиндера и даёт возможность реализации эффекта Пунина.

Яркий пример – расщепление-скручивание кварца в альпийских жилах Приполярного Урала. В расположенных по соседству хрусталеносных жилах в одних нет и запаха битумоидов и нет скрученного кварца или раух-кварца; в других флюид содержал ничтожные количества битумоидов (запах нефти) – именно в этих жилах широко развиты скрученные горный хрусталь или раух-кварц. Эффекты скручивания кристаллов – следствие суммарной автодеформации из-за межсекториальной гетерометрии, появляющейся при неравномерном захвате примесей разными гранями, а также эффект Ребиндера.

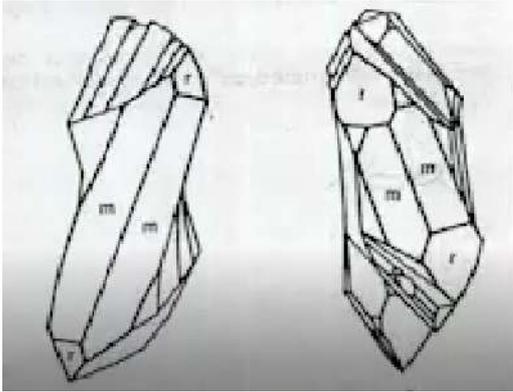


Рис. 11.3. Скрученный кварц



Рис. 11.4. Дымчатый кварц. 83 мм.
Пуйва, Приполярный Урал

11.2. Примеры скручивания кристаллов



Рис. 11.5. Эпидот из альпийских жил, 80 мм. Кнарпенwand

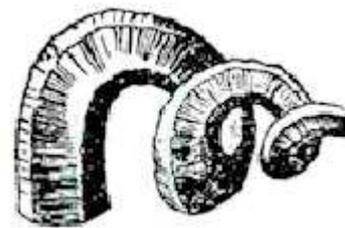


Рис. 11.6. Хлорит



Рис. 11.7. Пляшущий кальцит, 52 мм.
Пршибрам, Чехия



Рис. 11.8. Канницарит. 100 микрон.
Возгоны вулкана Кудрявый

На рисунке 11.9 показан бериллиевый гигант Евразии.

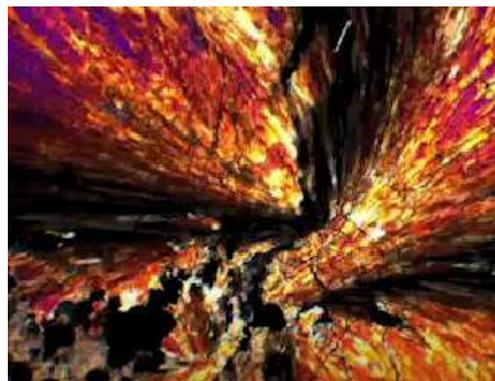
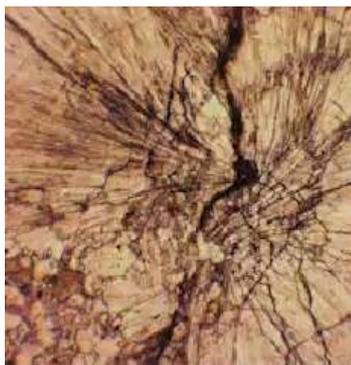


Рис. 11.9. Скрученный фенакит $Be_2[SiO_4]$, Ермаковское, Западное Забайкалье. Справа – скрещенные николи, слева – при 1 николе.

На рисунке 11.10 показаны невероятные нити (скрученные, агрегаты и др.), локоны и бухты сульфосоли свинца, сурьмы с примесью железа (Джемсонит). Время от времени скрученные кристаллы с разными зарядами и начинают наматываться друг на друга – так возникают бухты.



Рис. 11.10. Джемсонит во флюорите. Китай

На рисунках 11.11 и 11.12 показаны формы гипса – *локоны*.



Рис. 11.11. Локоны гипса. Пейсон, округ Хила, Аризона, США



Рис. 11.12. Гипс-антолит. 65·55. Пещера Хашим-Юк, Туркмения

Ни химический состав, ни структура не определяют форму кристаллов. Форму кристаллов определяют условия роста и кристаллизации.

На рисунке 11.14 показаны высокотемпературные образования нитевидного кремнезема.

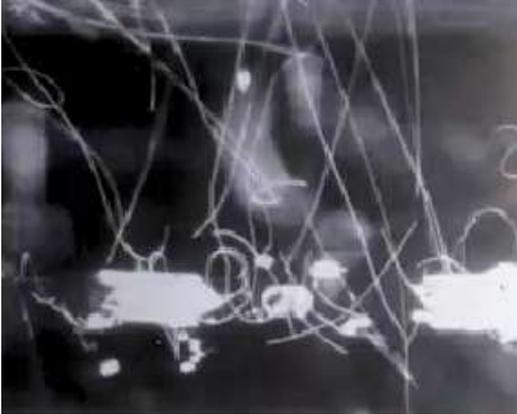


Рис. 11.13. Локоны-нити мангантанталита $MnTa_2O_6$ дымчатом кварце в гранитных пегматитах



Рис. 11.14. Крестобалит SiO_2 в газовых пустотах молодых вулканитов - в трахитах Эйфеля, Рейнский грабен, Германия



Рис. 11.15. Полибазит $(Ag, Cu)_{16}(Sb, As)_2S_{11}$ 0.5 мм. Alexander, Vrancea



Рис. 11.16. Эпсомит $Mg[SO_4] \cdot 7(H_2O)$. 45 мм. Lichtenberg, Германия



Рис. 11.17. Скрученный буланжерит во флюорите. Madoc, Canada



Рис. 11.18. Агрегаты – «бухты» локонов буланжерита с галенитом. Тетюхе (Дальнегорск)

На рисунке 11.19 показаны белокаменные известняки мячковского горизонта карбона в долине реки Москва. На рисунке видны великолепно скрученные нити кальцита-2 в пустотах между зёрнами кальцита-1 с тонкой плёнкой гидрослюд. Изредка на нитях мелкие ромбоэдри кальцита-3.

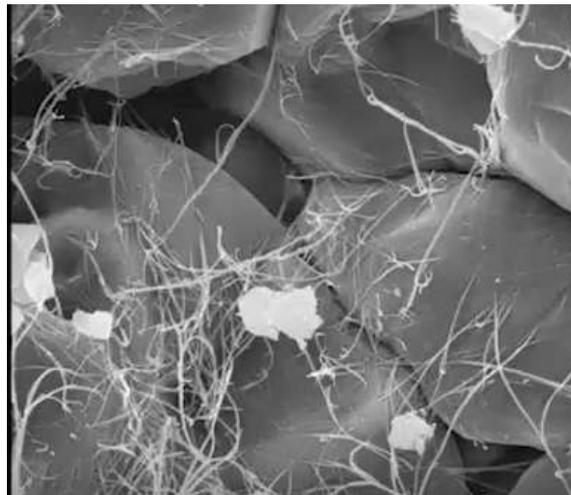


Рис. 11.19. Белокаменные известняки мячковского горизонта карбона в долине реки Москва. Фотография в отраженных электронах.

Кристаллы кварца редко расщеплены и скручены, а халцедон напротив никогда не образует правильных кристаллов, а постоянно расщеплён и скручен.

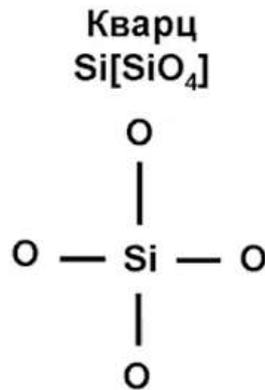


Рис. 11.20. Мир яشم и кварцитов

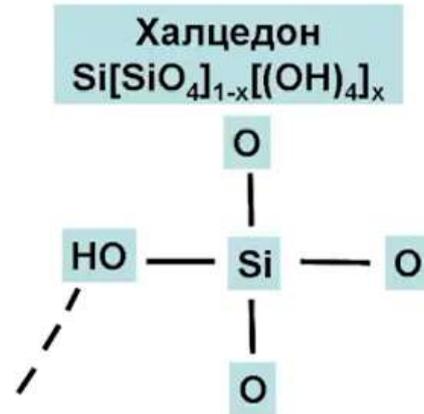


Рис. 11.21. Мир агатов

В структуре халцедона один кислород замещен на гидроксогруппу OH . В силу этого структура разрыхляется и появляется свободная водородная связь. В результате чередования двух таких микроблоков, халцедон не может образовать правильные кристаллы.

Эффект скручивания ярко проявлен в агрегатах халцедона. В шлифах при скрещенных николях, - по длине нитевидных кристаллов многократно изменяется двупреломление халцедона.



Рис. 11.22. Агаты. Голутвино, южное Подмосковье. В проходящем свете, при скрещенных николях

Лекция 13. Метакристаллы, порфиробласты. Часть I.

13.1. Рост в стеснённых условиях

Как правило, это рост в твёрдых телах, т.е., по существу, рост путем замещения, метасоматический рост. При этом возникают метакристаллы, порфиробласты (идиобласты), ксенобласты. Термин «metacrystal» ввёл Лейн (Lane, 1903) для обозначения сравнительно больших кристаллов ставролита, граната, хлоритоида, биотита в метаморфических породах.

Позднее В. Линдгрэн (Lindgren, 1933) при характеристике текстур и структур метасоматических пород указал, что в процессе замещения одни минералы растут с автоморфным (правильным) огранением, тогда как другие образуют выделения неправильной формы; возникшие при замещении правильной формы кристаллы были названы «*metacrysts*».

Синонимами этого понятия в англоязычной литературе являются «*idioblasts*», «*epseudophenocrysts*», «*metacrystals*». В немецкой литературе «*die Metakrystallen*», «*die Metakrysten*», «*die Porphyroblasten*». в нашей литературе обычно применяются термины метакристаллы и идиобласты, также порфиробласты. Бастин (Bastin, 1950) в работе «*Interpretation of the ore textures*» применил термин «*automorphic replacement*» для обозначения процессов, при которых замещающие минералы приобретают правильную форму, становятся «*идиоморфными*».

13.2. Метакристаллы

Метакристаллы – более или менее правильной формы кристаллы, которые выросли метасоматическим путем, т.е. путем замещения, что возможно только в твёрдых телах. Умение различать метакристаллы помогает установить реальную последовательность в горных породах и рудах. Это тем более важно, что форма хорошо образованных кристаллов часто ошибочно истолковывается как основной признак их раннего формирования. Метакристаллы стоит отличать от ксенобластов (ксеноморфных кристаллов) и идиобластов (идиоморфных кристаллов), которые развиваются в твёрдой среде за счет перекристаллизации мономинеральных агрегатов.

Признаки метакристаллов:

- 1) Макро - цепочечное расположение вдоль секущих трещин, в том числе скрытых.
- 2) Совместное нахождение однотипных правильной формы метакристаллов и «недоделанных» неправильной формы метакристаллов футлярообразной, скелетной и иной формы.
- 3) Нахождение в метакристаллах включений, реликтов окружающих минералов, особенно включений, обладающих одинаково ориентировкой с минералом, окружающим метакристалл. Особый интерес представляют случаи, когда в метакристаллах сохраняются продукты распада твёрдых растворов замещенных минералов. Эти тонкие структурные особенности - однозначный критерий метакристаллов.

На рисунках 13.1 и 13.2 показаны метакристаллы с массой реликтов вмещающей среды.

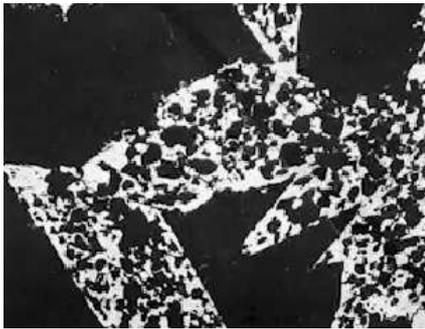


Рис. 13.1. Ситовидные кристаллы лёллингита $FeAs_2$, с массой включений серпентина и оливина. В отражённом свете

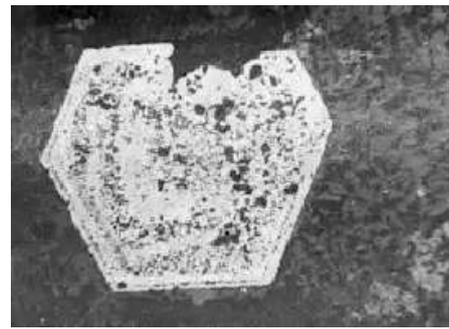


Рис. 13.2. Ситовидный кристалл кобальтина $CoAsS$ в гидросиликатных скарнах. 3 мм. Дашкесан, Азербайджан. В отражённом свете

Эти метакристаллы как масляные пятна – убрать их и ничего не изменится.

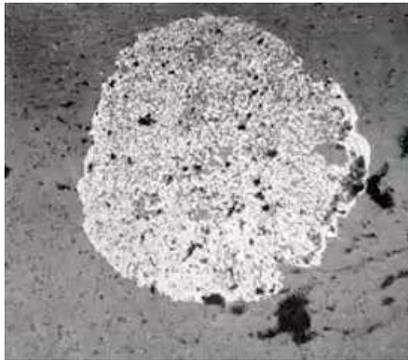


Рис. 13.3. Ситовидный метакристалл шеелита с массой реликтов сланца. х30. *Mpororo mine*, Уганда. В отражённом свете

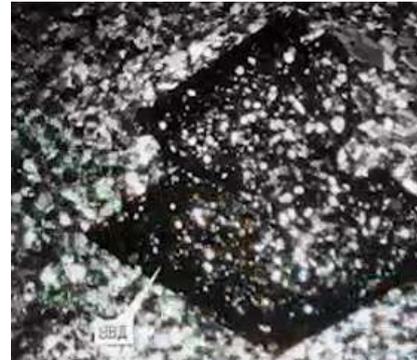


Рис. 13.4. Ситовидный кристалл эвдиалита в мурманитовых сиенитах. 2 мм. Ловозеры, Кольский п-ов. Шлиф. Николи х



Рис. 13.5. Ситовидные метакристаллы (идиобласты) кварца с массой реликтов галенита. В отражённом свете

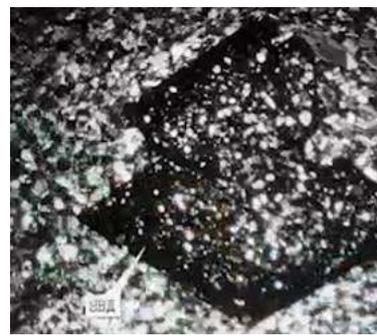


Рис. 13.6. Ситовидный кристалл анкерита (чёрный) с реликтами пирит: халькопирита. В отражённом свете

Границы метакристаллов кианита срезают агрегаты мусковита. В кианите реликтовые рутил (белый) и реже мусковит.

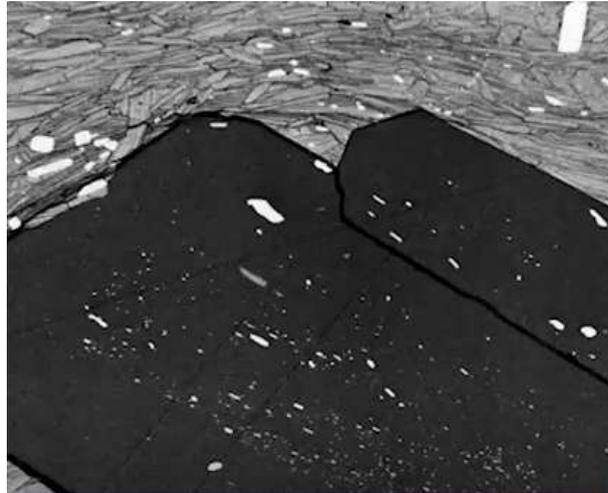


Рис. 13.7. Борисовские сопки, Южный Урал. В отраженном свете.

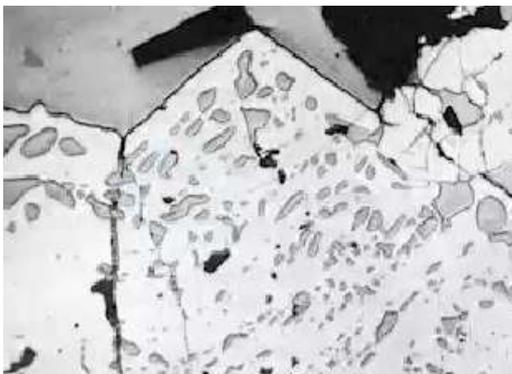


Рис. 13.8. Ситовидные кристаллы пирита с включениями галенита (светло-серый). В отражённом свете



Рис. 13.9. Ситовидный кристалл пирита с включениями магнетита (серый). В отражённом свете

Классические метакристаллы – одни грани – блестящие и идеальные, а другие грани – неидеальные, кривые.



Рис. 13.10. Метакристаллы амазонита и раух-кварца в топаз-альбит-микроклин-кварцевых метасоматитах (апогранитах). Спокойное, Забайкалье

Огранка одних метакристаллов амазонита правильная, других – нет. Они размещены в различных по составу участках метасоматитов. Границы одного метакристалла амазонита секут три различные зоне метасоматитов, одна из которых с ранним бледно окрашенным амазонитом. Другой метакристалл с правильной огранкой.



Рис. 13.11. Метакристалл оливина сечёт полосчатость оливин хромшпинелидных кумулатов. Сарановское, западный Урал

Образец (рис. 12.12) имеет слоистую полосатую матрицу, светлый материал – пирит, остальное – в большей мере карбонат. Таким образом, получаются исходные осадочные породы с наложенной бесконечной серией метакристаллов пирита.

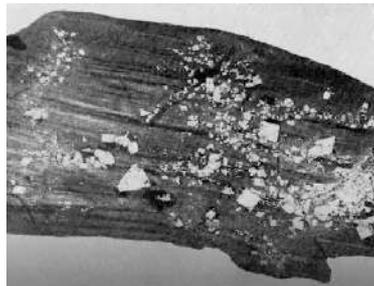


Рис 13.12. Метакристаллы пирита секут слоистость известняков. Воронцовское, Средний Урал

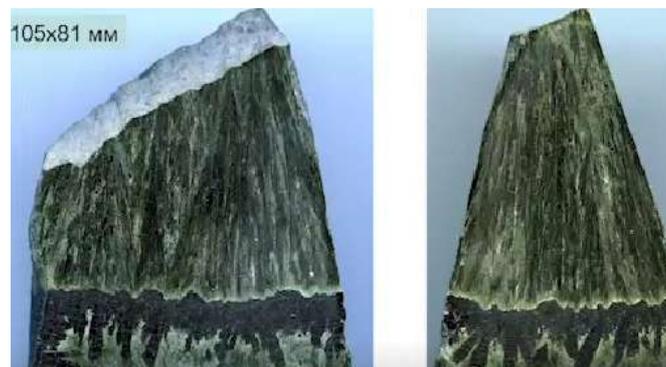


Рис 13.13. Метакристаллы ильвайта (чёрные) пересекают агрегаты расщеплённых кристаллов геденбергита. Скарны Тетюхе, Дальний Восток

Образец (рис. 12.14) имеет тонкую структуру распада калий-натриевого полевого шпата, матрица – темная калий-шпат. Метакристалл альбита в *K-Na* полевом шпате (вырос за счёт вещества ламелл распада альбита).



Рис 13.14. Футляровидный метакристалл. 2 мм. Николи х. Джида, Забайкалье

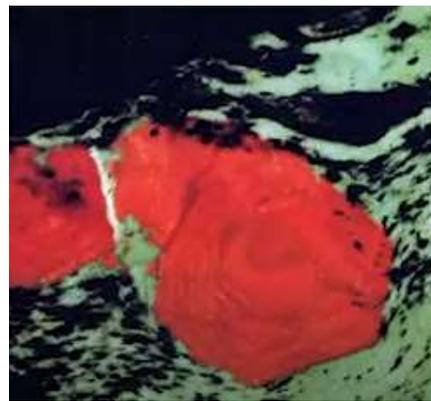
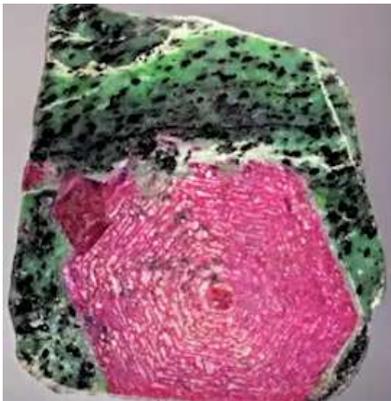


Рис. 13.15. Метакристаллы рубина в метабазитах. Зелёные холмы Африки – Лонгидо, Танзания, у горы Килиманджаро

Норильское рудное поле.

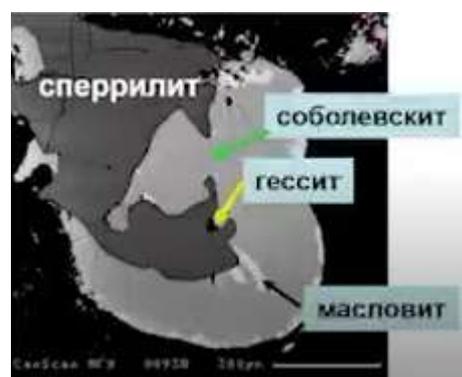


Рис. 13.16. Метакристаллы сперрилита – наиболее позднего из пневматолитовых PGM. Норильское рудное поле

Одни кристаллы сперрилита с правильной огранкой, другие – с частично правильной огранкой, третьи без огранки.

Границы метакристаллов сперрилита пересекли контуры всех окружающих минералов.

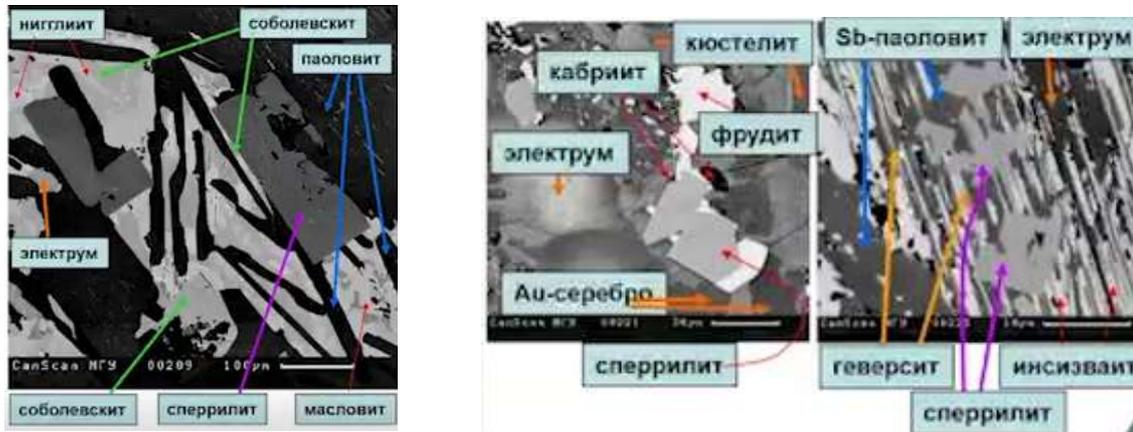


Рис. 13.17. Метакристаллы сперрилита – наиболее позднего из пневматолитовых PGM. Норильское рудное поле. Фотографии в отраженных электронах

Ещё один признак метакристаллов: их состав в некоторой степени зависит от состава окружающих минералов, которые они замещают. Состав сперрилита обычно точно отвечает $PtAs_2$. В тех случаях, когда небольшие по размерам метакристаллы сперрилита заместили минералы, богатые *Sb*.



Рис. 13.18. Метакристалл кварца с реликтовыми звёздочками сфалерита, сохранившимися при замещении халькопирита со структурами распада сфалерита

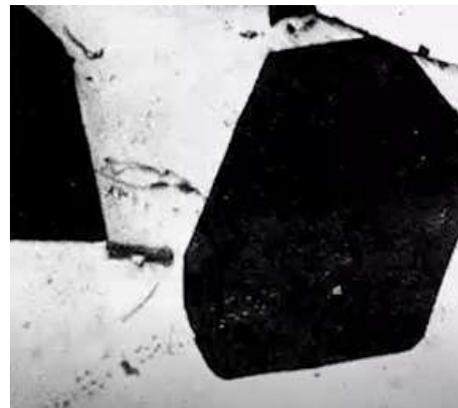
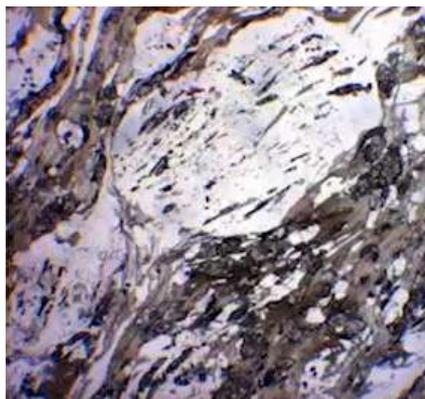


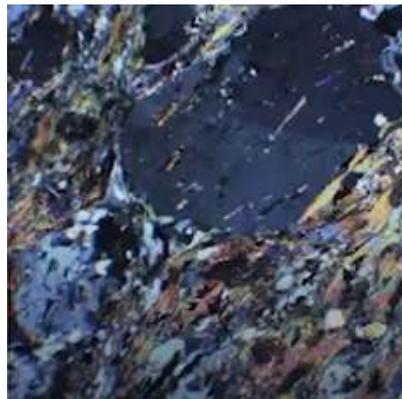
Рис. 13.19. Метакристалл кварца с реликтовыми включениями станнина сохранившимися при замещении халькопирита со структурами распада станнина

Порфиробласты.

Порфиробласты в отличие от метакристаллов редко имеют правильно оформленные грани, нередко развиваются, раздвигая окружающие минеральные агрегаты.



При 1 николе



Скращенные николи

Рис. 13.20. Порфиробласт кордиерита в кристаллических сланцах несколько раздвигает окружающие агрегаты

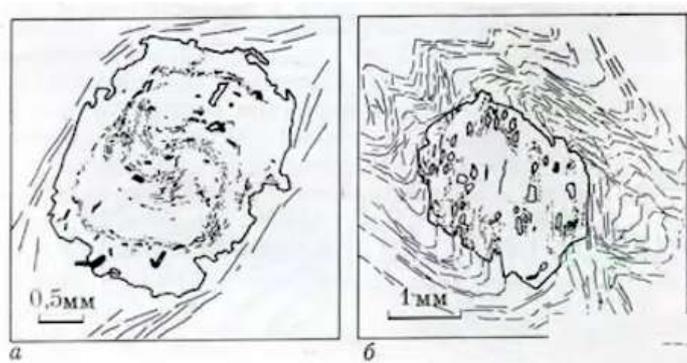


Рис. 13.21. Порфиробласты граната, выросшие при деформациях с вращением (а) и без вращения (б)

Лекция 14. Формирование состава кристаллов

14.1. Формирование состава кристаллов

Проблема при всей её важности для генезиса кристаллов разработана недостаточно. Возможность возникновения кристалла данного вещества определяется соотношениями между валовым составом среды и её температурой, т.е. диаграммой состояния. Не существует каких-либо принципиальных различий на атомно-молекулярном уровне между вхождением в кристалл частиц конституционных – собственных и частиц примесей. Неразличимость их очевидна в минералах переменного состава. Однако некоторая дискретность в составах минералов, т.е. кристаллических фаз, привела к тому, что компоненты с малыми содержаниями в данном кристалле именуется примесями. Существует аналогия между смесимостями веществ в жидком и в твёрдом состоянии. Так, можно говорить о растворимости (определенной концентрации) примеси в кристалле при данной температуре. При повышении температуры смесимость и в жидко и в твёрдом состоянии растёт.

Существенное отличие при охлаждении: переход от гомогенного распределения примеси в кристалле к гетерогенному (при снижении температуры от состояния насыщения) требует больших промежутков времени. Кристаллы при этом легко переходят в замороженное состояние. Причины проявлены в резко пониженных скоростях диффузии в твёрдых средах и в высоком потенциальном барьере для зарождения новой фазы. Ещё одна особенность твёрдых растворов: кристалл может быть недосыщен по примесям, но быть в равновесии или не в равновесии со средой; в частности, с другими контактирующими минералами. Равновесная кристаллизация означает не кристаллизацию при равновесии, а формирование кристаллов со скоростью, при которой успевает установиться равновесие кристалла со средой по примесям.

При обсуждении вопросов связи состава кристалла со скоростью кристаллизации используют понятие о *коэффициенте распределения*: коэффициент распределения равновесный (кристалл растёт так, что его состав по примесям успевает прийти в равновесие с составом среды) и коэффициент распределения эффективный (относится к случаям более быстрого роста).

Коэффициент распределения в расплавах равновесных (с малыми примесями) K_{pp} :

$$K_{pp} = \frac{c_{j_{кр}}}{c_{j_{ж}}}$$

Коэффициент распределения в растворах K_p :

$$K_p = c_{j_{кр}}/c_{j_{ж}}/c_0$$

где c_0 – основной компонент.

Оценок коэффициентов распределения для систем кристалл-расплав много, для систем кристалл-раствор немного. Если коэффициент < 1 , то вхождение примеси в кристаллы затруднено, она оттесняется и накапливается в среде. Если коэффициент > 1 , то примесь предпочтительно входит в кристаллы и среда ею обедняется. Примеры: магматические системы – плагиоклазы, коэффициент распределения анортита > 1 –

расплав обедняется анортитом, а плагиоклаз обогащен им; оливин $Fo + Fa$, коэффициент распределения фаялита < 1 – расплав обогащается железом.

По мере роста кристаллов различных фаз в первую очередь захватываются компоненты с коэффициентом распределения > 1 , в растворе накапливаются компоненты с коэффициентом распределения < 1 , т.е. слабо связывающиеся с поверхностью. По мере накопления до концентраций выше равновесных, начинается кристаллизация соответствующих иных фаз, сопровождающаяся отталкиванием компонентов с коэффициентом распределения < 1 , т.е. начинается периодическая кристаллизация, а также осцилляция состава зональных кристаллов. Такова зональность кристаллов плагиоклаза в гранитоидах – диоритоидах. Существует *два типа такой зональности – осцилляции*: с подпиткой новыми порциями раствора-расплава или кристаллизация в замкнутом резервуаре.

Коэффициент распределения элементов-примесей зависит от свойств как элемента-примеси, так и главного замещаемого элемента, от структуры кристалла, от состава твёрдой и жидкой фаз, от давления и температуры в системе. Предсказать поведение элемента-примеси в конкретном случае невозможно, если рассматривать только индивидуальные свойства этих атомов или ионов, например, ионные или атомные радиусы, значения электроотрицательности, потенциалы ионизации.

Итак, важнейшие факторы, определяющие состав вещества в каком-то участке кристалла: внешние факторы: состав среды, температура, давление, степень пересыщения; менее важные: магнитные и электрические поля, ионизирующие излучения; внутренние факторы: строение растущего участка поверхности; характер дефектности кристалла; скорость внутренней диффузии частиц в кристалле.

Рассмотрим закрытую систему без подпитки (рис. 14.1). Постепенно, в целом, плавно меняются концентрации кальция и марганца. Содержание малой примеси к концу сходит на нет. Сплошная линия соединяет точки, в которых анализировался кальцит, штриховой линией соединены максимумы и минимумы пиков на экспериментальной кривой.

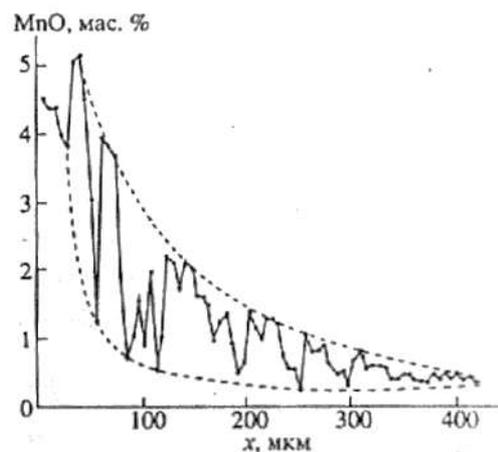


Рис. 14.1. Распределение марганца в краевой части кристалла синтетического кальцита: профиль анализировался на микрозонде MS-46. x – расстояние от начала (внутренней границы) градиентной зоны.

Рассмотрим закрытую систему без подпитки на рисунке 14.2 – кристаллизация скарна, где выплавляется два минерала. Постепенно, достаточно плавно концентрации марганца и железа в геденбергите изменяются однонаправленно. По вершинам на графике видно, что процесс однонаправленный и по железу, и по марганцу. Цикл проходит одностадийно.

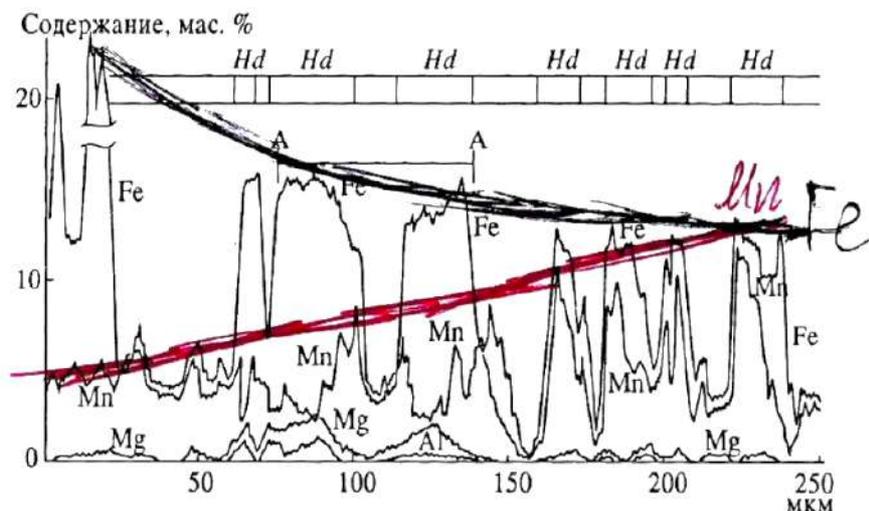


Рис. 14.2. Профиль, пройденный микрозондом через зерно кристалла пироксена, окруженное каймой датолита и волластонита. Зерно пироксена рассечено интервалами, сложенными волластонитом и датолитом, которыми оно, по-видимому, замещается. Показано распределение по профилю интервалов, сложенных пироксеном (*Hd*)

Рассмотрим открытую систему без подпитки на рисунке 14.3. В каждом цикле постепенно, достаточно плавно концентрации марганца и магния в геденбергите изменяются однонаправленно. Этот процесс повторяется неоднократно.

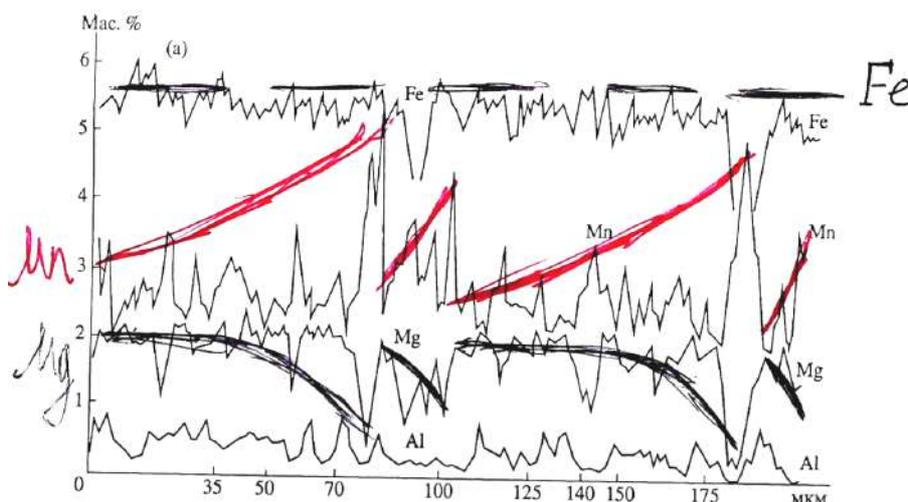


Рис. 14.3. Открытая система без подпитки. Многостадийный процесс

Рассмотрим открытую систему с подпиткой на рисунке 14.4. На графике видно, что состав геденбергита имеет достаточно устойчивый состав по всем главным компонентам. Таким образом, наблюдается типичная инфильтрационная «картина».

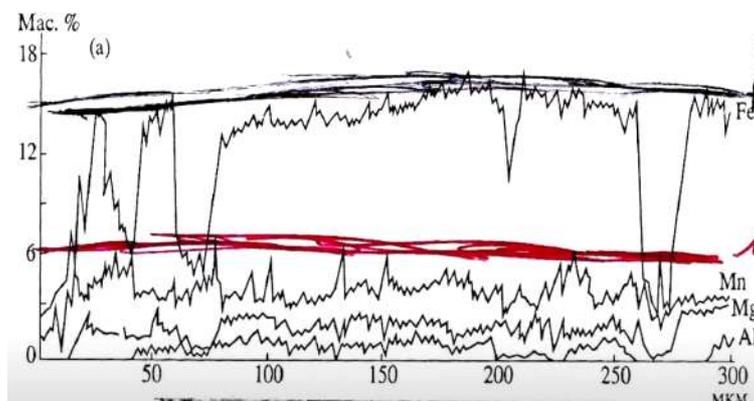


Рис. 14.4. Открытая система с подпиткой

Осцилляционная зональность.

На рисунке 14.5 показана типичная осцилляционная зональность циркона – γ -распределение в цирконе урана. Западные ученые предпочитают термин «осцилляторная» зональность.

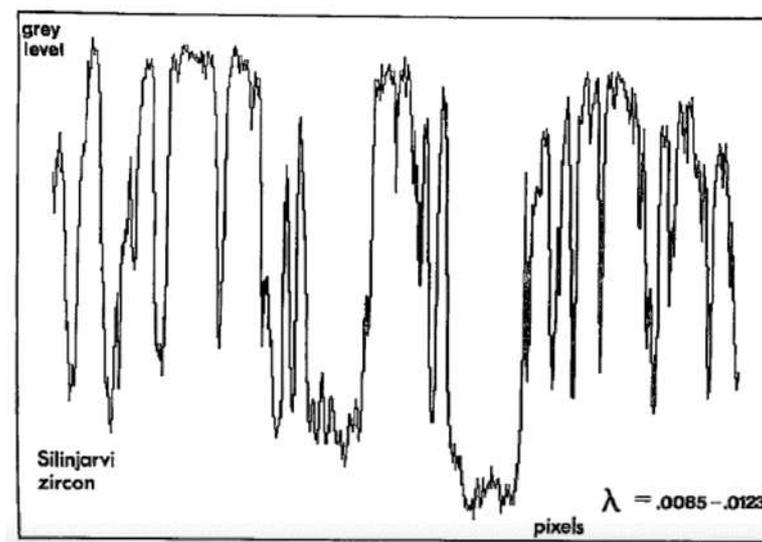


Рис. 14.5. Осцилляционная зональность циркона

На рисунках 14.6 и 14.7 показана осцилляционная зональность кристаллов. На рисунке 14.6 – осцилляционно-зональный анортит – битовнит An_{90-83} с каймой битовнита An_{75-70} , вкрапленник в высокоглиноземистых базальтах. На рисунке 14.7 показан Осцилляционно-зональный гранат: светлые зоны обогащены миналом (трехвалентным железом) андрадита, темные – миналом гроссуляра. На рисунке 14.8 показана классическая осцилляционная зональность по содержанию анортита в плагиоклазах. На рисунке 14.9 показана классическая осцилляционная зональность по гидрогроссуляр-андрадиту.



Рис. 14.6. Осцилляционно-зональный аноктит. Вулкан Фуего, Гватемала

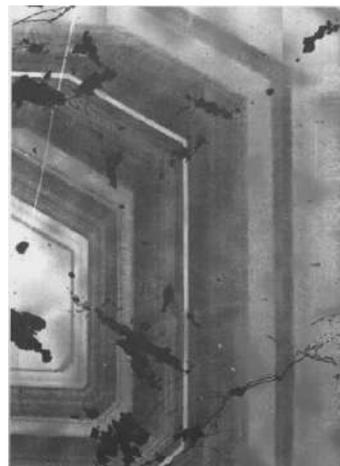


Рис. 14.7. Осцилляционно-зональный гранат гидроандрадит-гроссуляр (в отраженных электронах). Рифт Осло

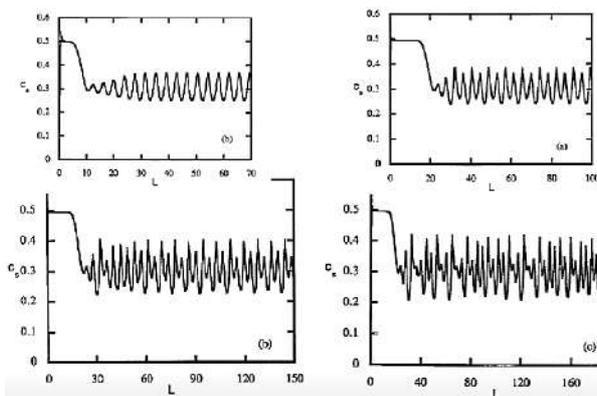


Рис. 14.8. Типы осцилляционной зональности кристаллов плагиоклаза

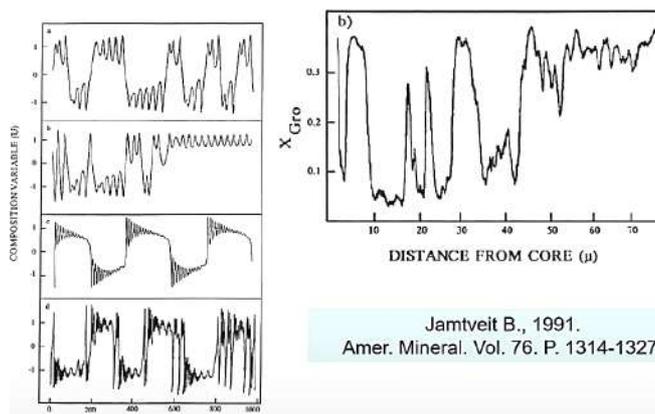


Рис. 14.9. Типы осцилляционной зональности гидрогроссуляр-андрадита в родингитах рифта Осло, южная Норвегия

На рисунке 14.10 показана типичная картина зональности блеклых руд. Озерновское – месторождение золота на севере Камчатки. На фотографии видны колебания в содержании селена, замещающего серу и мышьяка, замещающего теллур.

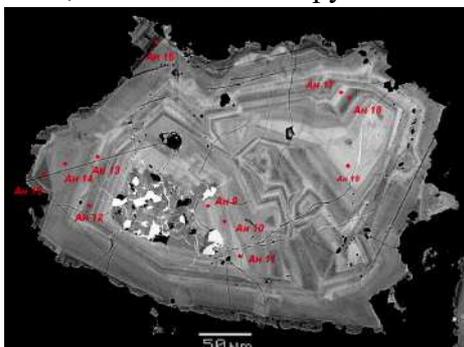


Рис. 14.10. Селенисто-мышьяковый голдфилдит. Озерновское, Камчатка

Рассмотрим распределение элементов (рис. 14.11, 14.12). На рисунке 14.11 слева – фотография кристалла в характеристическом рентгеновском излучении серы S , справа – фотография кристалла в характеристическом рентгеновском излучении селена Se – великолепная картина изоморфизма *сера-селен*. Ниже (рис. 14.12) показана картина изоморфизма *мышьяк-теллур*: слева – фотография кристалла в характеристическом рентгеновском излучении теллура Te , справа – фотография кристалла в характеристическом рентгеновском излучении мышьяка As .

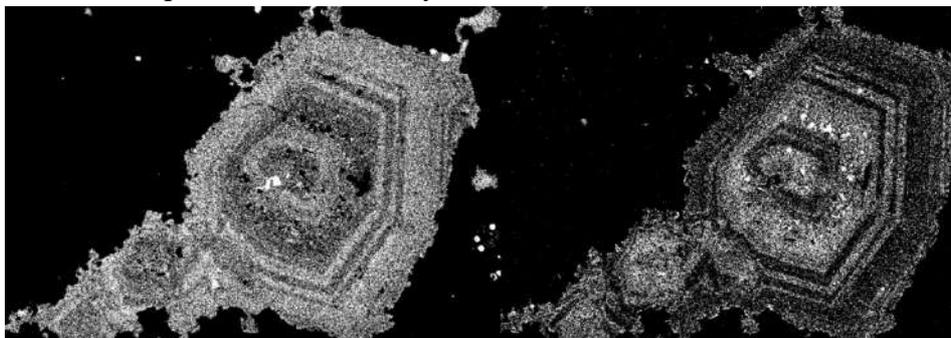


Рис. 14.11. Селенисто-мышьяковый голдфилдит. Изоморфизм сера-селен.
Озерновское, Камчатка

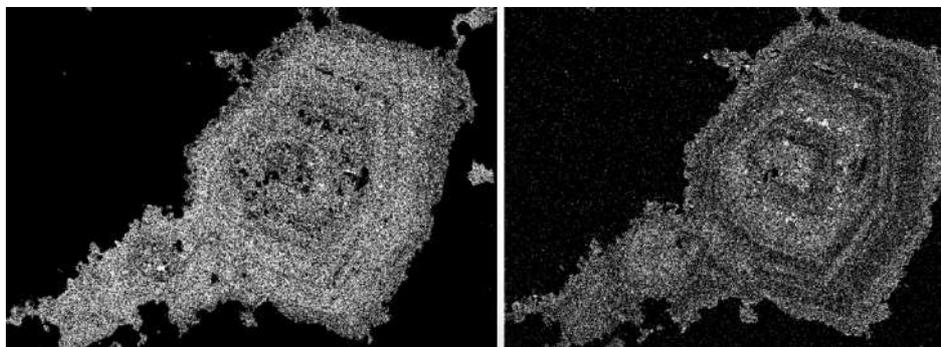


Рис. 14.12. Селенисто-мышьяковый голдфилдит. Изоморфизм мышьяк-теллур.
Озерновское, Камчатка

Рассмотрим минералы ряда золото-серебро (рис. 14.13, 14.14) – непрерывный ряд кубических твердых растворов – от чистого золота до чистого серебра: совершенно непрерывный по составу. Размеры кристаллов более 30 микрон. На фотографии ярко видна зональность: центр (более золотистый) – электрум (минералы ряда серебро-золото, где более 30% серебра), промежуточные зоны представляют собой чередование электрума и кюстелита (золота менее 30%), внешняя зона – кюстелит (менее 10% золота).

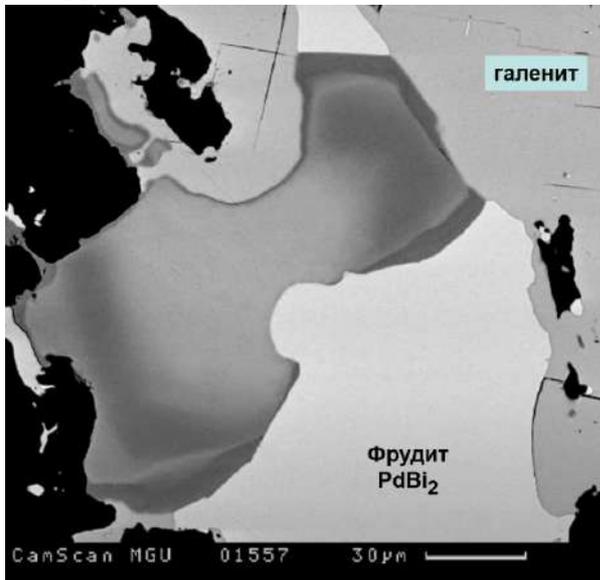


Рис. 14.13. Норильское рудное поле.
Месторождение Октябрьское. Золотина с
осцилляционной зональностью.
Фотография в отраженных николях

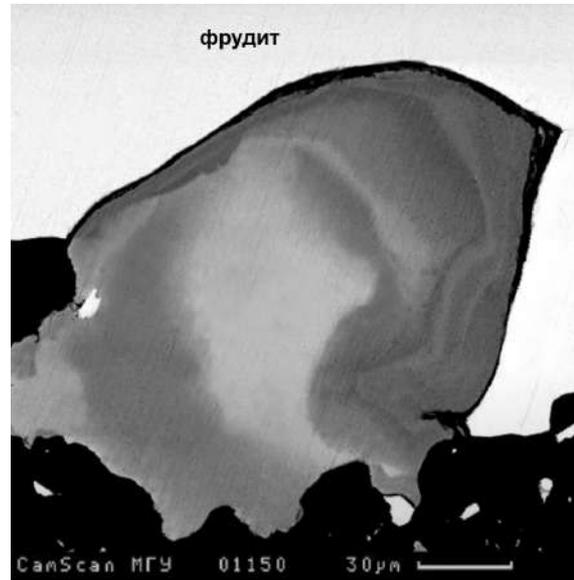


Рис. 14.14. Норильское рудное поле.
Месторождение Октябрьское. Золотина
с осцилляционной зональностью.
Фотография в отраженных николях

Лекция 15. Дефекты в кристаллах

Изменения кристаллов – индивидов – это эпигенетический процесс.

Изменение и уничтожение индивидов – эти процессы на стыке онтогении и филогении минералов.

Явления растворения и уничтожения индивидов

Дефекты в кристаллах играют серьезную роль в процессах их роста; в процессах растворения не просто серьезное, но определяющее значение.

Отличительная черта кристаллического состояния – строгая периодичность в расположении частиц, составляющих решетку кристалла. Любое нарушение такой периодичности - дефект.

Если это нарушение локализовано в пределах одного или единичных узлов решетки – это точечные дефекты, иногда они именуется *нульмерными*. Их наличие в кристаллах любых веществ при $T > 0^\circ K$ вытекает из второго закона термодинамики. Точечные дефекты термодинамически обратимы, их концентрации в кристалле определяются термодинамическими параметрами. В реальном кристалле возникновение точечных дефектов является следствием неизбежного контакта кристалла с окружающей средой и обмена с ней энергией и/или веществом.

В случае обмена теплотой, например, при нагревании кристалла в нём появляются так называемые тепловые дефекты.

В случае обмена веществом в кристалле появляются дефекты нестехиометрии или дефекты, обусловленные посторонними примесями

Если нарушение охватывает более обширную область кристалла, плоскость или несколько плоскостей или блоков, оказавшихся сдвинутыми – это протяженные дефекты – линейные, поверхностные или объёмные, обычно их называют *дислокациями*.

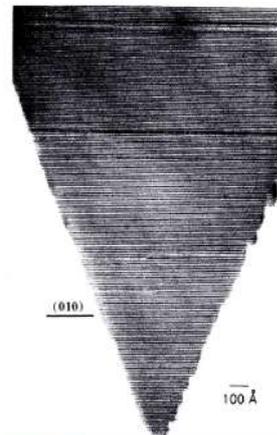


Рис. 15.1. Реальная кристаллическая структура силиката *Ca-Fe*-бабингтонита. Сдвигание слоёв, пропуски частей слоёв решётки

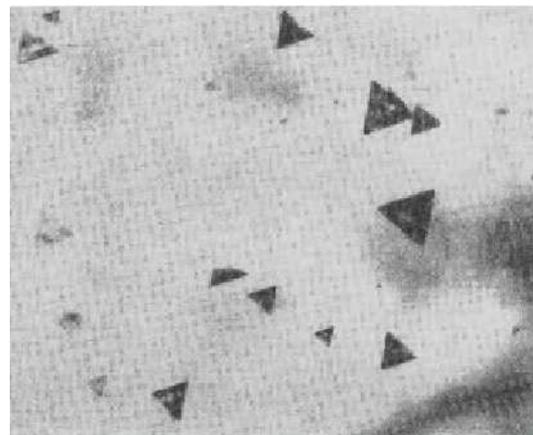


Рис. 15.2. Тетраэдрической формы дефекты упаковки в закалённом золоте

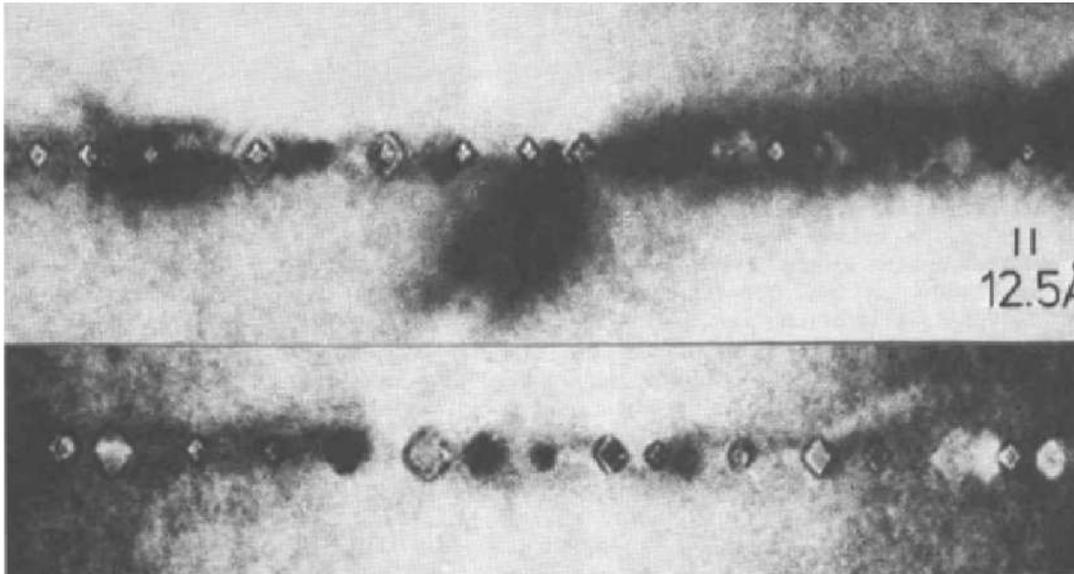


Рис. 15.3. Реальные почти точечные дислокации в кристалле алмаза

15.1. Виды дефектов в кристаллах

В 1952 году известный физик Зейтц назвал *6 основных видов дефектов в кристаллах*:

- 1) фононы (кванты колебаний решётки);
- 2) электроны и дырки;
- 3) экситоны = электрон + положительно заряженная дырка, удерживаемые в качестве единой нейтральной частицы;
- 4) вакансии и междоузельные атомы;
- 5) посторонние атомы в узлах решётки или в междоузлиях (химические дефекты – примеси);
- 6) дислокации - самые значительные и устойчивые.

В 1961 году Ван Бюрен определил *4 типа дефектов*:

- 1) нульразмерные – точечные (ненасыщенные связи, свободные связи) – вакансии, атомы в междоузлиях, центры окраски, парные вакансии, кластеры;
- 2) одномерные или линейные несовершенства – дислокации;
- 3) двумерные или поверхностные нарушения - границы зёрен, двойниковые границы, межфазные границы, дефекты упаковки, поверхности кристаллов;
- 4) трёхмерные или объёмные нарушения - поры, включения другой фазы, скопления примесей, иные объёмные дефекты.

В 1995 году Фистуль Виктор Ильич дал следующие определения:

- *Макродефекты* – легко видны в микроскоп. Поры, трещины, посторонние включения, границы отдельных кристаллов, двойниковые границы. Размеры их вплоть до мельчайших.
- *Микродефекты* – хотя бы один из трёх размеров (x, y, z) сравним с периодом кристаллической решётки $0.2 - 0.5 \text{ nm}$.

Дислокации всегда термодинамически неравновесны, их состояние в кристалле возможно понять только с кристаллохимических, а не с термодинамических позиций.

Все типы дефектов так или иначе влияют на свойства кристаллов. *Дефектообразование в кристалле* – процесс, развивающийся в пространстве и во времени, он неизбежно связан с перемещением частиц в кристалле. Процесс дефектообразования не может быть понят без знания законов такого перемещения, – законов диффузии в твёрдых телах. В свою очередь, перенос вещества в кристаллических телах связан с их дефектностью. Это обстоятельство имеет исключительное значение для протекания большинства твердофазных процессов – необходимо доставить реагирующие вещества в зону реакции, а идеальный кристалл не способен к какому-либо транспорту вещества.

Реакционная способность кристаллических тел, в сущности, определяется их дефектностью.

15.2. Тепловой беспорядок в кристалле. Тепловые дефекты

Тепловое воздействие на кристалл может привести к тому, что вместо идеального упорядочения, при котором все узлы решетки заняты, а междоузлия пусты, часть узлов кристалла окажется пустой, а часть междоузлий занятой. Впервые гипотезу о возникновении такого рода нерегулярностей выдвинул наш известный физик Яков Ильич Френкель в 1926 г. Дефект по Френкелю состоит из двух дефектов – вакансии в узле решетки и частицы в междоузлии.

При тепловом разупорядочении бинарного кристалла два вида таких дефектов :

- 1) в междоузлие смещен катион (дефект – френкель);
- 2) в междоузлие смещен анион (дефект – антифренкель).

Другая модель теплового разупорядочения по Шоттки, когда элементарная частица покидает узел, оставляя вакансию и уходит на поверхность кристалла, где достраивает решетку (дефект – шоттки); менее вероятен обратный процесс - частица с поверхности внедряется в одно из междоузлий (дефект – антишоттки). При этом происходит увеличение размеров элементарной ячейки (параметров решетки).

Третий тип тепловых дефектов: частицы занимают не "свои" узлы в решетке. В частности, такой беспорядок наблюдается в бинарных интерметаллических соединениях.

Этот вид дефектов именуется *антиструктурным*. В трёхкомпонентных соединениях антиструктурные дефекты возникают при обмене местами двух катионов, принадлежащих к различным подрешеткам кристалла.

Концентрация тепловых дефектов является экспоненциальной функцией температуры. Резко возрастает концентрация дефектов вблизи T плавления. Концентрация шоттковских тепловых дефектов в кубических кристаллах равна утроенной разности между относительным увеличением длины кристалла и относительным изменением параметра э.я. Обе эти величины доступны для измерений с

такой точностью, которая позволяет проводить определения тепловых дефектов, когда их молярная доля достигает 0,00001.

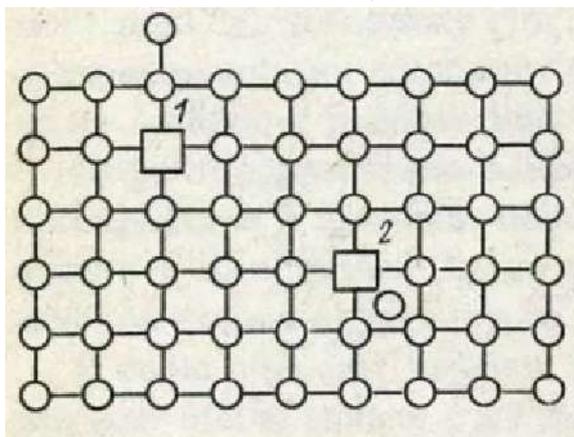


Рис. 15.4. Дефекты, возникающие в однокомпонентном кристалле при тепловом разупорядочении: 1 – дефект по Шоттки; 2 – дефект по Френкелю

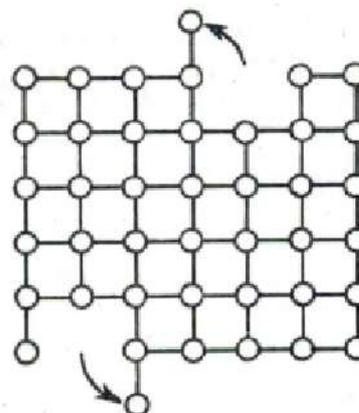


Рис. 15.5. Увеличение объема кристалла при тепловом разупорядочении по механизму Шоттки

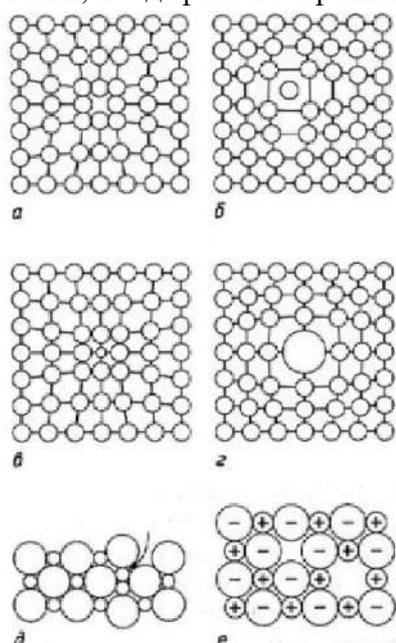


Рис. 15.6. Различные типы дефектов в кристаллах: а) вакансия; б) междоузельный атом; в) небольшой дефект замещения; г) большой дефект замещения; д) дефект Френкеля; е) дефект Шоттки (пара вакансий в катионной и анионной подрешетках)

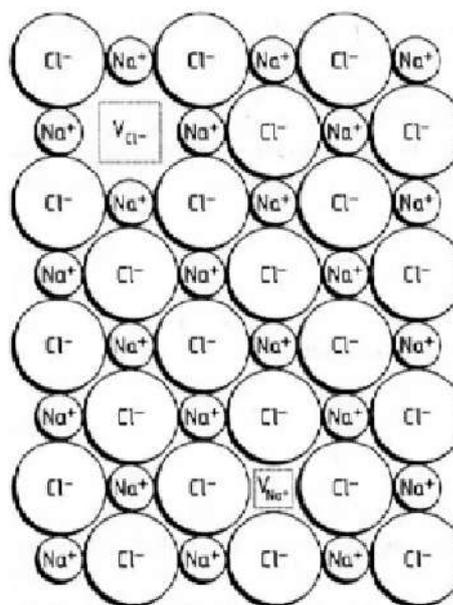


Рис. 15.7. Дефекты Шоттки в NaCl. Для сохранения электронейтральности должно существовать равное число анионных V_{Cl} и катионных V_{Na} вакансий

15.3. Беспорядок, вызванный нарушениями стехиометрии. Дефекты нестехиометрии

О неизбежности нарушения законов стехиометрии в кристаллических веществах.

Представления о возникновении тепловых дефектов в бинарном кристалле стехиометрического состава в значительной мере идеализированы и являются упрощенными. Они основаны на том, что появление дефектов в кристалле есть результат тепловых флуктуаций в решетке, когда отдельные частицы приобретают энергию, достаточную для ухода их из образования дефектов рассматривается как гомогенная внутри кристаллическая реакция, не связанная с наличием других фаз. В действительности эти другие фазы реально присутствуют. Этим вызван неизбежный обмен веществом между рассматриваемым кристаллом и этими фазами, т.е. окружающей средой. Наиболее простым и естественным является случай, когда кристалл находится в равновесии с собственным паром. В этом случае система состоит из двух фаз: твёрдое тело + газ. В случае бинарного (или более сложного состава) кристалла при этом неизбежно происходит нарушение стехиометрии вследствие термодинамически неизбежного обмена веществом между фазами, а состав пара никогда не идентичен составу твёрдого тела.

Нестехиометрия (несовпадение реального состава с идеальным) – объективно существующее свойство кристаллического вещества. Нестехиометрия в большей степени свойственна так называемым немолекулярным кристаллам. В молекулярных кристаллах, образованных молекулами больших размеров, отчётливо проявлена стехиометрия. В молекулярных кристаллах, образованных молекулами малых размеров, тенденция нестехиометрии невелика.

К нестехиометрическим соединениям относят особый класс сложных веществ – это соединения включения (промежуточные между твёрдыми растворами внедрения и истинными химическими соединениями). Среди них немало молекулярных кристаллических соединений. При этом растворяющиеся молекулы ("гости") располагаются в пустотах (каналах, полостях, фонарях) кристалла-растворителя ("хозяина"): молекулы CO_2 , H_2O , N_2 в кристаллах кордиерита; молекулы H_2O , CH_4 . Не в кристаллах берилла число молекул – гостей может меняться в широких пределах. Такие соединения именуется *клатратами*. В их числе интеркалаты, в которых связанные между собой молекулы "гости" расположены между двумя соседними кристаллографическими плоскостями кристалла "хозяина"; они также нестехиометричны.

Образование дефектов в кристалле – результат взаимодействия с ним частиц, избыточных против стехиометрии.

Дефекты нестехиометрии.

Сверх стехиометрические частицы попадают в кристалл обычно из газовой фазы (или из иного флюида). В этих средах они нередко существуют в виде атомов. При попадании в кристалл под действием сил, удерживающих кристалл в определенно

порядке, наиболее часто изменяется валентность внедряющихся час Изменение степени окисления избыточной частицы означает обмен электронами между ней и кристаллом. Конечным результатом таких реакций всегда является образование дефектов – это реакции образования дефектов.

Для нестехиометричных кристаллов действуют *принципы*:

- 1) постоянства отношений количества разнородных узлов кристаллической решетки независимо от действительного состава вещества;
- 2) электронейтральности кристалла с дефектами;
- 3) эквивалентности узлов разного сорта при нарушении стехиометрии.

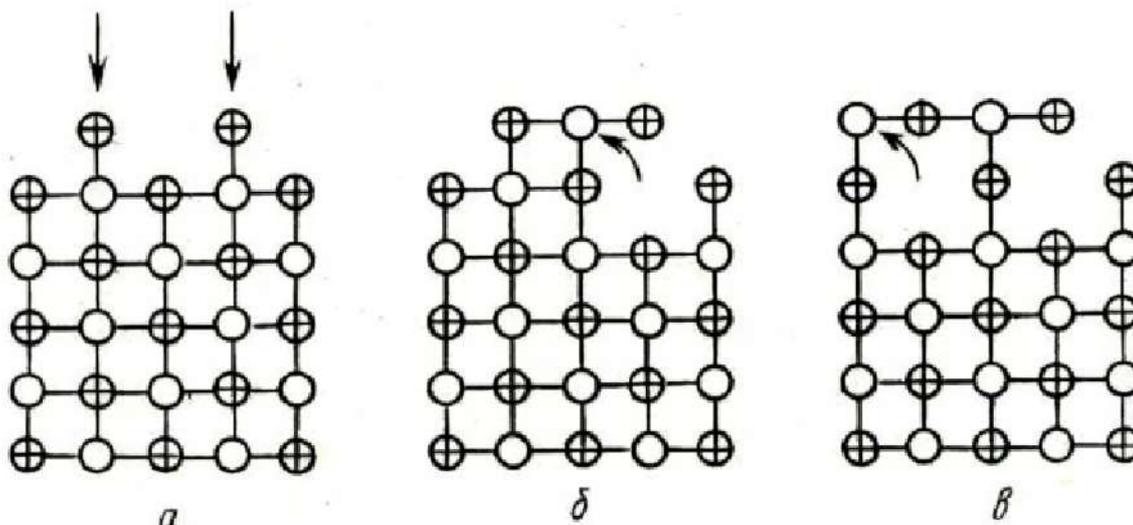


Рис. 15.8. Схема, иллюстрирующая принцип сохранения эквивалентности узлов разного сорта при нарушении стехиометрии: \oplus - катион; \circ – анион

Дефекты нестехиометрии в кристаллах двухкомпонентных соединений.

Процессы дефектообразования сопровождаются возникновением в кристалле определенных электрофизических свойств. Под действием сип, удерживающих частицы кристалла, атомы компонента А, переходящие в кристалл из газовой фазы, меняют степень окисления, отдавая свои валентные электроны кристаллу. Для веществ с сильно выраженной ионной связью такой акт обычно заканчивается локализацией этих электронов на образованных при этом анионных вакансиях, поскольку они окружены положительным зарядом. В этом случае в соответствии с принципом электронейтральности все структурные элементы решетки будут иметь 0 эффективный заряд. Но связь таких электронов с решеткой будет гораздо менее прочной по сравнению с теми электронами, которые локализованы на анионных вакансиях. Поэтому эти электроны называют квазисвободными.

Такого рода образования придают кристаллам окраску. В кристаллах галита дефицит аниона вызывает синее окрашивание, кристаллах сильвина – жёлтое и т.п. (образцы). Поэтому их нередко называют центрами окраски или *F*-центрами (Farbenzentrum).

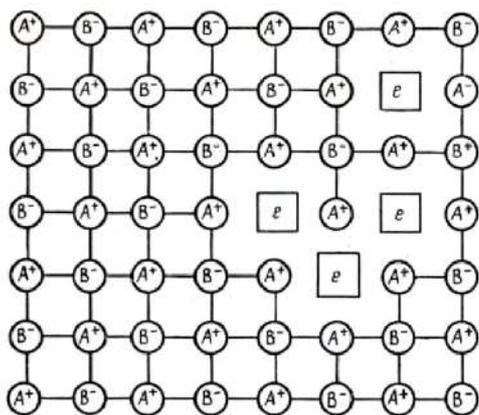


Рис. 15.9. Дефекты нестехиометрии в кристалле AB . Стехиометрия нарушена в сторону избытка A . Квазисвободные электроны локализованы на анионных вакансиях



Рис. 15.10. Синяя окраска в галите



Рис. 15.11. Крупнокристаллический галит из гнёзд крупнокристаллического молочно белого сильвина. Перекристаллизация калийных солей. Верхнекамское месторождение. 56x38 мм.



Рис. 15.12. Intrepid Potash Mine, New Mexico, США

В случае, когда тот же ионный кристалл AB экспонируется в парах компонента B , частицы B достраивают анионную подрешетку и приобретают заряд. Поставщиком электронов для этой цели является валентная зона и, покидая ее, электроны оставляют после себя положительно заряженные дырки.

Квазисвободные электроны и дырки представляют собой дефекты кристаллов. Концентрация этих дефектов в кристаллах по экспоненте зависит от давления пара компонентов; например, для галенита это четвертая степень давления паров серы.

Дефекты нестехиометрии в кристаллах трёхкомпонентных соединений.

Это кристаллы обычно двух типов:

- кристаллы, в которых каждый из трёх компонентов образует собственную подрешётку- две катионные и одну анионную;
- кристаллы с двумя подрешётками – катионной и анионной, третий компонент распределён статистически в узлах либо катионной, либо анионной подрешетки.

Наиболее важен первый тип. Рассмотрим оксиды со структур перовскита $MeTiO_3$, шпинели $Me^{2+}Me^{3+}_2O_4$, силленита $SiBi_{12}O_{20}$.

Две причины возникновения нестехиометрии:

1. Удаление из кристаллов или обогащение одним из компонентов - либо анионом (кислородом...), либо катионом. Например:



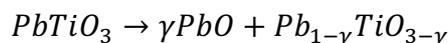
(σ – нестехиометрия – избыток или дефицит кислорода); концентрация дефектов нестехиометрии – функция давления O_2 . При этом возникают точечные дефекты.

Особый интерес представляет нестехиометрия в соединениях типа структур внедрения, когда внедряющийся и основной катионы сильно отличаются величиной электростригательности и основной катион – d-элемент. Такая ситуация свойственна оксидным бронзам. В этом случае внедрение в кристалл более электроположительного металла сопровождается изменением валентности переходного металла, причем количества внедренного катиона и катиона переходного металла, изменившего валентность, эквивалентны:



(такого типа оксидные вольфрамовые бронзы имеют существенное значение как формы переноса вольфрама гидротермами).

2. Удаление или обогащение кристалла сразу двумя компонентами, один из которых анион, а другой – катион. Такой процесс приводит к тому, что в упомянутых соединениях соотношения между оксидами очень часто выходят из подчинения правилам стехиометрии. Так, обычно состав силленита не $SiO_2 \cdot 6 Bi_2O_3 = Bi_{12}Si O_{20}$, а несколько смещён в ту или иную сторону, γ -нестехиометрия – разбаланс в соотношении между катионными составляющими:



При этом при значительном нарушении стехиометрии нередко возникают существенные кристаллографические нарушения, возникают протяженные дефекты.

Рассмотрим процессы дефектообразования в шпинелях AB_2O_4 с весьма устойчивой ГЦК решеткой, в узлах которой O^{2-} . Внутри решетки два вида пустот – октаэдрические и тетраэдрические, которые могут быть заняты катионами А (Mg, Fe^{2+} , Zn, Ni...) и В (Fe^{3+} , Al, Cr...). Когда А в тетраэдрах, а В в октаэдрах – это нормальные шпинели; когда В в тетраэдрах, а в октаэдрах А и В поровну – это обращенные шпинели. Э.я. шпинелей содержит 8 ф.е. В идеальном кристалле шпинелей на 1 э.я. – 32 кислородных узла, 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических. Кислородные узлы заняты полностью,

тетраэдрические на 1/8, октаэдрические на 1/2. При нарушениях стехиометрии эти соотношения между занятыми и пустыми узлами не сохраняются. Шпинелям свойственны оба вида нарушения, развивающиеся при высоких температурах. Так, при термическом воздействии на ганит $ZnAl_2O_4$ часть ZnO покидает кристалл и кристаллы обогащаются Al_2O_3 . При $1600^\circ C$ равновесный состав $Zn_{0,55}Al_{2,30}$ или же $0,55 ZnO \times 1,15 Al_2O_3$, т.е. колоссальный дефицит при небольшом избытке Al , а сумма количества O не изменилась – структура сохранилась – избыточный Al размещен не в "своих" октаэдрических позициях, а тетраэдрических, освободившихся после у части Zn ; в этих "чужих" местах атомы Al удерживаются весьма прочно, т. к. заряд атомов Al выше, чем у Zn . Итак, анионные вакансии не возникли, появились лишь вакансии в катионных узлах.

Аналогичная ситуация с шпинелью $MgAl_2O_4$, состав которой при весьма высоких температурах – $Mg_{0,16}Al_{2,56}O_4$ или $0,16 MgO \times 1,28 Al_2O_3$.

Реальные эффекты нестехиометрии.

Нестехиометричные кристаллы представляют собой гомогенные фазы переменного состава. Состав кристаллов – функция ряда термодинамических параметров – температуры и давления прежде всего. "Общение" кристалла с окружающей средой неотвратно приводит к самопроизвольному нарушению стехиометрии. Пока избыточный компонент не образует новые фазы, нестехиометричный кристалл можно рассматривать как твёрдый раствор этих компонентов в основном веществе. Он представляет собой область гомогенности, границы которой определяются пределами растворимости указанных компонентов. Реально области гомогенности обычно весьма узкие. Так, область гомогенно PbO с избытком свинца – при $850^\circ = 0$, при $1150^\circ C$ достигает $10^{-4} \%$ избытком кислорода - при $500^\circ = 0$, при 820° достигает $3 \times 10^{-3} \%$.

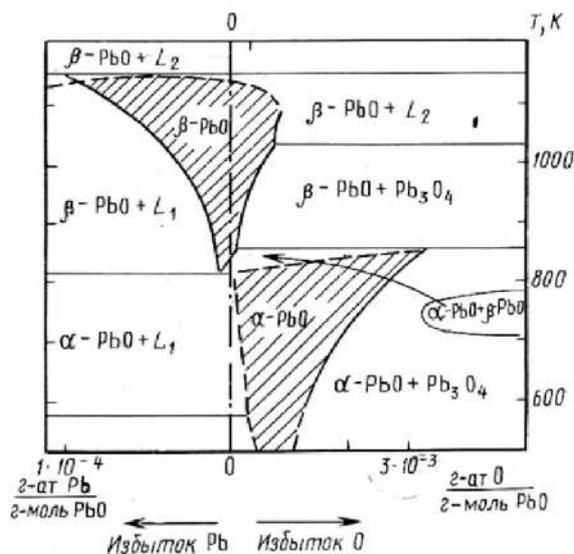


Рис. 15.13. Область гомогенности нестехиометрического оксида свинца (заштрихована) (линия $O - O$ отвечает стехиометрическому составу)

Реальная ничтожная по величине нестехиометрия оксидов свинца приводит к тому, что поля их устойчивости изменяются на сотни градусов.

Эти то фазы с ничтожно узким интервалом гомогенности (не различимые на обычных диаграммах состояния систем) и определяют электрофизические свойства кристалла и зачастую являются главным фактором, определяющим кинетику фазовых превращений и различных химических реакций. Для примера рассмотрим Р-Т-Х диаграмму оксидов Рв. При разнице нестехиометрии на $0,000n\%$ - равновесная f_{O_2} меняется на n порядков! При столь ничтожных вариациях состава разница температур фазовых переходов и границ полей устойчивости фаз нередко превышает 300°C . При этом существенно меняются электрофизические свойства: проводимость, магнитная восприимчивость, свойства поверхности.

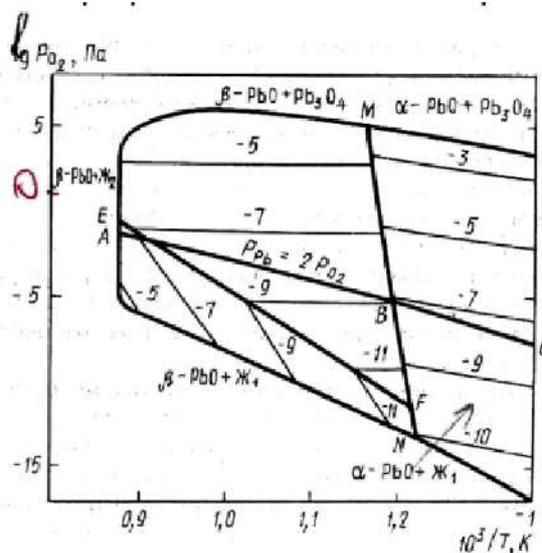


Рис. 15.14. Т – Р – Х диаграмма свинца: ABC – конгруэнтное испарение; EF – стехиометрия (ниже линии – избыток свинца, выше – кислорода); MN – полиморфное превращение. (Числа на изоконцентрах – показатель степени в уравнении $X_{изб} = 1 - 10^n$, г-ат/г-моль)

15.4. Беспорядок в кристалле, обусловленный посторонними примесями

Факторы влияния собственных примесей на растворимость посторонних и наоборот. Факторы влияния одних посторонних примесей на растворимость других посторонних примесей. Как и при собственном беспорядке, внедряющиеся атомы могут сохранить нулевую валентность или же валентность их изменится, они превратятся в ионы.

Неизбежность загрязнения кристалла посторонними примесями.

Энергия смешения всегда отрицательна, т.е. процесс образования твердого раствора термодинамически выгоден и, следовательно, загрязнение неизбежно. Два случая внедрения посторонних примесей с образованием твёрдых растворов:

1) атомы внедряющейся примеси занимают регулярные узлы решетки - твёрдые растворы замещения;

2) атомы (частицы) внедряющейся примеси в междоузлиях - твёрдые растворы внедрения.

Возникновению твёрдых растворов замещения благоприятствуют близость радиусов атомов основного и замещающего и близость их химической природы; общие решётки, в которых кристаллизуются атомы примеси и основного вещества. Возникновению твёрдых растворов замещения благоприятствуют размеры междоузлий, равные или превышающими размеры внедряющихся атомов (частиц).

Твёрдые растворы изовалентные и гетеровалентные. Если стехиометрия нарушена в сторону избытка металла, валентность примеси должна быть меньше валентности основного компонента. При избытке металлоида валентность примеси должна быть больше валентности основного компонента. Если атомы-примеси расположены в междоузлиях, образуя растворы внедрения, то атомы-примеси, внедрившиеся в кристалл интерстициально, являются донорами, если их внешняя оболочка заполнена меньше, чем на половину, и акцепторами, если их внешняя оболочка заполнена более, чем на половину.

Отжиг и закалка дефектов.

Для описания равновесия дефектов в кристалле пользуются обычными приемами равновесной термодинамики, привлекая три параметра - концентрацию, давление и температуру. Избыточное число дефектов неустойчиво, происходят процессы диффузии точечных дефектов к поверхности кристалла, к трещинам, включениям, возможна коагуляция или слипание точечных дефектов или аннигиляция разно заряженных дефектов. Процессы движения точечных дефектов ускоряются с ростом.

Возникают точечные дефекты при росте кристаллов, при пластических деформациях, при облучении частицами с большими энергиями. Большое число точечных дефектов образуется при температуре, близкой к температуре плавления. При резком снижении T , – при закалке основная доля таких дефектов сохраняется, и чем глубже охлаждение, тем медленнее идет установление равновесной при данной температуре концентрации точечных дефектов. Вот почему кристаллы хранят "память" о перегреве расплава.

Выявляются точечные дефекты оптическими, магнитными, ядерно-физическими методами (эффект Мессбауэра), травлением.



Рис. 15.15. Дефекты тетраэдрической формы в золоте. Длина линейки 0.5 микрона = 500 nm. Поперечник дефектов от 10 до 70 nm

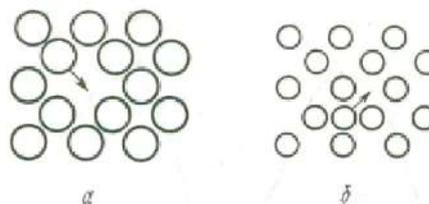


Рис. 15.16. Схема механизма диффузии: *а* – по вакансиям, *б* – по междоузлиям

15.5. Взаимодействие дефектов в кристаллах

Было кратко рассмотрено возникновение в кристалле элементарных точечных дефектов – квазисвободных электронов и дырок, вакансий сверх стехиометричных или внедренных в кристалл примесных атомов, полагая, что вакансии и междоузельные атомы распределены в объеме кристалла статистически равномерно и не взаимодействуя друг с другом. Однако это не совсем так. Такие явления как фотопроводимость, люминесценция связаны с более сложными образованиями. Это ассоциаты точечных дефектов или частиц либо сверхструктуры, когда взаимодействующие между собой точечные дефекты в конечном итоге располагаются в кристалле по определенному закону, как бы образуя новую (собственную) подрешетку – сверхструктуру. Ассоциаты – кластеры, пучки, грозди, группы дефектов. Ассоциаты как провозвестники распада нестехиометрических фаз и выделения избыточного компонента в самостоятельную фазу. Некоторые исследователи уподобляют крупные ассоциаты коллоидным частицам - мицеллам, стабильность которых связана с поверхностной энергией Гиббса. Ассоциаты сравнительно малоподвижные дефекты, могут стать препятствием на пути распада твёрдых растворов.

Образование дефектной сверхструктуры обычно есть результатом взаимодействия между однотипными заряженными дефектами, когда они вынуждены занять в кристалле наиболее энергетически выгодные позиции и тем самым как бы оказываются в энергетических ямах. Это должно сопровождаться выделением энергии, что превращает формирование сверхструктур в энергетически выгодный процесс.

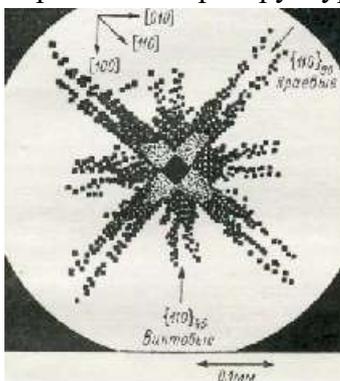


Рис. 15.17. Звезда дислокации на поверхности кристалла галита вокруг отпечатка алмазного наконечника микротвердометра

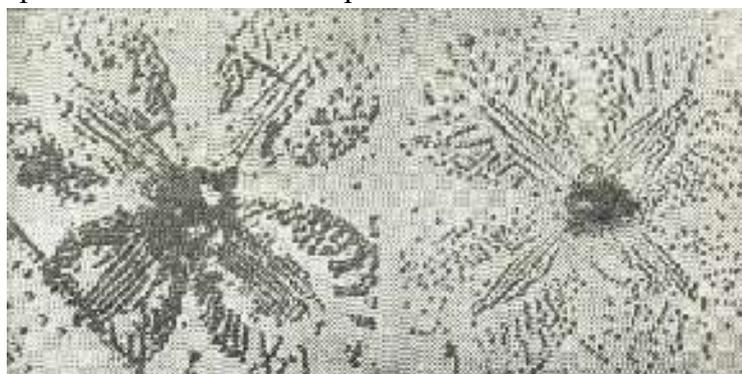


Рис. 15.18. Звёзды дислокаций - дислокационные петли на поверхности кристалла сильвина вокруг отпечатка алмазного наконечника микротвердометра

Итак, образование сверхструктур представляет собой такую перестройку в кристалле, которая охватывает весь кристалл, частично меняет первоначальную структуру и вместе с тем приводит к появлению в нем элементарных дефектов нового типа. Следовательно, увеличение концентрации дефектов, сопровождающееся ростом беспорядка, привело к их упорядочению, что в свою очередь принесло новый

беспорядок. И так, происходят превращения беспорядок → порядок → беспорядок. Это наблюдается в нестехиометрических оксидах урана и тория.

Протяжённые дефекты.

До сих пор рассматривались дефекты размером примерно с э.я. – условно точечные, нульмерные. Характерная особенность реальных кристаллов – наличие таких нарушений периодичности решетки, которые сравнимы с размерами кристалла. Это *протяженные дефекты* – линейные, поверхностные и объёмные.

Одномерные линейные дефекты – дислокации – линии, вдоль или вблизи которых нарушено характерное для кристалла правильное расположение атомных плоскостей. Дислокации краевые и винтовые.

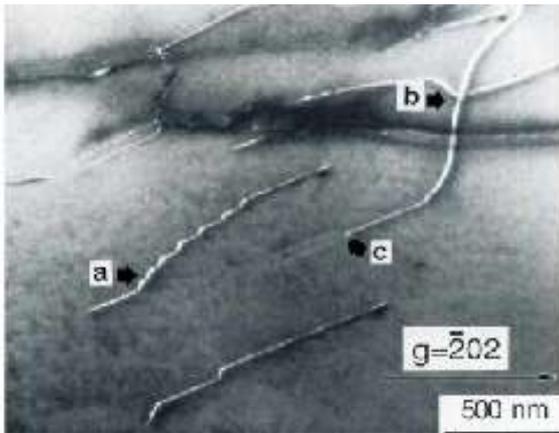


Рис. 15.19. Дефекты в кристаллах – дислокации.
В моноклинном амфиболе



Рис. 15.20. Реальные дислокации в
кристалле алмаза

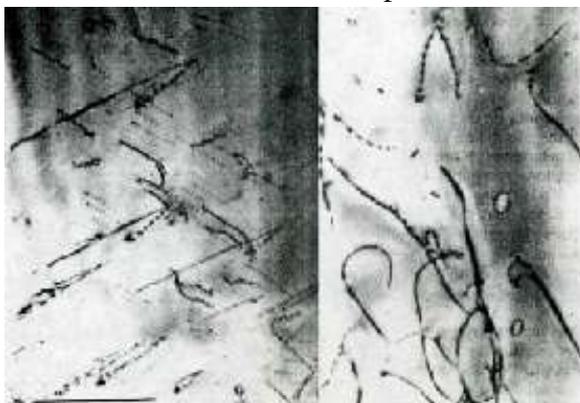


Рис. 15.21. Дислокации и петли дислокаций в
кварце, деформированном при 700 °С



Рис. 15.22. Петли дислокаций в
оливине, деформированном при
1000 °С

Краевая дислокация – дефект, на котором обрывается сетка или группа сеток в кристалле.

Винтовая дислокация – дефект, вдоль оси которого все атомы или ионы как бы расположены по винтообразной поверхности, плоские сетки в области винтовой дислокации закручиваются вокруг ее оси. И краевые, и винтовые дислокации раз

возникнув, не могут заканчиваться в объёме кристалла - они выходят на его поверхность или замыкаются вокруг кристалла. Замыкаясь в кристалле, дислокации образуют петли. Направления дислокаций обычно находятся в плоскостях с малыми индексами. Так, для слюд главные направления осей дислокаций параллельно лучам фигуры удара и параллельно лучам фигуры давления. Вдоль оси дислокации могут присутствовать полые каналы, заполненные примесями. В ряде случаев частицы примеси декорируют дислокации. Классическим примером естественного декорирования дислокационной структуры слюды мелкими газовыми включениями CO_2 является флогопит из камафоритов Ковдорского месторождения. Узоры на плоскостях спайности флогопита обусловлены скоплениями газовых пузырьков вдоль осей винтовых дислокаций (точечные сгустки) и краевых дислокаций (линейные скопления включений - лучи). Природу этих узоров расшифровал ученый Санкт-Петербургского университета Томас Георгиевич Петров. По направлению этих лучей можно определять направления преимущественного роста кристаллов.



Рис. 15.23. Отожженные дислокации в гигантском кристалле флогопита. Ковдор



Рис. 15.24. Отожженные дислокации в гигантском кристалле флогопита. Ковдор

Радиационные дефекты возникают под действием электронного, нейтронного или γ -излучения. Треки представлены скоплениями точечных дефектов (дефекты по Френкелю) вдоль траектории осколков ядер радиоактивных элементов - ионы просто сметены со своих мест. Длина треков обычно $n - n$ 10 микрон, поперечник области возмущения = аморфизации вещества около 1 мкм. По числу треков судят о концентрации радиоактивных элементов в минералах, вулканических стеклах. Определив концентрацию урана, тория, калия и число треков, можно подсчитать возраст данного минерала, точнее возраст "закрытия" радиоактивной системы данного минерала ниже какой-то температуры (которая индивидуальна для каждого минерала). Эти данные позволяют оценивать реальные скорости охлаждения – воздымания горно-складчатых и иных областей по результатам изучения треков деления в серии минералов – слюды, амфиболы, циркон, апатит, сфен.



Рис. 15.25. Радиоактивные дворики вокруг кристалла циркона

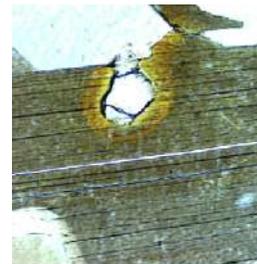


Рис. 15.26. Радиоактивные дворики во флогопите вокруг кристалла циркона

Двумерные дефекты.

К двумерным дефектам относятся поверхности контакта кристаллов с газами и жидкостями, границы между сросшимися кристаллами одного и того же или разных минералов, двойниковые плоскости, границы слабо разориентированных блоков одного кристалла, а также дефекты упаковки, сетки дислокаций. Вдоль двумерного дефекта взаимное расположение строительных единиц кристалла искажено по сравнению с объемным расположением частиц. Деформированность частиц, связанная с неполной компенсацией их зарядов, ведёт к повышенной химической активности этих частиц, что позволяет травлением относительно легко выявлять двумерные дефекты, выходящие на поверхность кристалла. Нередко они могут быть обнаружены и под оптическим микроскопом.

Дефекты упаковки.

Поверхность, вдоль которой нарушена нормальная последовательность атомных слоев – *дефект упаковки*. Простейший пример дефекта упаковки – нарушение последовательности слоев. Например, в кубической решетке ($abcabc$) с местным образованием гексагональной упаковки ($abab$): $abcabc/abab/abcabc$. Это дефект упаковки внедрения. Возможно и отсутствие одного или нескольких слоев в закономерной их последовательности – дефекты упаковки вычитания.

К дефектам упаковки относятся также антифазные границы в упорядоченных сплавах, т.е. такие границы, при переходе через которые резко изменяется порядок в расположении атомов. В результате структура кристалла представляет последовательность доменов с различным типом структуры.

Обмен частицами разного сорта в бинарных или поликомпонентных соединениях приводит к образованию дефектов антиструктурных = антифазных; такие дефекты особенно характерны для интерметаллических соединений.

Трёхмерные дефекты.

К трёхмерным дефектам относят участки кристалла или сильно разориентированные относительно остальной его части или заполненные посторонним веществом – лакуны.

В минералах существует целый мир дефектов, которые «оживают» при деформации, при подводе энергии из вне. При этом происходит множество событий -

рождение дефектов, их движение, взаимодействуют друг с другом, образование сложных дефектных структур – стенок, ячеек, полос, решёток и так далее, уничтожение различных видов дефектов. Сложным и до сих пор до конца не решённым остаётся вопрос размножения дефектов и их взаимодействия с границами зёрен.

Пластическая деформация минералов и их агрегатов чаще всего связана с движением протяжённых дефектов – дислокаций.

Но, во многих минералах - самородных металлах и близких к ним халькогенидах (сульфидах, арсенидах, теллуридах) помимо скольжения дислокаций могут активизироваться и другие механизмы пластичности: механическое двойникование, проскальзывание зёрен по границам между ними, динамическая рекристаллизация (изменение размера зёрен в процессе деформации).

Установлено, что законы движения дефектов при мощном и слабом механическом (и ином) воздействии качественно различаются.

Лекция 16. Механические деформации кристаллов

Нередко химические реакции образования и преобразования минералов начинаются и заканчиваются по команде деформирующих сил, которые прокладывают пути для минералообразующих флюидов.

16.1. Упругие деформации кристаллов

На малые нагрузки, малые напряжения кристаллы реагируют упругими деформациями. Упругость - свойство кристаллов сопротивляться изменению формы и размеров под воздействием внешних нагрузок, которые не превышают предел упругости, и восстанавливать форму и размеры при снятии нагрузок без остаточных деформаций. Типичные примеры материалов с повышенной упругостью – спайные пластины мусковита, которые после снятия напряжения легко принимают первоначальную форму; с крайне низкой упругостью - пластины молибденита. Вслед за упругими деформациями при более существенных нагрузках могут возникнуть явления несовершенной обратимой упругости - образование в напряжённых кристаллах упругих двойниковых прослоек с обратимой переориентацией блоков кристаллической решётки (Классен-Неклюдов 1960). Наиболее отчётливо упругие остаточные деформации фиксируют оптическими аномалиями в кристаллах.

Изотропные кубические кристаллы после сжатия или растяжения становятся двуосными, в них появляется волнистое погасание и двупреломление. Степень двупреломления пропорциональна величине напряжения.

Неравномерность, анизотропность полей напряжений может привести к тому, что одни части кристалла претерпели упругие напряжения, другие – не затронуты деформациями или, напротив, претерпели пластические деформации или хрупкое разрушение.

16.2. Пластические деформации кристаллов

Пластические деформации кристаллов – зафиксированные деформации, возникшие при линейных или объёмных нагрузках, превышающих предел упругости. Они сопровождаются течением вещества без нарушения его сплошности. Это необратимые деформации. Пластические деформации следуют за упругими, это вторая стадия многостадийного процесса при постоянно возрастающей нагрузке. При повышенных давлении и температуре и при длительном нагружении пластические деформации проявляются даже у таких хрупких минералов, как кварц.

Пластические деформации происходят следующими способами:

- 1) простым трансляционным скольжением одних частей кристалла относительно других (в его основе дислокационный механизм);
- 2) сложным скольжением – блокирование и образование сбросов, пластин полос деформации, других сложно деформированных областей;
- 3) деформационным двойникованием с изменением или без изменения внешней формы кристалла, с двойниковой перестройкой кристаллической решётки;

4) проявлением ползучести - реологии - крипа - при очень малых скоростях деформации и/ или при температурах, близких к температуре плавления.

В случае сложного поля внешних напряжений или неоднократного повторения деформаций возникают несколько систем скольжения, часто пересекающихся. При этом на поверхности кристаллов нередко появляются штриховки или полосы скольжения.

Особенности деформационных двойников: двойники приурочены к участкам деформации, зонам дробления. При этом одни и те же системы двойников могут пересекать несколько кристаллов, расположенных рядом; в пределах участка деформации все зёрна сдвойникованы; двойниковые пластинки обычно тонкие, многочисленные, часто клиновидные или линзовидные. Одной из интересных особенностей процессов деформационного двойникования является взаимоотношение ранних двойниковых пластин с более поздними, которые пересекают ранние, иногда поглощают их, иногда развиты внутри ранних.

Пластические деформации путём блокирования весьма широко распространены. В результате механического воздействия в кристалле появляются блоки, развёрнутые относительно друг друга. Границы между этими блоками не кристаллографические. Форма блоков разнообразная, часто угловатая. Довольно правильные угловатые очертания типичны для систем таких блоков - внутренних изломов в кристаллах, которые именуют кинкбендами. Кинкбенды возникают при относительно кратковременном интенсивном (мощном) механическом воздействии.

16.3. Хрупкое разрушение кристаллов

Когда механические напряжения достигают и превышают предел прочности кристаллов, происходит их хрупкий разрыв, разделение кристалла на части путём их раздвига; возникают изломы, появляется спайность или отдельность.

Спайность – это хрупкое разрушение кристалла по системе гладких кристаллографически определённых плоскостей, которые ориентированы по направлениям наиболее слабых связей в кристаллической решётке. Таким образом, спайность – это свойство минералов, но не признак. Если кристалл вовсе не подвергался механическим (тектоническим, иногда тот же эффект даёт сильный электрический разряд) воздействиям, то никакой спайности не будет.

Степени совершенства спайности существуют от весьма совершенной до весьма несовершенной. Отдельность проявляется обычно в заметно деформированных кристаллах с двойниковыми прослойками.



Рис. 16.1. Вивианит



Рис. 16.2. Антимонит на не деформированном кварце



Рис. 16.3. Кварц с турмалином-шерлом
40 мм



Рис. 16.4. Сломанный и залеченный
кристалл кварца, 56x26 мм

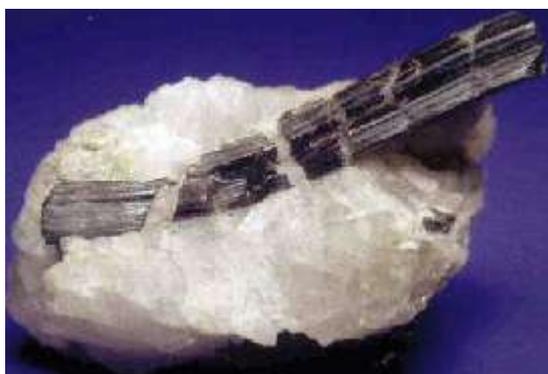


Рис. 16.5. Рутил в жильном кварце, 28
мм



Рис. 16.6. Рутил в кварцитах.
Слюдорудник. Кыштым, Южный Урал



Рис. 16.7. Кристалл изумруда 40 мм в слюдитах – цвиттерах. Изумрудные Копи, Средний Урал



Рис. 16.8. Кристалл аквамарина в кварце. 75x35 мм. Альпийская жила, Швейцария

На рисунке 16.9 показаны брекчированные раздробленные кристаллы пирита, сцементированные не деформированным халькопиритом с эвключениями сфалерита (чёрный).

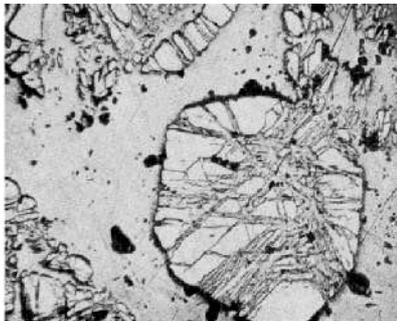


Рис. 16.9. Брежированные кристаллы пирита. В отраженном свете при 1 николе, 3 мм. Дастакерт, Армения



Рис. 16.10. Флюорит – выколки по спайности, Кермет-Тас, Киргизия

Механические деформации кристаллов, объём которых со временем увеличивался или уменьшался при полиморфных превращениях:

- сотовый кварц (рис. 16.11) из гранитных пегматитов Волыни, испытавший $\beta \rightarrow \alpha$ переход. Трещины возникли при уменьшении объёма, в них масса газовых включений.
- Висмут (рис. 16.13) увеличивается в объёме при переходе из жидкого состояния в твёрдое, подобно воде. Следовательно, такая картина - свидетельство кристаллизации висмута выше температуры его плавления = 271°C .

Примером механических деформаций кристаллов около радиоактивных включений, объём которых со временем увеличивался является минерал плагиоклаз около кристалла ортита (рис. 16.14).



Рис. 16.11. Сотовый кварц



Рис. 16.12. Пироп с включениями коэсита, частью превращённого в кварц. Пироп-коэситовые кварциты. Дора-Майра

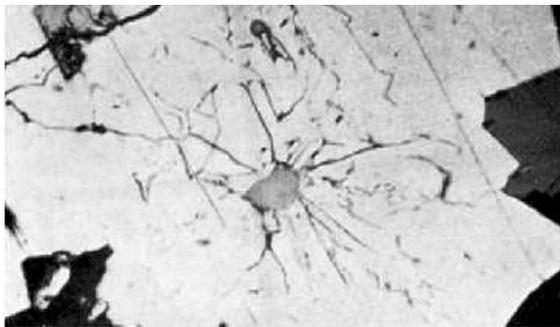


Рис. 16.13. Трещины в никельскуттерудите $NiAs_3$ около включения висмута 0.7 мм. Шнееберг, Рудные Горы, Германия. В отражённом свете

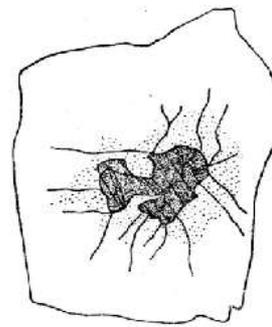


Рис. 16.14. Трещины в плагиоклазе около кристалла ортита (алланита), богатого торием и ураном

Примером механических деформаций кристаллов, объём которых увеличивался при гидратации является кристалл оливина (рис. 16.14).

Троктолиты – это оливин-битовнитовые габброиды со дна Атлантического океана. Оливин при частичной серпентинизации увеличился в объёме, что привело к развитию систем трещин в прилегающем плагиоклазе – битовните.



Рис. 16.15. Кристалл оливина, вдоль линий спайности превращённый в идингсит с увеличением объёма, с массой трещин. Пикриты траптовой формации. Плато Хараелах, Норильский регион

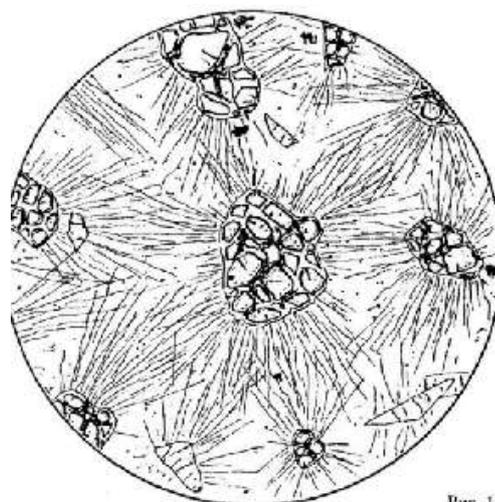


Рис. 16

Рис. 16.16. Троктолиты

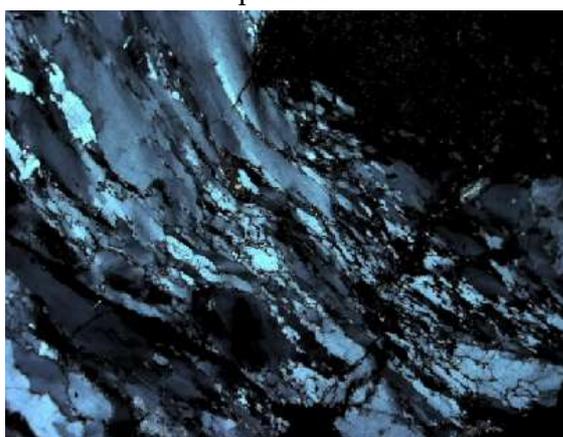


Рис. 16.17. Интенсивно деформированный (тектонизированный) кристалл кварца

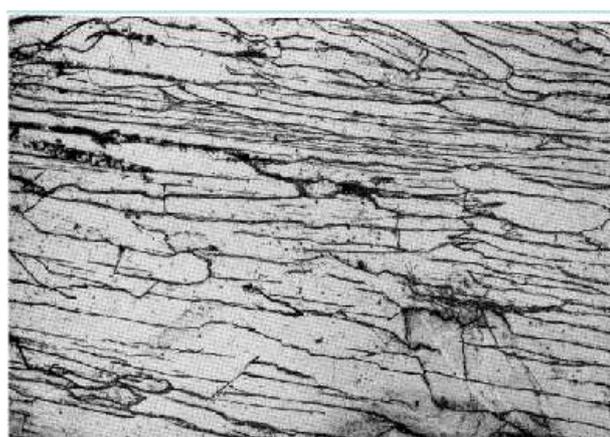


Рис. 16.18. Текстура течения деформированных кристаллов галита $NaCl$ – каменной соли под давлением

Лекция 17. Растворение кристаллов

17.1. Скульптуры растворения кристаллов

Изменение и уничтожение индивидов – эти процессы на стыке онтогении и филогении минералов.

Когда кристалл входит в контакт со своей недосыщенной метеринской средой (обычно жидкой или газообразной) или с одной из реагирующих с ним жидкой или газообразных сред, то, как правило, кристалл частично или полностью разрушается. Разрушение не всегда одноактный процесс. Существуют все стадии растворения от образования мельчайших структур травления до полного уничтожения минерала. Формы растворения разнообразные, обычно округлые до плоскогранных (при малой скорости растворения).

Учеными установлена теснейшая связь ямок травления (растворения) с дислокационной структурой кристалла.

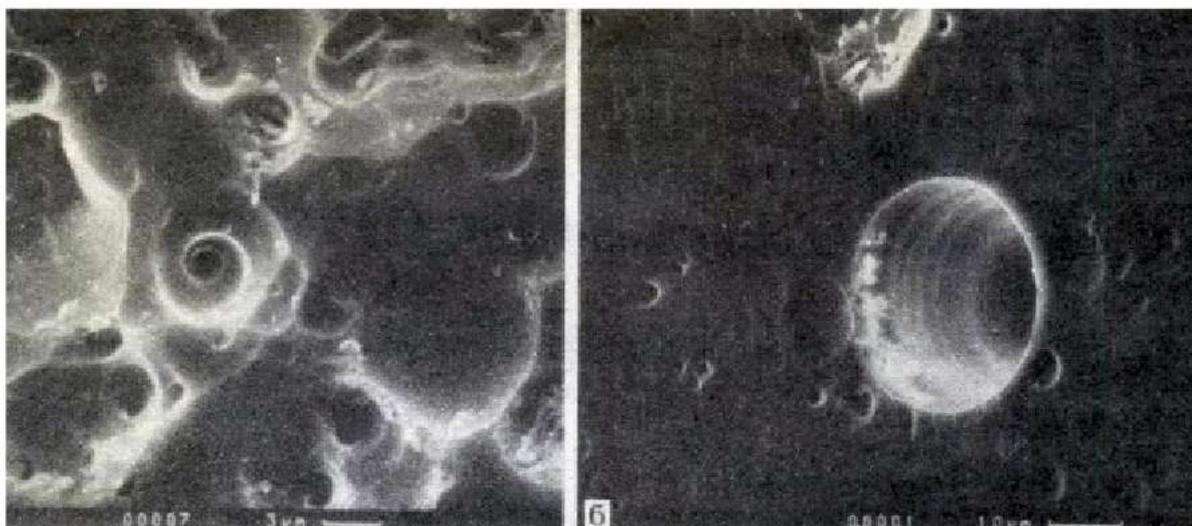


Рис. 17.1. Ямки – микрополости – скульптуры травления по винтовой дислокации в сапфире. Фото Р.Ю. Орлова

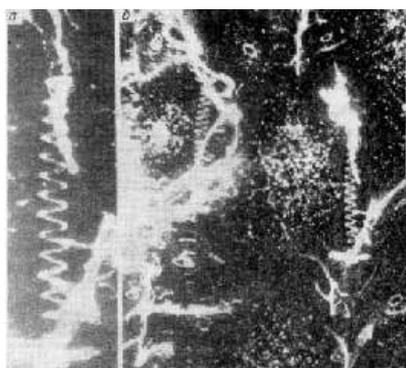


Рис. 17.2. Микрополости во флюорите



Рис. 17.3. Микрополости в арсениде галлия

Микрополости – каналы травления по винтовым дислокациям.

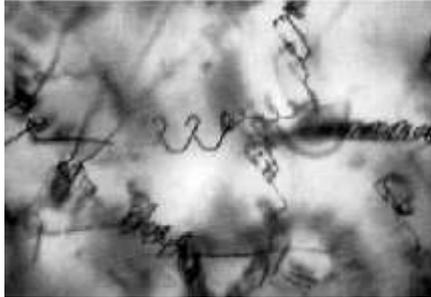


Рис. 17.4. Микрополости в кристаллах пиропа из кимберлитов Якутии

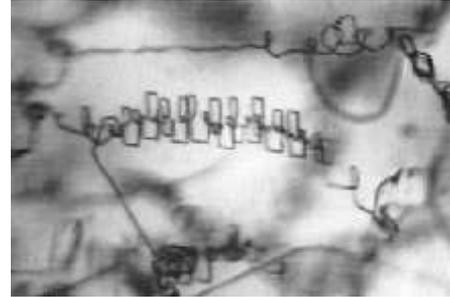


Рис. 17.5. Микрополости в кристаллах пиропа из кимберлитов Якутии

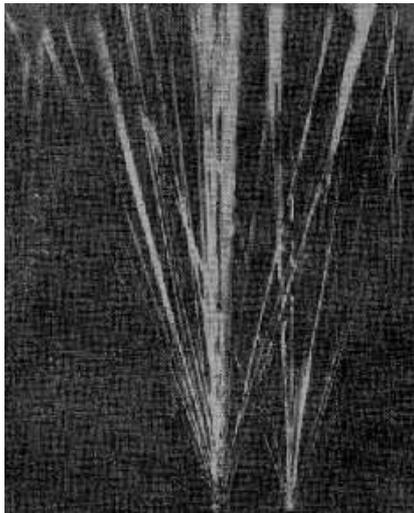


Рис. 17.6. Микрополости в кристаллах кварца

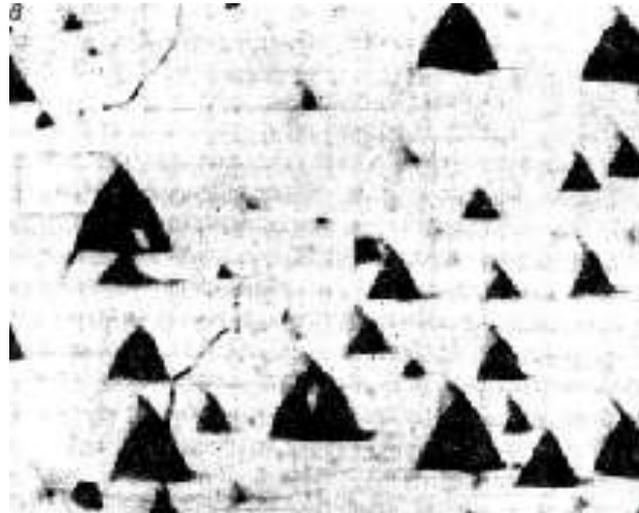


Рис. 17.7. Мельчайшие ямки травления на поверхности кристалла кварца

Различные грани кристалла растворяются с неодинаковой скоростью. Те грани, которые растворяются наиболее интенсивно, обычно не покрываются ямками и холмиками травления, остаются более или менее гладкими – пинакоид у берилла, ромбоэдр у кварца, пирамиды у топаза. Грани кристалла, которые растворяются с наименьшей скоростью, обычно покрыты многочисленными и наиболее развитыми скульптурами растворения - ямки травления (иногда их называют вицинали травления; в отличие от вициналей роста – это углубления на поверхности кристалла, а не наросты), желобки, каверны, конусы, отрицательные пирамиды и дипирамиды, призмы, их разнообразные комбинации. Это грани призмы и у берилла, и у кварца, и у топаза. Особенно охотно растворение происходит вдоль плоскостей спайности, отдельности и в зонах дробления внутри кристалла. Поэтому ямки травления на кристаллах периклаза со спайностью по кубу - квадратные, на кристаллах флюорита со спайность по октаэдру – треугольные.

По форме фигур травления и по их ориентации можно определяют присутствие тех или иных элементов симметрии и то, представляет ли данное тело монокристалл,

поликристалл или двойник. Так, на граня ромбоэдра у кальцита ямки – фигуры травления имеют плоскости симметрии, а ямки травления у доломита не имеют плоскостей симметрии.



Рис. 17.8. Скульптуры растворения кристаллов алмаза. 10x10 мм, 17.8 карат. Бразилия



Рис. 17.9. Треугольники травления на гранях октаэдра

Следы травления – растворения по крайней мере двух стадий:

1. Медленное растворение с образованием правильных и довольно крупных отрицательных пирамид; правый кристалл после этого бы расколот;
2. Быстрое растворение с образованием мелко бугорчат рельефа.



Рис. 17.10. Скульптуры растворения кристаллов алмаза



Рис. 17.11. Скульптуры растворения кристаллов алмаза

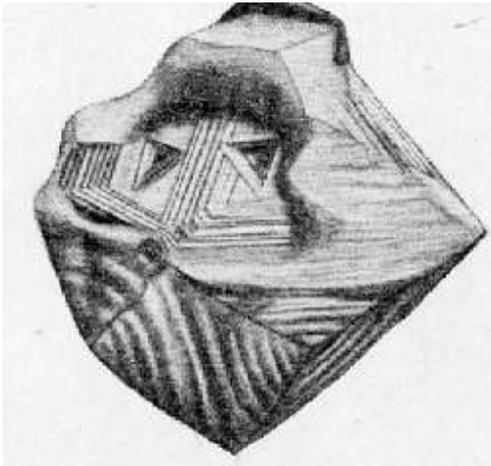


Рис. 17.12. Скульптуры растворения кристаллов алмаза. Рисунок А.Е. Ферсмана

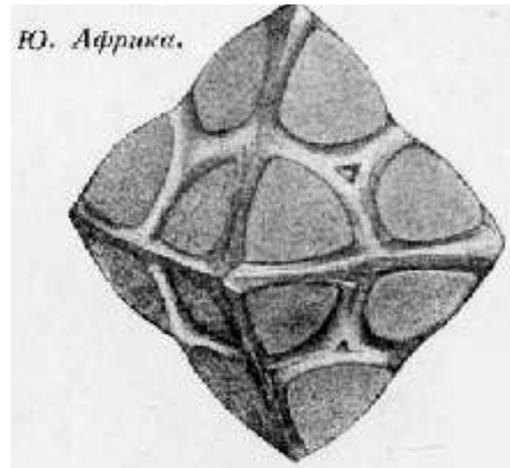


Рис. 17.13. Скульптуры растворения кристаллов алмаза. Рисунок А.Е. Ферсмана



Рис. 17.14. Берилл – гелиодор. 12x9 см. Гранит, пегматиты, Волынь, Украина

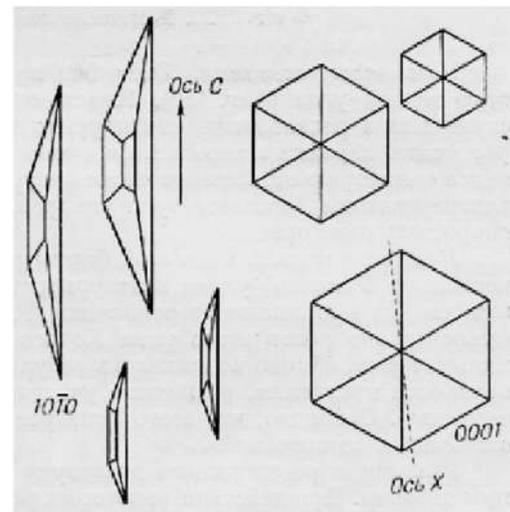


Рис. 17.15. Фигуры травления на гранях апатита

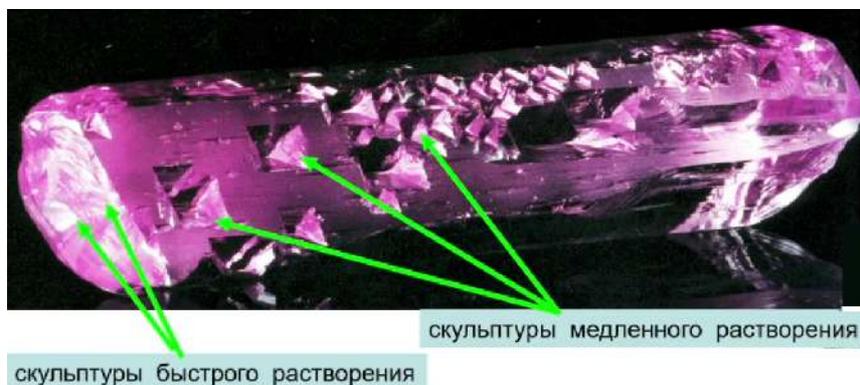


Рис. 17.16. Сподумен – кунцит. 95x28 мм, Минас Жераис, Бразилия

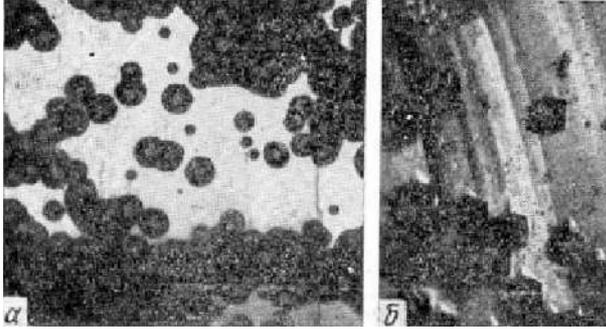


Рис. 17.17. Два зарождения фигур травления на грани пинакоида

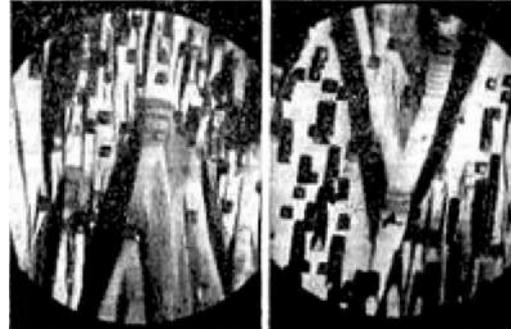


Рис. 17.18. Два зарождения фигур травления на поверхности излома



Рис. 17.19. Берилл – гелиодор. Гранитные пегматиты, Волянь, Украина. 80x30x30 мм



Рис. 17.20. Берилл – гелиодор. Гранитные пегматиты, Волянь, Украина

Поверхности испарения – сублимации.

Лед может не переходить в состояние воды, а сразу испаряться; аналогично ведет себя сера. На рисунках 17.21, 17.22 показаны кристаллы серы с лакунами сублимации.



Рис. 17.21. Ямки на поверхности кристалла йодида-сульфида сурьмы. 0.5 мм

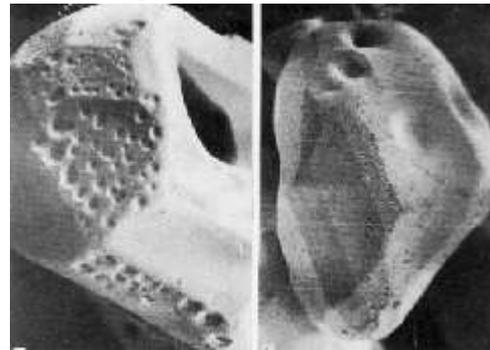


Рис. 17.22. Ямки на поверхности кристаллов серы размером 0.2 мм. Из возгонов угольного пожара

17.2. Определение полного растворения

Установление факта полного растворения кристаллов и сферолитов по форме отпечатков граней, индукционных поверхностей, по форме полостей среди

сохранившихся от растворения минералов обычно не вызывает серьёзных затруднений, так же, как и установления полного растворения ядер кристаллов. Трудности возникают при определении признаков полного растворения внешних зон кристаллов и сферолитов в друзовых полостях.

Иногда растворение внешних зон кристаллов удаётся восстановить по следующим признакам:

- 1) сохранение реликтовых внешних границ кристаллов минералами - присыпками;
- 2) сохранение отпечатков от совместно растущих кристаллов при резко анизотропном растворении их внешних граней.

При явлениях полного растворения сохранение формы индивидов и структурных особенностей агрегата возможно во многих случаях:

- сохранение формы растворившегося минерала труднорастворимым зернистым агрегатом (тонкозернистый кварц по карбонату, бариту, флюориту; тонкозернистый пластинчатый барит по флюориту, карбонату);
- сохранение формы корками труднорастворимых минералов (корки гематита, кварца – по бариту, карбонату, ту, флюориту);
- сохранение формы труднорастворимыми продуктами замещения или фазовых превращений, которые развиты по внешним зонам роста, по трещинам спайности или по характерным плоскостям отдельности (полые трубчатые псевдоморфозы аргентита – акантита по самородному серебру).

Вид исчезнувшего минерала определяется:

а) сопоставлением формы псевдоморфоз, пустот, структур – текстур агрегатов в участках растворения с выделениями минералов в участках, не затронутых растворением;

б) сопоставлением места исчезнувшего минерала в пространстве и во времени с соответствующими минералами, сохранившимися от растворения;

в) установлением связи процессов регенерации и растворения (состав растворённого минерала может быть установлен по составу регенерированного);

г) геохимическим анализом процесса (при неполном растворении за основу берутся реликты минерала).

Лекция 18. Регенерация кристаллов

Регенерация – восстановление структуры и свойств индивида после его повреждения, как у живых организмов. Для кристалла *регенерация* определяется как восстановление плоскогранности, пряморёберности, островершинности, нарушенных при раскалывании и/или частичном растворении.

Исходная поверхность – неровная или крайне неровная, с массой выступов и впадин. Поэтому начальный этап регенерации – рост «агрегатный» между бугорками, что приводит к массовому захвату микроскопических включений раствора (среды кристаллизации). По этой причине зачастую регенерированные участки – мутные или даже молочно- белые среди прозрачного хрусталя, кальцита, флюорита, барита.

При регенерации сначала поверхность растворения покрывается бугорками роста с иррациональными, несингулярными «гранями», затем плоскими участками – сингулярными, ориентировка которых отвечает возможным граням кристалла, включая грани с высокими индексами. Далее грани с высокими индексами (быстро растущие) выклиниваются. Они уступают место рациональным граням, растущим послойно, относительно медленно. Степень завершенности регенерации зависит прежде всего от масштаба повреждения. Поэтому одновременно возникшие и регенерированные осколки кристаллов кварца в одной полости одной кварцевой жилы могут являть широкий спектр полноты завершенности процесса регенерации – мелкие уже полностью регенерированы, т.е. правильно оформлены, крупные – далеки от завершенности.

Промышленное получение кристаллов кварца идёт за счёт регенерации – нарастания на не существующую как грань поверхность пинакоида.

Типичное начало регенерации показано на рисунке 18.1.



Рис. 18.1. Кварц – начало процесса регенерации. Линейка – 10 микрон

Жильный кварц на рисунке 18.2 – прозрачный и заметно корродированный. Вокруг возникла белёсая оторочка волокнистого регенерированного кварца массой газожидких включений, которые придают молочно-белую окраску.

Крупнокристаллический прозрачный дымчатый кварц на фотографии (рис. 18.3) заметно корродирован. Вокруг возник белёсая оторочка волокнистого регенерированного кварца с газовой-жидких включений, которые придают молочно-белую окраску.



Рис. 18.2. Жильный кварц



Рис. 18.3. Крупнокристаллический прозрачный дымчатый кварц



Рис. 18.4. Регенерация кристаллов кварца



Рис. 18.5. Гранитные пегматиты Бразилии. Музей «Земля и люди», Болгария. Фото: Н.Н. Жуков



Рис. 18.6. Гранитные пегматиты Бразилии



Рис. 18.7. Гранитные пегматиты Бразилии



Рис. 18.8. Регенерация кристаллов берилла. 119 мм. Минас Жераис, Бразилия



Рис. 18.9. Регенерация кристаллов берилла. 118 мм. Минас Жераис, Бразилия



Рис. 18.10. Регенерация кристаллов берилла. До 15 мм. Афганистан

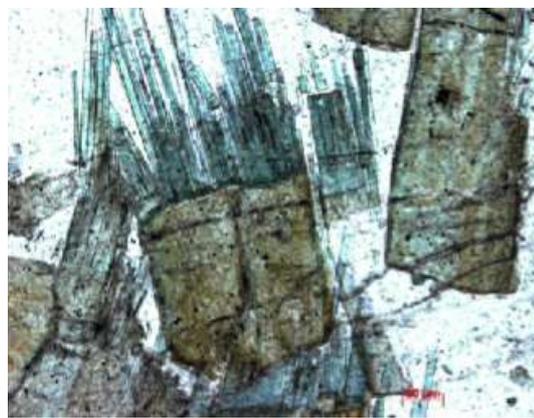


Рис. 18.11. Регенерация кристаллов турмалина – шерла. Средний Урал. Фото: Э.М. Спиридонов

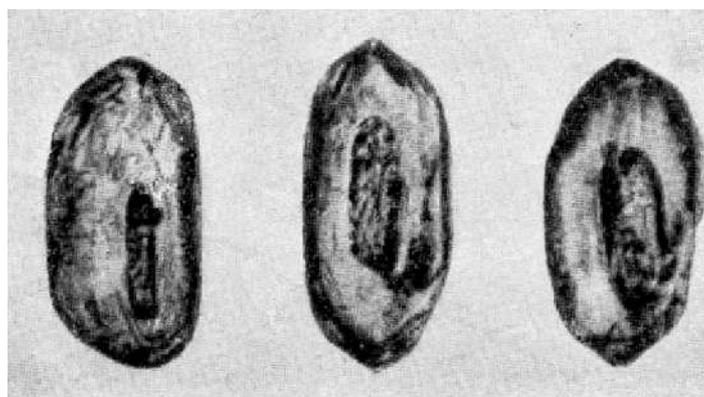


Рис. 18.12. Цирконы с отчетливыми сердцевинами, оси которых могут косо располагаться к осям наростов

Лекция 19. Псевдоморфозы

Содержание термина отражает противоречие между формой и содержанием минерального тела.

Форма первичного минерала (протоминерала) заполняется иным содержанием - новообразованиями иного минерала или нескольких минералов. Иногда бытует термин отрицательная псевдоморфоза для полых образований.

Псевдоморфозы - продукты химического и физического изменения индивидов протоминералов, а также агрегатов протоминералов и фоссилизации органических остатков с сохранением их формы и размера. Истинные псевдоморфозы мономинеральные, полиминеральные, агрегативные, полые – контурные, частичные и полные

Изучение псевдоморфоз зачастую лежит в основе исследования процессов рудогенеза: таких, как процессы образования метасоматитов. Именно псевдоморфный характер процессов метасоматоза обусловил что эти процессы происходят при постоянном объёме (правило или за Вальтера Линдгрена). Грандиозный масштаб явлений псевдоморфизации. Форма значительно более устойчива, чем содержание.

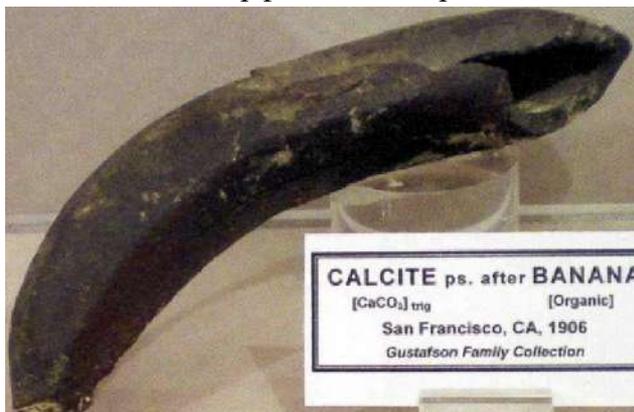


Рис. 19.1. Псевдоморфозы по банану (биоморфозы кальцита)



Рис. 19.2. Биоморфозы кальцита по цветку розы



Рис. 19.3. Халькопирит по рыбьей чешуе. 43 мм. Масфельд, Германия



Рис. 19.4. Малахит по халькопириту, который заместил листья. Пермское Приуралье



Рис. 19.5. Фитоморфозы халцедона по древесине ствола *Araucarioxylon arisonicum*. Триас, 220 Ма. 990x745 мм

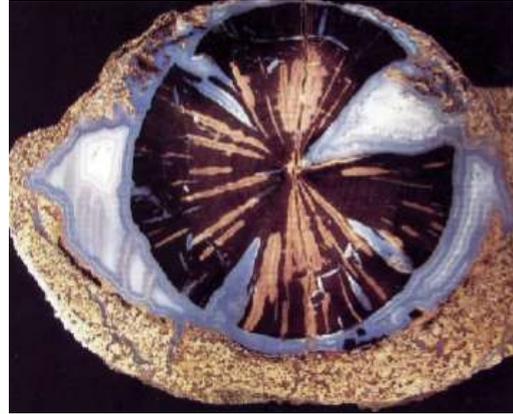


Рис. 19.6. Фитоморфозы халцедона по древесине ствола сикамора. 230 мм. Вайоминг, США



Рис. 19.7. Раковины аммонитов, ранее замещенных фосфоритами. Юрские глины, береговые обрывы Волги у Симбирска



Рис. 19.8. Псевдоморфозы сидерита по крабу внутри раковины пелециподы. Фото Н.В. Чуканова

В соленосных толщах можно нередко встретить отпечатки кристаллов галита.



Рис. 19.9. Глиняные слепки по кристаллам галита. Фото Е.В. Путинцевой



Рис. 19.10. Отпечатки кристаллов галита в красноцветных аргиллитах ордовика. Коршуновское месторождение, юг Восточно-Сибирской платформы

Псевдоморфные замещения чрезвычайно разнообразны. На рисунке 19.11 показано, как кристалл соли может быть замещен самородной медью.



Рис. 19.11. Псевдоморфоза меди по галиту



Рис. 19.12. Псевдоморфозы кальцита по икаиту



Рис. 19.13. Известковые конкреции со дна Балтийского моря. Псевдоморфозы кальцита по икаиту



Рис. 19.14. Биоморфозы благородного опала по меловым динозаврам, Австралия

Один из самых распространенных минералов – мушкетовит – псевдоморфоз магнетита по гематиту, т.е. форма гематита, а состав – магнетит (рис. 19.15).



Рис. 19.15. Мушкетовит, Магнитогорское месторождение. Малый Куйбас



Рис. 19.16. Псевдоморфозы пирита по пирротину, Тетюхе, Приморье

Лекция 20. Друзы. Ортотропизм роста. Геометрический отбор. Параллельно-шестоватые агрегаты

20.1. Понятие минерального агрегата

В природе отдельные кристаллы встречаются редко. Более распространены их различные срастания – *агрегаты*.

Минеральный агрегат есть совокупность соприкасающихся минеральных индивидов, жёстко закреплённых друг относительно друга в пространстве. Простые минеральные агрегаты состоят из синхронно выросших индивидов. Сложные минеральные агрегаты - из синхронно и последовательно выросших агрегатов. *Структура* минерального агрегата (его строение) определяются формой, размерами и взаимными отношениями слагающих его индивидов. *Текстура* минерального агрегата (термин имеет двойную смысловую нагрузку) – в кристаллохимии и материаловедении – направление кристаллографической ориентировки слагающих его индивидов; в минералогии, петрографии и учении о полезных ископаемых - иное, известное Вам.

Монокристалльный индивид (в том числе кристалл с дислокациями и скелетный кристалл) представляют собой кристаллическое пространство, которое можно "обойти", оперируя законами пространственной решётки. Из одного индивида в другой нельзя перейти по соображениям симметрии, но и потому, что индивиды ограничены поверхностью раздела – дислокационной границей или другим нарушением непрерывности. Расщепляющийся в сферолит кристалл является до тех пор "индивидом" (сферокристаллом), пока все слагающие его лучи связаны непрерывно в одно целое, позволяя обойти (хотя и с повторением хода) весь индивид. Как только в результате расщепления отдельные участки кристалла полностью отграничатся пространственно от остальных частей, он превращается в агрегат – сферолит.

В качестве критерия для выделения минерального агрегата принимается *пространственная обособленность* и *структурно-текстурное равенство* слагающих агрегат индивидов. Связь индивид – агрегат относительная, они относятся один к другому как часть к целому. Любой агрегат состоит из индивидов минералов и, в то же время, является составной частью агрегата более высокого порядка, выступая в нём как индивид.

Агрегаты – это надкристаллические формы организации вещества атомов и молекул. Форма минеральных агрегатов в значительной степени зависит от размера индивидов. Минеральные агрегаты зернистые – крупно-, средне-, мелкозернистые и плотные (тонкозернистые). Минеральные агрегаты могут быть параллельно-шестоватые, лучистые, радиально- лучистые, листоватые, концентрические, сферолитовые, сфероидолитовые. Скопления сферолитов или оолитов минеральные агрегаты – оолитовые, пизолитовые, сферолитовые. В трещинах горных пород и на их поверхности часто развиты дендритовые поликристаллические минеральные агрегаты. В открытых полостях:

- сталактитовые,

- гроздевидные,
- почковидные минеральные агрегаты.

Минеральные агрегаты, как и индивиды минералов, проходят стадии зарождения, роста и изменения.

Ортотропизм – рост кристаллов преимущественно в направлении, перпендикулярном к плоскости или линии его зарождения. Причина ортотропизма чисто геометрическая: кристаллы растут произвольно в стороны только до тех пор, пока не приходят в соприкосновение друг с другом. В дальнейшем в ходе геометрического отбора выживают те из них, для которых направление максимальной скорости роста расположено перпендикулярно к субстрату.

Стадии роста:

- отдельными кристаллами,
- друзовая,
- параллельно-шестоватыми агрегатами.

20.2. Образование друз

Процесс образования друз – незавершённый процесс заполнения пространства кристаллами. Рост может остановиться на любой стадии. В конечном итоге после отбора остаются индивиды, образующие параллельно-шестоватые агрегаты, рост которых может продолжаться бесконечно.

При росте на неровной поверхности субстрата тенденция к геометрическому отбору увеличивается как за счёт отсутствия преимущественной ориентировки зародышей, так и за счёт неодинакового их расположения в пространстве, благодаря чему более высоко расположенные зародыши оказываются в выгодном положении.



Рис. 20.1. Друза дымчатого кварца на кристаллических сланцах, Швейцария. Фото Д. Тонкачеева



Рис. 20.2. Друза дымчатого кварца. Швейцария. Минералогический музей Цюриха



Рис. 20.3. Друза кварца. Мадан, Родопы, Болгария



Рис. 20.4. Друза кварца и сфалерита. Мадан, Родопы, Болгария



Рис. 20.5. Друза кальцита



Рис. 20.6. Друза кальцита. Мадан, Родопы, Болгария

20.3. Геометрический отбор

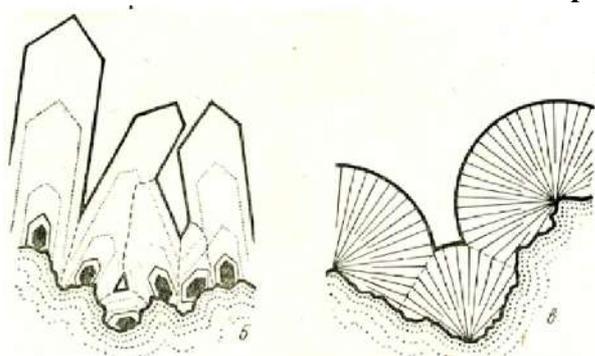


Рис. 20.7. Стадии друзового роста кристаллов и сферокристаллов на неровной (слева) и ровной (справа) подложке

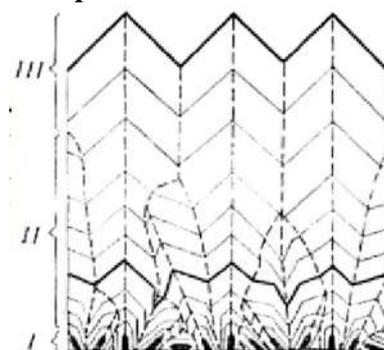


Рис. 20.8. Диаграмма стадий группового роста кристаллов

Стадии роста:

1 стадия – кристаллы зарождаются на подложке в произвольном положении.

2 стадия – кристаллы растут, начинают соприкасаться друг с другом. В этот момент максимально наклонные кристаллы быстрее соприкасаются и прекращают рост. Некоторые кристаллы начинают иметь преимущество – это генетический отбор.

3 стадия – кристаллы, перпендикулярные подложке растут главной осью.

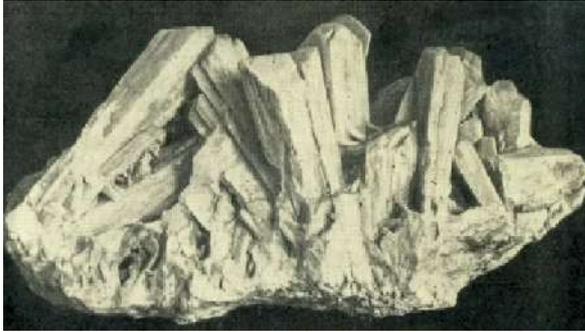


Рис. 20.9. Огромная друза данбурита.
Бороносные известковые скарны.
Дальний Восток

Рис. 20.10. Огромная друза данбурита.
Бороносные известковые скарны.
Дальний Восток

Зоны геометрического отбора в кристаллах альбита показаны на схематическом рисунке 20.11.

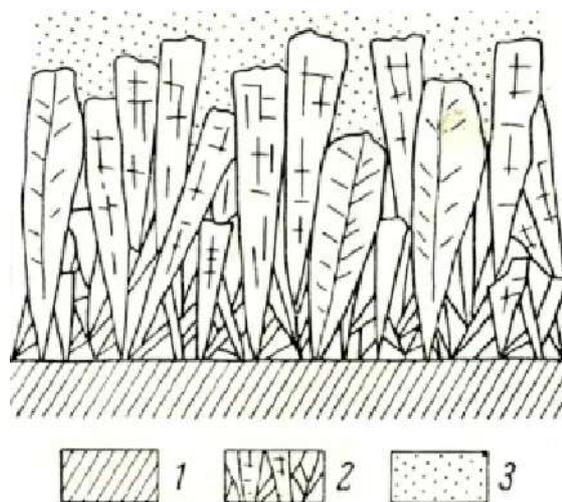


Рис. 20.11. Ориентировка клевеландита в лепидолито-альбитовых пегматитах. 1 – кварцево-слюдяные сланцы; 2 – клевеландит; 3 – мелкозернистый пидолито-альбитовый агрегат

Выявление зон геометрического отбора важно, поскольку становится ясен механизм роста данного минерального агрегата: это кристаллизация в открытом пространстве – скорость роста минерального агрегата меньше скорости приоткрывания полости путём тектонического раздвига и/или растворения, выщелачивания.

Надёжно определяется и направление роста минерального агрегата, то есть последовательность кристаллизации.

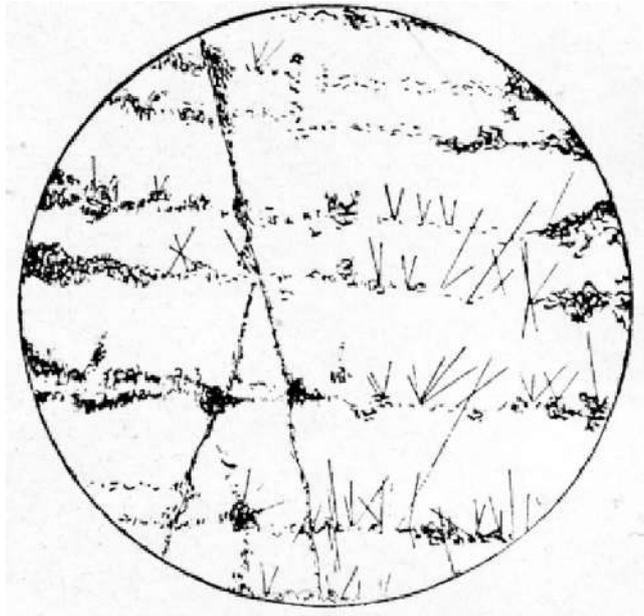


Рис. 20.12. Иглы рутила

Иглы рутила, развивающиеся в интервалах между микрополосками кварца, указывают на рост вещества в свободном пространстве.

Почковидные гигантозернистые агрегаты марганцовистого геденбергита. В основании каждого нового слоя скарнов проявлены зоны геометрического отбора. Таким образом, это агрегаты роста, а не замещения (растворение мраморизованных известняков опережает рост агрегатов скарновых минералов). Известковые скарны (выполнения) с полиметаллическим оруденением.

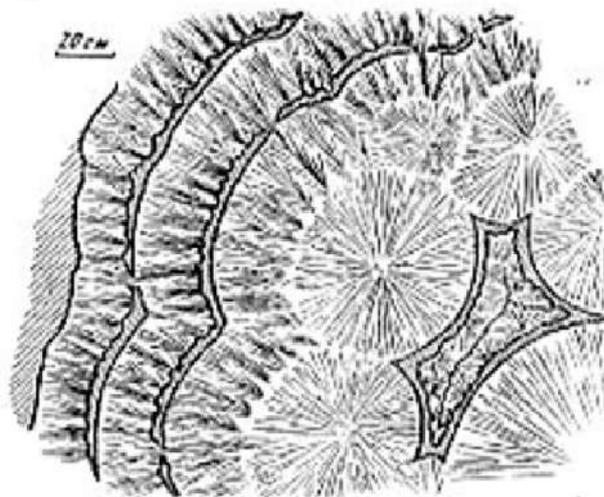


Рис. 20.13. Геденбергит-сульфидные сферолитовые и полосчатые текстуры.
Месторождение Тетюхе (Дальнегорское), Дальний Восток, Приморье

20.4. Параллельно-шестоватые агрегаты

Параллельно-шестоватые агрегаты 1 типа по Д.П. Григорьеву.

В ходе геометрического отбора выживают те из кристаллов, для которых направление максимальной скорости роста расположено перпендикулярно к субстрату. В конечном итоге после отбора остаются индивиды, образующие параллельно-шестоватые агрегаты, рост которых может продолжаться бесконечно. Образованные таким образом параллельно-шестоватые агрегаты 1 типа по Д.П. Григорьеву – агрегаты, возникшие в условиях относительно свободного роста на подложке – субстрате в полостях, когда скорость роста минерального агрегата меньше скорости раскрытия этой полости. Способ питания растущих кристаллов со стороны их головок. Рост обычно симметричный по обеим сторонам жильной трещины.

Итак, *признаки параллельно-шестоватых агрегатов 1 типа:*

- в основании зона геометрического отбора;
- одинаковая ориентировка кристаллов в параллельно-шестоватой зоне, то есть в направлении наибольшей скорости роста, это главные оси кристаллов данного минерала;
- зона покрыта выставляющимися из агрегата головками кристаллов – у кварца это вершины ромбоэдров.

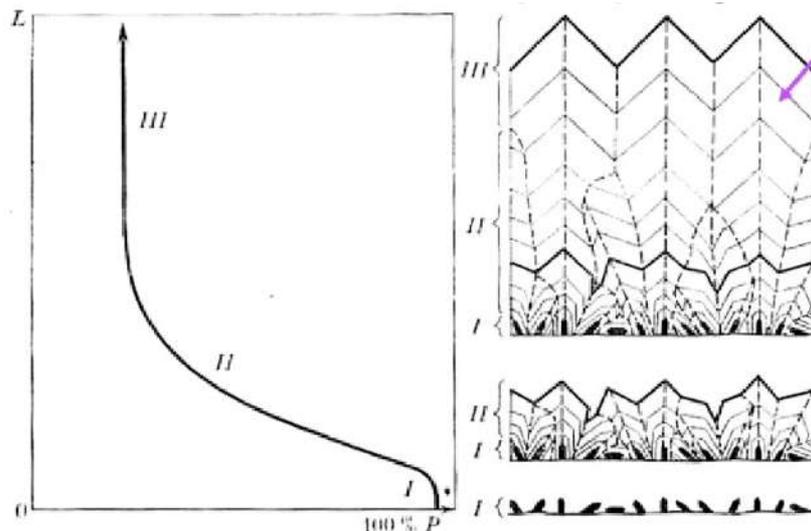


Рис. 20.14. Диаграмма и схема стадий группового роста кристаллов по Д.П. Григорьеву (1961 г.). Стадии роста: I – отдельными кристаллами; 2 – друзовая с геометрическим отбором; 3 – параллельно-шестоватая; P – число растущих индивидов, L – расстояние от поверхности нарастания

Обычно рост происходит при пассивном взаимодействии с подложкой – субстратом.

Рост друз при активном взаимодействии с кристаллическим субстратом хорошо изучен на примере кварца, выросшего на подложке халцедона. Первый "слой" кристаллов кварца «лежит» на сферолитах халцедона. При дальнейшем росте с учётом

геометрического отбора – борьбы за пространство – вырастают кристаллы кварца из зазоров, щелей между сферолитами.

Ещё одним примером является ориентированное нарастание кварца на кристаллы щелочного полевого шпата.

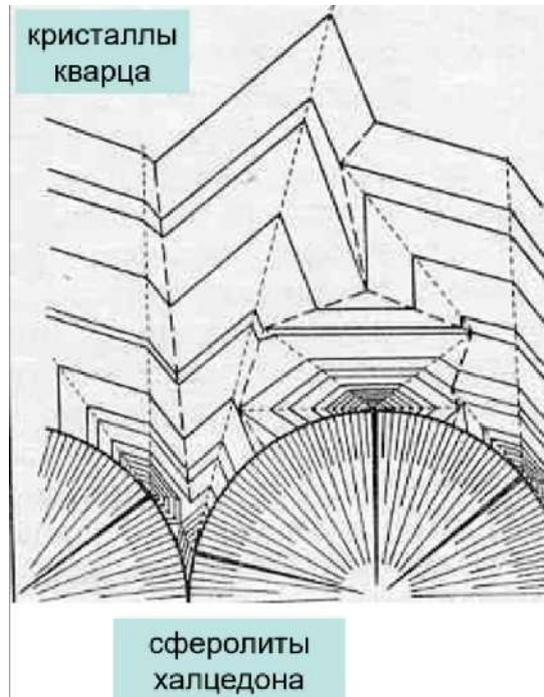


Рис. 20.15. Рост минеральных агрегатов

Параллельно-шестоватые агрегаты 2 типа по Д.П. Григорьеву.

Иной тип – это параллельно-шестоватые агрегаты 2 типа по Д.П. Григорьеву – это агрегаты без закономерной кристаллографической ориентировки шестиков кристаллов относительно их удлинения. Они образуются в условиях стеснённой кристаллизации без явлений геометрического отбора. Здесь скорость приоткрывания трещин меньше скорости роста кристаллов по любому кристаллографическому направлению. Приоткрывание возникшей трещины происходит мелкими толчками с амплитудой в десятые – сотые доли мм, что фиксируется иногда слоями включений в кристаллах. По этой причине каждый кристалл, независимо от его ориентировки, успевает подрасти любым своим кристаллографическим направлением вслед за отодвигающейся стенкой трещины. Нет геометрического отбора, нет и головок кристаллов. Необходимые условия медленного раздвигания стенок трещины чаще создаются не вследствие тектонических подвижек, а как результат кристаллизационного давления растущих кристаллов. Следовательно питание растущих кристаллов происходит «пяткой» за счёт растворов по порам и микротрещинам.

Такие агрегаты не всегда мономинеральные. Нередко их слагают два или более одновременно выросших минерала.

В процессе заполнения жильных трещин параллельно-шестоватые агрегаты 2 типа обычно отвечают ранней стадии формирования жил и их краевым частям.

Нередко агрегаты 1 и 2 типа чередуются в объёме жил.

Сколь угодно широко развиты также агрегаты массивные, то есть без предпочтительной, в том числе без параллельной, ориентировки индивидов. В таких агрегатах, естественно, отсутствуют явления геометрического отбора.



Рис. 20.16. Жилы гипса в коре выветривания колчеданного месторождения Блява, Южный Урал



Рис. 20.17. Жилообразные прослои гипса-селенита в глинисто-песчаных породах пермского возраста. Река Сылпа, Пермское Приуралье

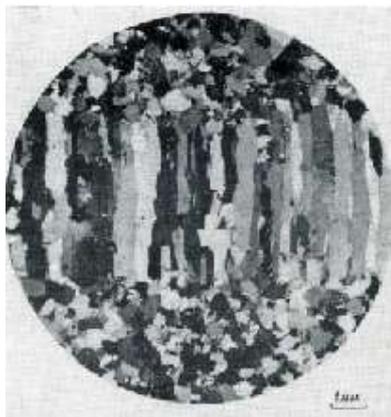


Рис. 20.18. Прожилок в кварцитах. Астраховское месторождение горного хрусталя. Шлиф. Николи х

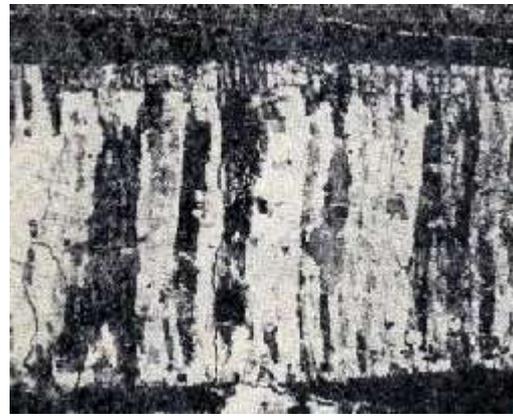


Рис. 20.19. Прожилок в алевролитах. Месторождение золота Сарылах, Якутия. Шлиф, николи х

20.5. Рост агрегатов нитевидных кристаллов

Достаточно широко распространены агрегаты нитевидных кристаллов. Нитевидные кристаллы часто вырастают на пористом основании, которое и является источником питания (отверстия микропор). Кристаллы растут основанием. На ровном пористом основании образуются параллельно-волокнистые агрегаты, в которых все

волокна перпендикулярны поверхности породы - подложки. Встречаются следующие типы агрегатов нитевидных кристаллов:

- агрегаты прямых нитевидных кристаллов одинаковой длины – корки постоянной толщины или цилиндры;
- агрегаты прямых нитевидных кристаллов различной длины – бугры, обособленные конусы среди сплошных корок;
- агрегаты расщеплённых нитевидных кристаллов, расщеплённых в центре, где скорость роста больше, пучки нитевидных кристаллов изгибаются от центра к периферии во все стороны, формируя антолиты (или антодиты);
- расщеплённые агрегаты нитевидных кристаллов вдоль определённой плоскости, в обе стороны, от которой происходит загибание пучков нитей, причём в одних случаях длина нитей постоянна, в других длина нитей постепенно меняется – агрегат изгибается в сторону, растущую с минимальной скоростью;
- расщеплённый агрегат изогнут в одном направлении, волокна, хотя и изогнуты, лежат в одной плоскости, в пределе форма агрегата – дуга, спираль, кольцо.

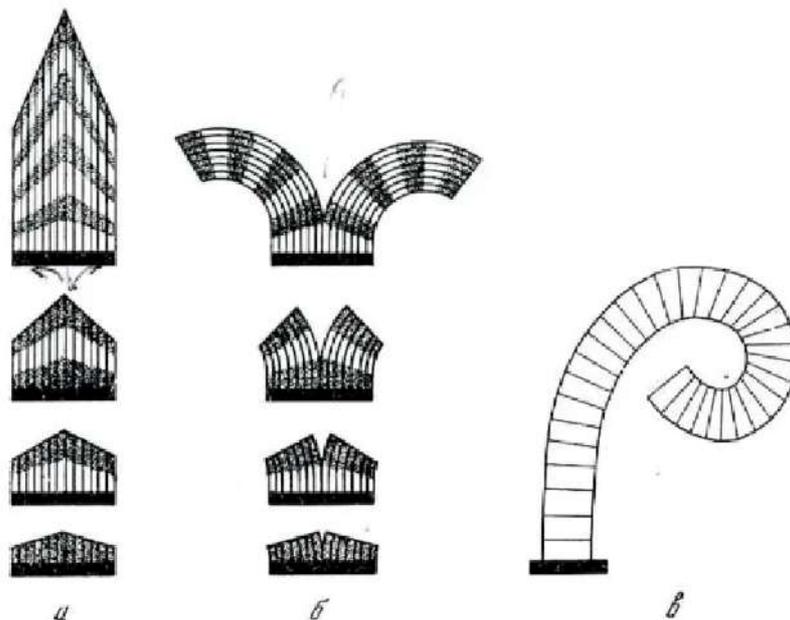


Рис. 20.20. Влияние различной скорости роста кристаллов, слагающих агрегат, на его форму: а – кристаллы не скреплены в агрегат; б – кристаллы скреплены в неделимый агрегат; отношение максимальной скорости роста к минимальной постоянно; в – отношение максимальной скорости роста кристаллов к минимальной со временем падает

Лекция 21. Границы – поверхности кристаллов в агрегатах (первичные: идиоморфные, ксеноморфные, индукционные)

21.1. Агрегаты

Минеральный агрегат – совокупность соприкасающихся минеральных индивидов, жёстко закреплённых друг относительно друга в пространстве.

Простые минеральные агрегаты состоят из синхронно выросших индивидов.

Сложные минеральные агрегаты состоят из синхронно и последовательно выросших агрегатов. *Структура* минерального агрегата – его строение определяется формой, размерами и взаимными отношениями слагающих его индивидов. *Текстура* минерального агрегата (термин имеет двойную смысловую нагрузку) – в кристаллохимии и материаловедении – направление кристаллографической ориентировки слагающих его индивидов.

В качестве критерия для выделения минерального агрегата принимается пространственная обособленность и структурно-текстурное равенство слагающих агрегат индивидов. Связь индивид – агрегат относительная, они относятся один к другому как часть к целому. Любой агрегат состоит из индивидов минералов и, в то же время, является составной частью агрегата более высокого порядка, выступая в нём как индивид.

Агрегаты – это надкристаллические формы организации вещества атомов и молекул. Форма минеральных агрегатов в значительной степени зависит от размера индивидов. Минеральные агрегаты (*МА*) зернистые - крупно-, средне-, мелкозернистые и плотные тонкозернистые. *МА* параллельно-шестоватые, лучистые, радиально-лучистые, листоватые, концентрические, сферолитовые, сфероидолитовые. Скопления сферолитов или оолитов *МА* – оолитовые, сферолитовые агрегаты. В трещинах горных пород и на их поверхности часто развиты дендритовые поликристаллические минеральные агрегаты.

Минеральные агрегаты, как и индивиды минералов, проходят стадии зарождения, роста и изменения. В минеральных агрегатах присутствуют реликтовые минералы (древние ядра кристаллов циркона в гранитоидах, алмаз, хромовый пироп, кианит в кимберлитах), сингенетичные минералы (для магматических пород – продукты магматической кристаллизации), диагенетичные минеральные образования (продукты распада высокотемпературных твёрдых растворов – агрегаты магнетита и ульвошпинели, далее магнетита и ильменита на месте титаномагнетита; калишпат и альбит на месте щелочного полевого шпат калишпат и кальсилит на месте лейцита; продукты упорядочения высокотемпературных фаз – ортоклаз, далее микроклин на месте санидина, низкие плагиоклазы на месте высоких плагиоклазов, кордиерит на месте индиалита), эпигенетичные минералы («вторичные» – гидротермал метасоматические новообразования, продукты выветривания, метаморфические новообразования).

21.2. Первичные поверхности роста кристаллов

Существует три типа первичных поверхностей роста кристаллов:

- *Идиоморфная поверхность* – собственная поверхность роста кристаллов - полногранная, скелетная, антискелетная, многоглавая регенерационная и другие. Однозначно определяется при рассматривании ростовых скульптур индивида, при объёмных наблюдениях.
- *Ксеноморфная поверхность* – поверхность отпечатывания чужой формы.
- *Индукционная поверхность* (термин А.Е. Ферсмана, 1915-1922), иначе компромиссная поверхность совместного роста, возникающая в процессе борьбы за пространство одновременно растущих, увеличивающихся в объёме индивидов.

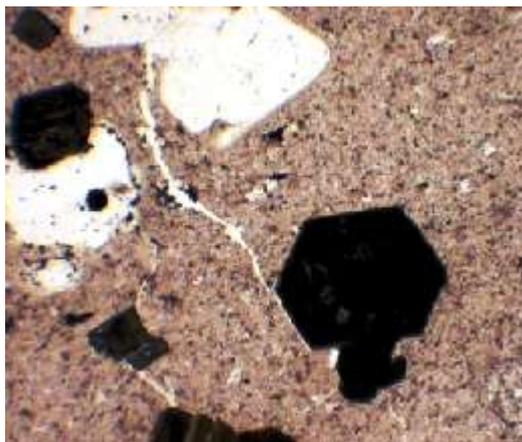


Рис. 21.1. Вкрапленники биотита в риодацитах мелового возраста. При 1 николе. Балаклава, Крым

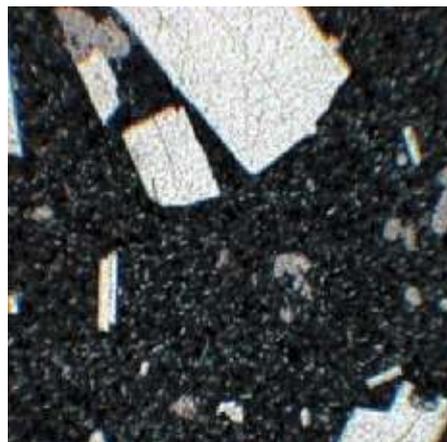


Рис. 21.2. Вкрапленники плагиоклаза в стекловатых андезито-базальтах. Николи х

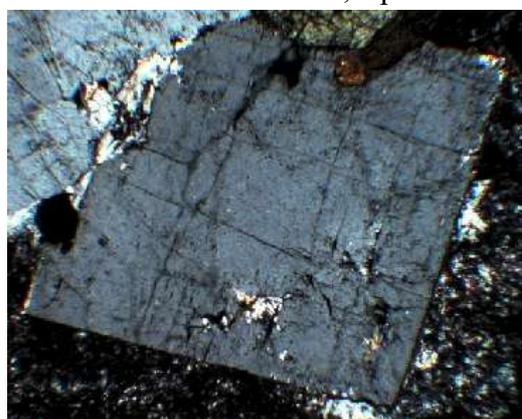


Рис. 21.3. Вкрапленники нефелина в берешитах. Николи х



Рис. 21.4. Кальцит в агатах Аджария, Грузия

Индукционная поверхность.

Индукционная поверхность (термин А.Е. Ферсмана, 1915-1922 г.г.), иначе компромиссная поверхность совместного роста, возникающая в процессе борьбы за пространство одновременно растущих, увеличивающихся в объёме индивидов одного и того же или различных минеральных видов. «Разграничение двух одновременно

кристаллизующихся веществ определяется цилиндрически искривленной поверхностью, образуемой ритмическим перемещением ребра между двумя возможными в месте соприкосновения гранями (псевдогранями) того и другого вещества. В этой общей форме закон взаимной индукции применим не только для различных веществ, но и для одного и того же вещества, на границе разграничения двух различно ориентированных кристаллических многогранников, а также для элементов ограничения кристалла в местах начала его роста» (Ферсман, 1922).

Если два или более минеральных тела – индивида (сферолита) совместно и одновременно увеличиваются в объёме, то в месте их соприкосновения возникают индукционные (компромиссные) поверхности, форма которых определяется соотношением скоростей передвижения поверхностей минеральных индивидов в различных направлениях. На образование таких поверхностей не оказывает влияние «кристаллизационная сила» или «кристаллизационная способность» минералов. Нет «наведения», «особого влияния» одного кристалла на другой. Индукционные поверхности совместного одновременного роста имеют одинаковые морфологические проявления как при росте минеральных агрегатов в открытых полостях, так и при метасоматическом росте – в метасоматических и в метаморфических горных породах.

Индукционные поверхности – это ступенчатые блестящие поверхности, покрытые характерной штриховкой, образуемой ритмическим перемещением ребра между двумя возможными в месте соприкосновения гранями того и другого индивида. Индукционная поверхность между индивидами аналогична поверхности, разделяющей пирамиды нарастания разных граней в самом кристалле, т.е. с поверхностью, образованной ребром между двумя гранями при росте кристалла. Элементы строения индукционной поверхности – псевдограницы (индукционные грани – плоские, округлые, более сложные), псевдорёбра (индукционные рёбра). Эти псевдограницы как правило блестящие узкие пол полоски или неправильные треугольники. Для большинства изученных образцов псевдограницы принадлежат к рациональным и часто достаточно важным в структурном отношении зонам кристалла. Между псевдогранями нередко входящие углы различной величины.

Индукционные рёбра – граница между двумя индукционными гранями.

Индукционные поверхности представляют наглядный пример проявления антисимметрии А. В. Шубникова на кристаллах.

На рисунке 21.5 показан сложный двойник: границы между двойниками аналогичны индукционным поверхностям роста кристалл – кристалл.



Рис. 21.5. Сложный двойник прорастания арагонита. Шорсу, Узбекистан



Рис. 21.6. Гипергенный кварц. Западный Казахстан

Встречаются кристаллы кварца (рис. 21.7), в которых, помимо индукционной штриховки, складывается абсолютно странная форма, обусловленная стеснённым совместным ростом с турмалином.

На фотографии (рис. 21.8) показан кристалл турмалина, на кристаллах которого штриховка – вертикальная.



Рис. 21.7. Индукционные поверхности. Красной стрелкой показан кристалл кварца, черными – турмалин

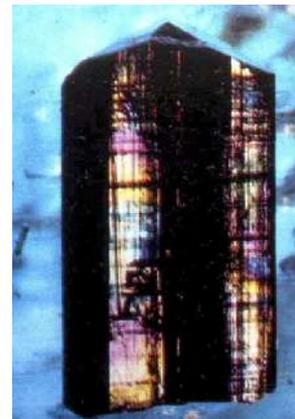


Рис. 21.8. Турмалин и окружающий берилл

На фотографии (рис. 21.9) помимо индукционной штриховки на кристаллах алмаза видна и их абсолютно странная форма, обусловленная стеснённым совместным ростом с гранатом и омфацитом (в эклогитах).

Странная форма у правого кристалла турмалина (рис. 21.10) и окончание у левого обусловлены стеснённым совместным ростом с бериллом.



Рис. 21.9. Индукционные поверхности роста на кристаллах алмаза



Рис. 21.10. Индукционные поверхности роста кристалл – кристалл: турмалина и окружающего берилла

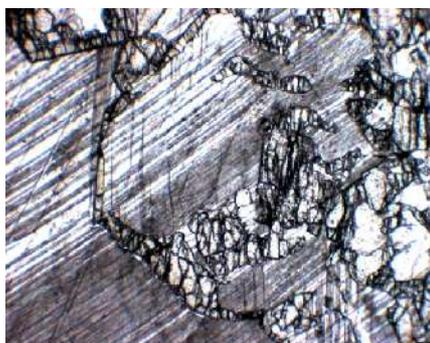


Рис. 21.11. Скарны с «футлярами» граната. Северный Кавказ. Шлиф при 1 николе



Рис. 21.12. Индукционные поверхности роста кристалл – кристалл: кварц-хлорит. Шлиф при 1 николе. Освещение усиленное

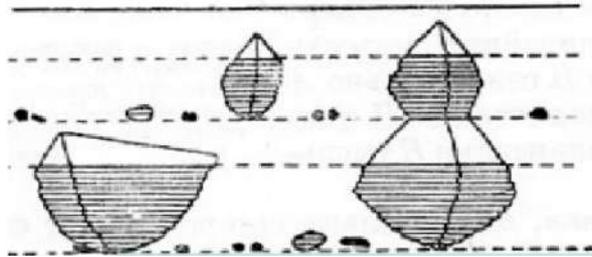


Рис. 21.13. Схема совместного роста кварц – флюорит



Рис. 21.14. Индукционное основание кристалла вюрцита в кальците



Рис. 21.15. Индукционное основание кристалла пирита 0.2. мм в кальците

Существенное замечание о механизме роста сферолитов халцедона: при наличии индукционных поверхностей совместного роста сферолит – кристалл (халцедон – кальцит) вариант образования из коллоидных растворов исключает

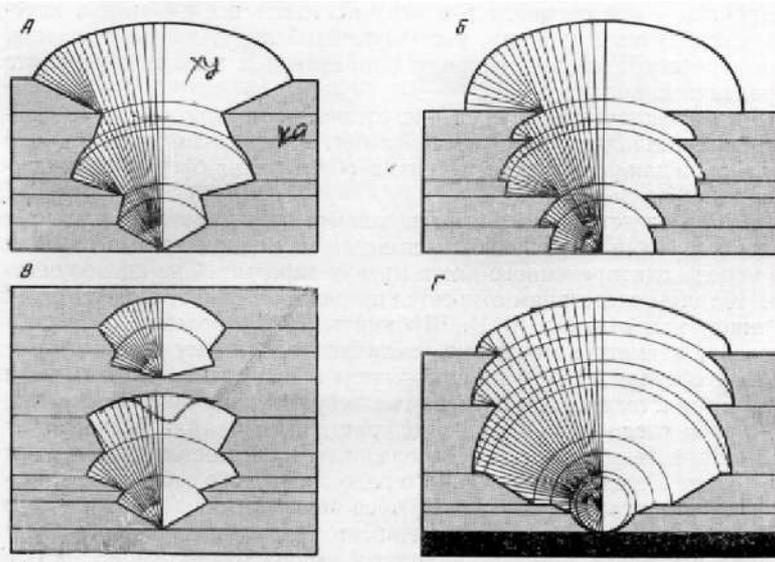


Рис. 21.16. Геометрическая модель совместного роста сферолита с монокристаллом
А – совместный непрерывный рост; Б – совместный прерывистый рост; В – совместный непрерывно-прерывистый рост; Г – совместный прерывисто-непрерывный рост

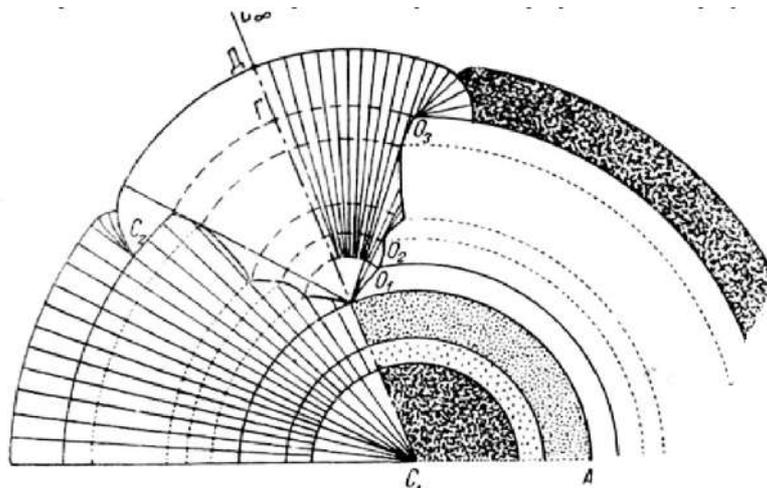


Рис. 21.17. Взаимоотношения сферолитов двух различных рядов при одновременном и прерывистом росте

Бывают агрегаты совместно и одновременно выросших кристаллов, где отсутствуют индукционные поверхности между соприкасающимися индивидами. Такие агрегаты – это агрегаты совершенных нитевидных кристаллов (асбесты, цилиндрит). Причина отсутствия индукционных поверхностей в таких агрегатах в том, что нитевидные кристаллы растут основаниями и получающиеся волокна в начале не соприкасаются. Такой рост нитевидных кристаллов происходит на пористом, полупроницаемом основании, на мембранах, в том числе возникающих при раскристаллизации коллоидных растворов.

Так, гипс-селенит и сходные агрегаты галита и эпсомита растут среди и на пористых глинах и аргиллитах, мергелистых известняках.

Данный механизм роста нитевидных кристаллов широко распространён: так образуются разнообразные агрегаты растворимых солей в месторождениях осадочных солей и боратов, в коре выветривания рудных месторождений, в пещерах, подземных горных выработках.

Лекция 22. Специфические структуры и текстуры минеральных агрегатов (первичные – ростовые)

Морфологическая единица структур – минеральное зерно, индивид.
Морфологическая единица текстур – минеральный агрегат.

Итак, *текстура* – сочетание в пространстве минеральных агрегатов, неравнозначных по структуре и минеральному составу.

22.1. Некоторые специфические структуры

Эвтектические структуры.

Эвтектики подразделяют на три типа:

- нормальные;
- аномальные;
- разделённые.

Нормальные эвтектики – фронт кристаллизации проходит по поверхности раздела расплав – две твёрдые фазы, находящиеся в эвтектическом срастании (графика кварц – ортоклаз или кварц – олигоклаз). Необходимое изменение состава достигается путём взаимного обмена атомов, т.е. существует диффузионный контроль, который из-за ограниченности (лимита) времени обычно приводит к слоистой структуре возникающих агрегатов. Если состав расплава отличен от эвтектического, то в начале кристаллизуется сверхэвтектическая фаза.

Аномальные эвтектики – кристаллические фазы тесно срослись, как и в нормальных, но их расположение иное - кристаллы вырастают в расплав попеременно, то одна, то другая.

Разделённые эвтектические структуры – здесь одна фаза начинает кристаллизоваться раньше и вызывает образование зародышей другой фазы, последняя в свою очередь вызывает зарождение первой и т.д.; в результате затвердевания всего расплава возникают колонии эвтектических срастаний двух фаз, выросших в разных точках объёма.

Среди разделённых эвтектик различают пластинчатые, стержневые, глобулярные. Пластинчатые и стержневые могут быть построены радиально. Расстояние между пластинами определяется прежде всего скоростью охлаждения, при высокой скорости охлаждения образуются тонкие слои.

Пример пластинчатых эвтектических срастаний: ортоклаз + кальсилит.

Стержневые эвтектические срастания: нередко графические кварц-полевошпатовые срастания.

Глобулярные эвтектические структуры: нередко орбикулярные и нодулярные хромшпинелид – оливиновые агрегаты.

Морфологические типы срастаний.

Выделяют 4 типа эвтектических срастания:

- пластинчатый;
- стержневой;

- глобулярный;
- игольчатый.

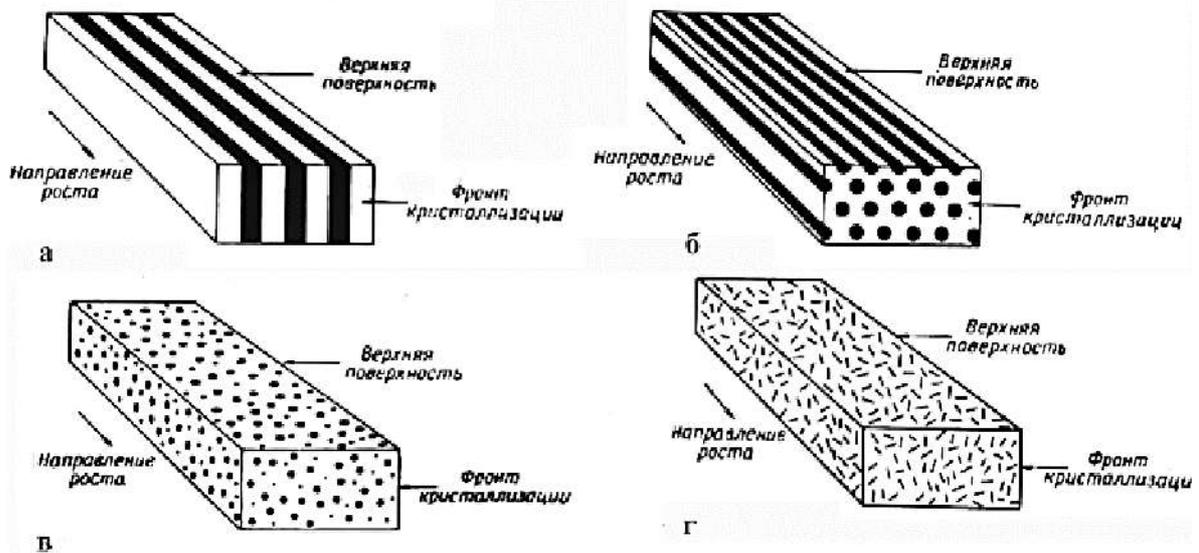


Рис. 22.1. Морфологические типы эвтектических сростаний (Вайнгард, 1967). *а* – пластинчатый; *б* – стержневой; *в* – глобулярный; *г* – игольчатый.

Разнообразные микроструктуры эвтектик

Разнообразие микроструктур эвтектик (по Таран, Мазур, 1978) показано на фотографиях (рис. 22.2):

а – $Sb + Zn_4Sb_3$, $x 200$.

б – $Sb + Cu_2Sb$, $x 400$.

в – $Fe + Fe_3C$, $x 400$.

г – $Fe + C$, $x 150$.

д – $Fe + W_6C$, $x 250$.

е – $Fe + MoC$, $x 500$.

ж – $Zn + MgZn_2$, $x 1000$.

з – $Al + FeAlSi$, $x 500$.

и – $Pb + Sb$, $x 200$.

В основном изучены металлические и квазиметаллические микроструктуры.

Структуры и текстуры минеральных агрегатов.

Рассмотрим природные образования. На фотографии (рис. 22.3.) показаны нормальные эвтектики: эвтектические графические сростания олигоклаз – кварц.

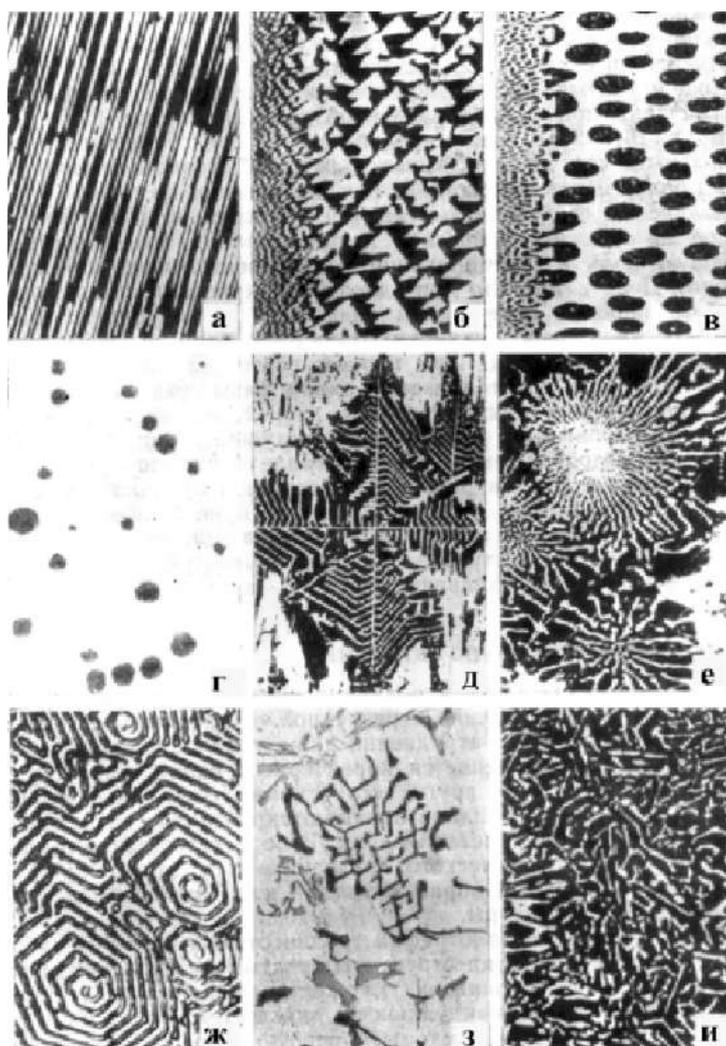


Рис. 22.2. Разнообразные микроструктуры эвтектик

Примеры нормальных эвтектик



Рис. 22.3. Эвтектические графические срастания олигоклаз –



Рис. 22.4. Бедные кварцем графические срастания $K-Na$ полевой шпат – кварц

кварц. Глубинные гранитные
пегматиты



Рис. 22.5. Графические срастания
кварц – микроклин



Рис. 22.6. Эвтектические срастания $K-Na$
полевой шпат – скелетный кварц (кристаллы
– вершинники). Гранитные пегматиты

Примеры разделенных эвтектик



Рис. 22.7. Эвтектические пластинчатые
срастания железа и когенита.
Фотографии в отраженном свете



Рис. 22.8. Эвтектические пластинчатые
срастания железа и когенита. Фотографии в
отраженном свете

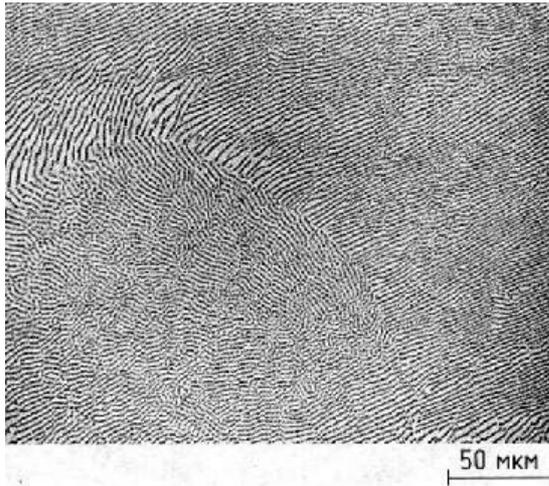


Рис. 22.9. Цинк – алюминий.
Фотография в отраженном свете

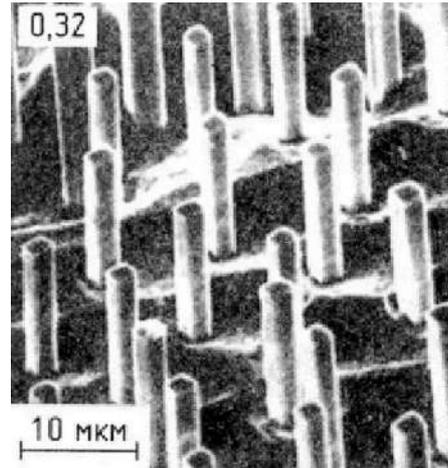


Рис. 22.10. Эвтектические стержневые срастания: матрица – сплав $Co - Ni - Cr$ (частью растворена, выщелочена), стержни – TaC

Онтогения оливин-хромитовых срастаний

На рисунке 22.11 показана онтогения срастания:

а – последовательность и место зарождения оливина и хромита;

б, в – два вероятных варианта нарастания зон эволюционирующего состава внутри одиночной оболочки;

г – принципиальная схема, иллюстрирующая относительную скорость роста последовательных зарождений оливина и хромита;

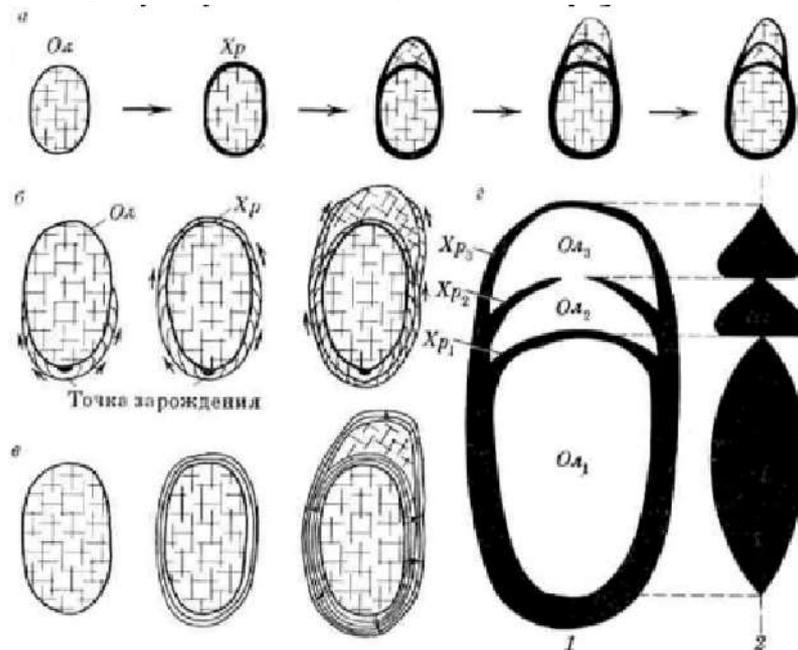


Рис. 22.11. Онтогения оливин – хромитовых срастаний

z_2 – форма монокристалла (продольное сечение), растущего одновременно с вмещающим монокристаллом при переменной скорости их роста;

Хр – хромит;

Ол – оливин.

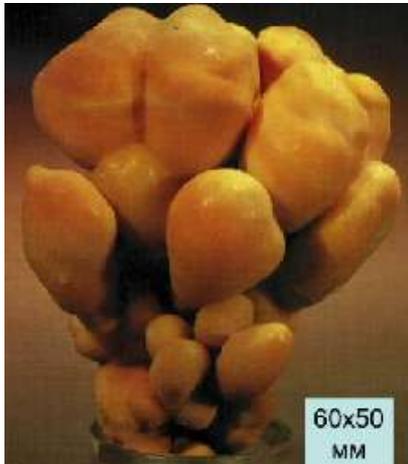


Рис. 22.12. Сфероидолиты (расщепленные сферолиты и их срастания)



Рис. 22.13. Сфероидолиты (расщепленные сферолиты и их срастания)

22.2. Фрамбоидальные структуры

Фрамбоидальные структуры – это специфические структуры первичного роста – микроагрегаты сферических частиц пирита, состоящие из ещё более мелких сферолитов пирита, а те в свою очередь состоят из крохотных кристалликов или сферолитов пирита. Кроме того, фрамбоидальные структуры – это низкотемпературные образования, аутигенные в сульфидных и/или глинистых илах сернокислых речек и ручьёв, диагенетичные в осадочных породах (углеродистых аргиллитах – глинистых сланцах), сингенетичные в относительно низко температурных гидротермальных образованиях (колчеданных, барит-полиметаллических и иных).

Фрамбоиды пирита – шарообразные скопления микросферолитов или микрокристаллов.

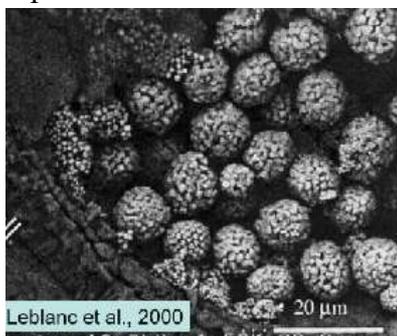


Рис. 22.14. Фрамбоиды пирита

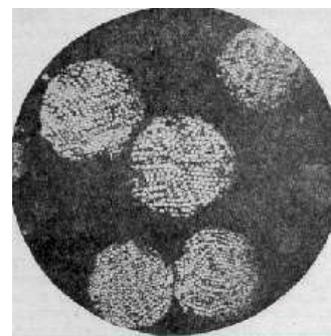


Рис. 22.15. Фрамбоиды пирита

22.3. Специфические структуры и текстуры минеральных агрегатов

Когда минеральные агрегаты сложены минералами с резко различной механической устойчивостью, вокруг отдельных жёстких (прочных) кристаллов (пирит, арсенопирит) и их сростаний или иных жёстких образований в тенях давления развиваются агрегаты кварца, слюд, карбонатов, хлорита стебельчатого – пластинчатого строения. Такие ростовые структуры возникают под ориентированным, стрессовым давлением при совместной деформации жёсткого тела и более пластичной матрицы.

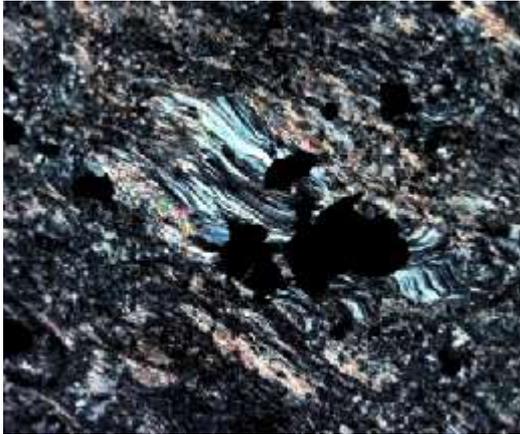


Рис. 22.16. Стебельчатый кварц и пиррофиллит вокруг агрегата пирита. Березиты – сланцы. Кварцитовые Горки, Северный Казахстан

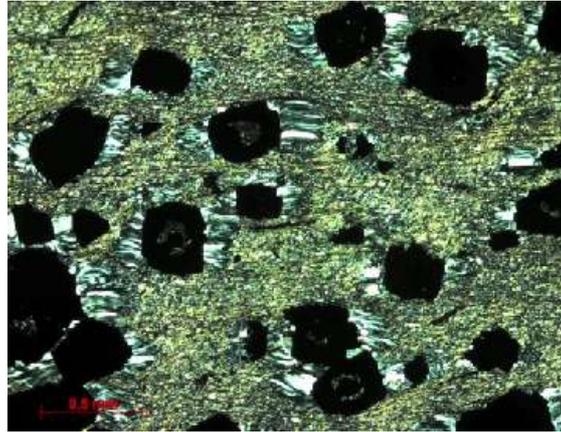


Рис. 22.17. Стебельчатый кварц около кристаллов пирита. Околчеданные сланцы. Корбалихинское, Рудный Алтай

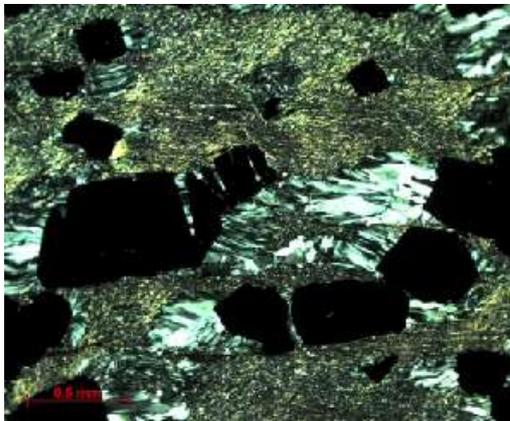


Рис. 22.18. Стебельчатый кварц около кристаллов пирита. Околчеданные сланцы. Корбалихинское, Рудный Алтай

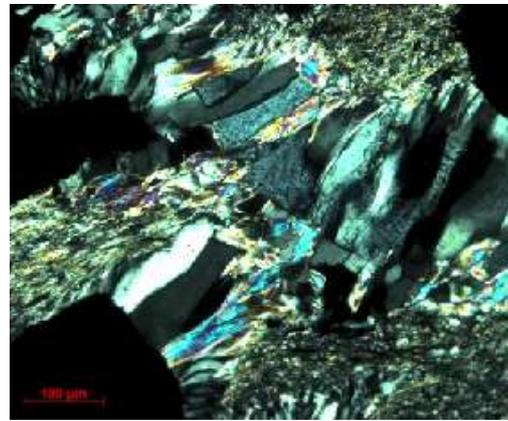


Рис. 22.19. Стебельчатый кварц, мусковит и хлорит около кристаллов пирита. Околчеданные сланцы. Корбалихинское, Рудный Алтай

Структуры метакристаллов, которые выросли синхронно с процессами динамометермального метаморфизма

а) известные порфиробласты граната с S-образными формами включений (порфиробласты вращались во время своего роста),

б) порфиробласты щелочных амфиболов в метаморфитах фации голубых сланцев, которые последовательно заполнялись всё более поздними генерациями амфиболов (разноцветных), так называемый паракристаллический микробудинаж – признак синкинематической кристаллизации.

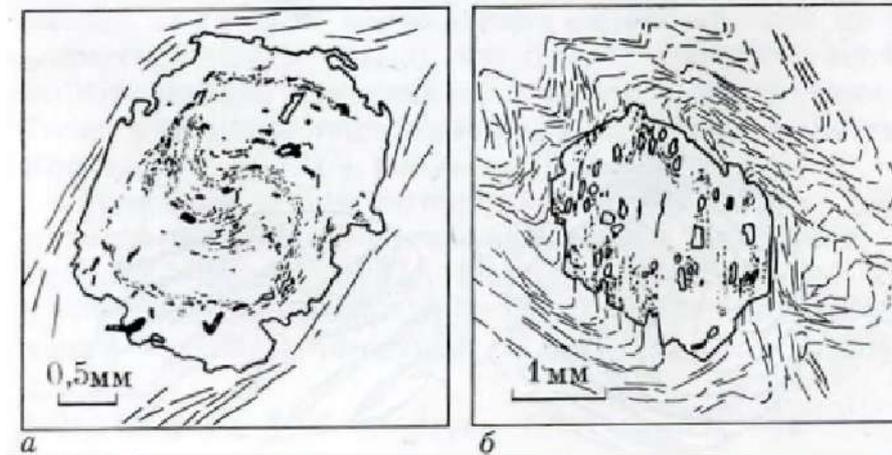


Рис. 22.20. Порфиробласты граната, выросшие при деформациях с вращением (а) и без вращения (б)



Рис. 22.21. Синтектонический рост кварца и окружающего чароита

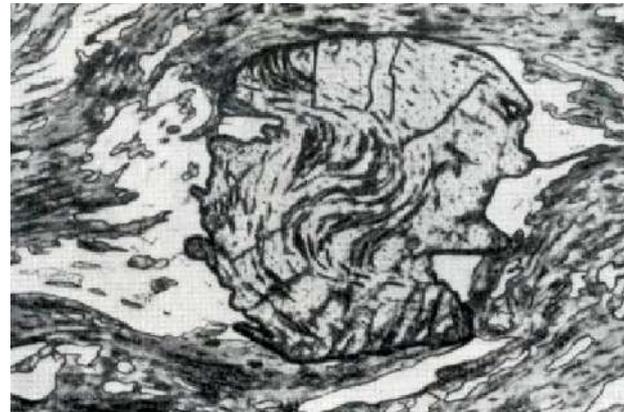


Рис. 22.22. Порфиробласты граната – альмандина, выросшие при деформациях с вращением

Лекция 23. Гравитационные текстуры минеральных агрегатов

Гравитационные текстуры минеральных агрегатов - текстуры, отражающие различные виды проявления силы тяжести при формировании минеральных агрегатов, текстуры макроскопические и микроскопические.

Минеральные отвесы – текстуры роста в полостях: сталактиты и сталагмиты возникают в центре полостей с заметной каплей. В пересыхающих пещерах при убогой капели и в краевых частях пещер, где растворы движутся по их стенкам и часты брызги, возникают завесы, драпировки, искривлённые псевдосталактиты, а также формы, переходные от сталактитовой к кристаллититовой.

Минеральные уровни – текстуры седиментации:

1. уровни расположения присыпок (осколков кристаллов, отдельных кристаллов);
2. горизонты сульфидных капель, расслоенные капли – внизу более тяжёлый *Mss* («пирротин»), вверху более лёгкий *Iss* («халькопирит»);
3. отстойники - в пещерах, в жилах, в агатах уругвайского типа; наклонённые отстойники;
4. карнизы и карнизы со свисанием.

Текстуры оползания – текстуры гравитационной неустойчивости, когда слабо литифицированные тяжёлые минеральные агрегаты вминаются, втекают в среду более лёгких минеральных агрегатов.

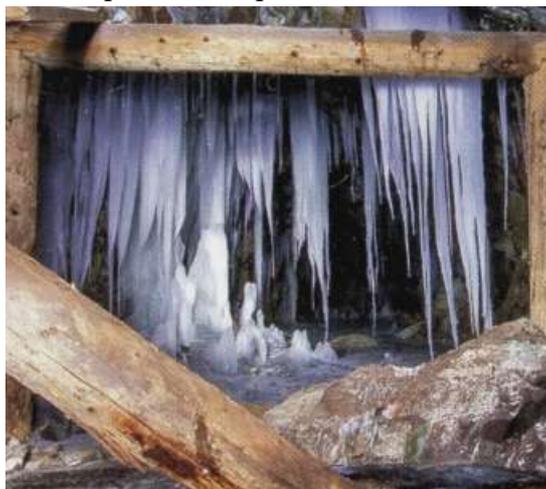


Рис. 23.1. Выработки в старой шахте. Средний Урал



Рис. 23.2. Сталактиты и сталактиты-люстры. Израиль

На рисунке 23.3 показана типичное устройство пещер.

Одни из самых знаменитых сталактитов находятся во Французских Альпах (рис. 23.4).

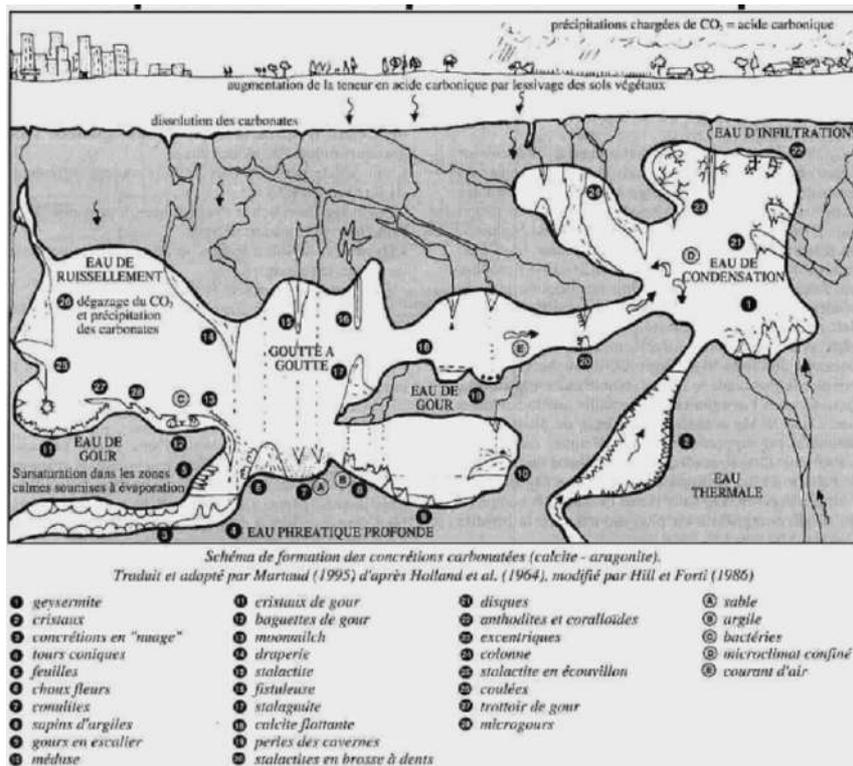


Рис. 23.3. Устройство пещер

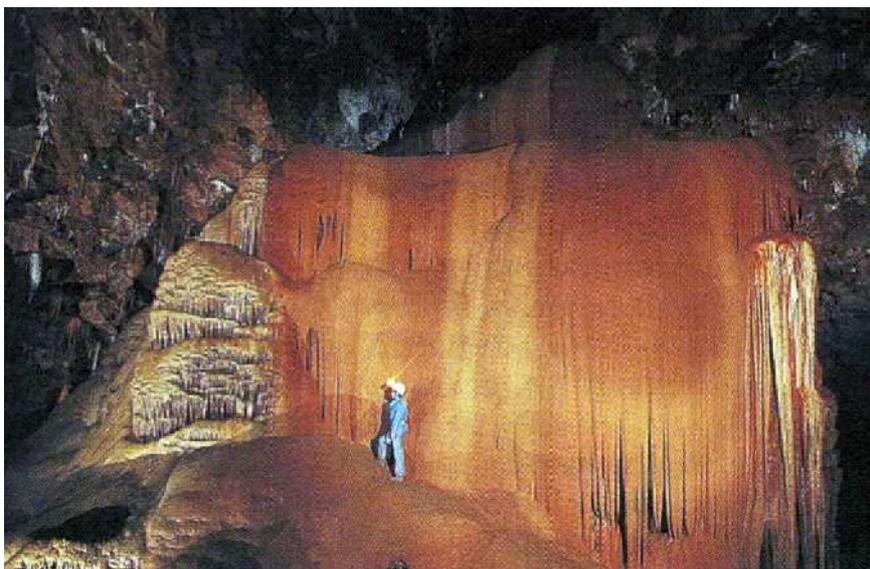


Рис. 23.4. «Ниагарский водопад». Французские Альпы

Гравитационные текстуры могут быть представлены текстурами магматической седиментации – например, *кумулятами*.



Рис. 23.5. Оливин – хромшпинелидовые кумуляты. Сарановский интрузив, Пермский Западный Урал



Рис. 23.6. Анортозиты – плагиоклазовые кумуляты. Интрузив, Бушвелд, Южная Африка

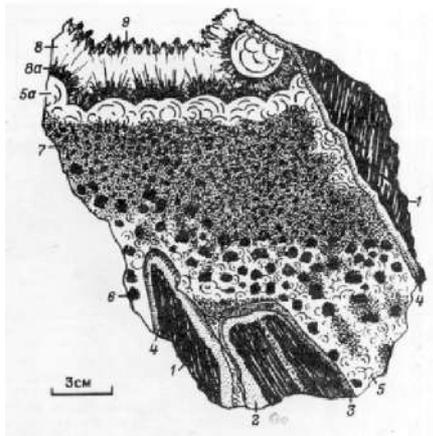


Рис. 23.7. Кальцит-сульфидовый отстойник. Зарисовка полированного шлифа

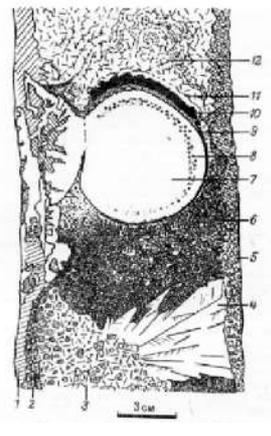


Рис. 23.8. Сферолит халькопирита в карбонатной жиле. Разрез образца

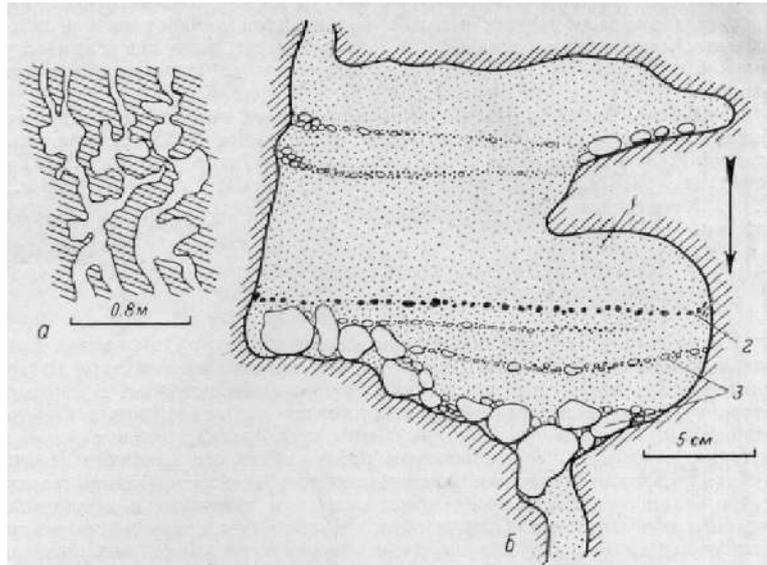


Рис. 23.9. Гравитационная текстура рудоотложения сфалерита в полостях растворения известняков. Фация руд в карбонатных вмещающих породах. Квайса, участок Надарбаз

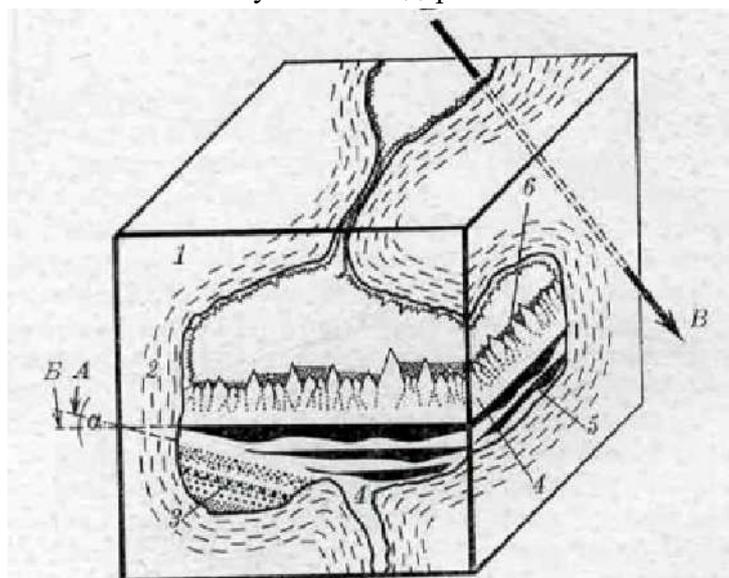


Рис. 23.10. Строение миаролы гидротермального растворения с гравитационными текстурами нескольких поколений. Месторождение Сибай. Южный Урал: *A*, *B* – последовательная ориентировка вектора силы тяжести во время минерало-образования, *B* – его современная ориентировка, α – угол поворота в пространстве; 1 – пирититы рудной линзы; 2 – халькопиритовая оторочка; 3 – слоистые присыпки осколков пирита и халькопирита на дне; 4 – сидерит (зернистые агрегаты и друзы); 5 – магнетитовые уровни; 6 – присыпки из обломков и зародышей халькопирита на друзе сидерита

Лекция 24. Структуры и текстуры минеральных агрегатов (вторичные)

24.1. Вторичные структуры и текстуры минеральных агрегатов

Не ростовые (вторичные) типы поверхностей зёрен в минеральных агрегатах возникают при процессах различных преобразований (физико- химических и/или механических) уже выросших минеральных агрегатов. Это процессы перекристаллизации – рекристаллизации, растворения (плавления), дробления, реологии, пластического течения. При этом возникают вторичные поверхности кристаллических зёрен.

Поверхности перекристаллизации – рекристаллизации.

Минеральные агрегаты состоят из гранул – полиэдров рекристаллизации.

На фотографии (рис 24.1) пикроильменит состоит из гранул – полиэдров рекристаллизации с кривыми двоя выпукло-вогнутыми поверхностями.

Поверхности растворения срезают элементы первичного ростового строения, выглядят как конусы, каналы и щели вдоль границ блоков, винтовых и краевых дислокаций, трещин и т.п. На поверхностях оплавления развиты специфические скульптуры – микрократеры взрыва перегретых флюидных включений.

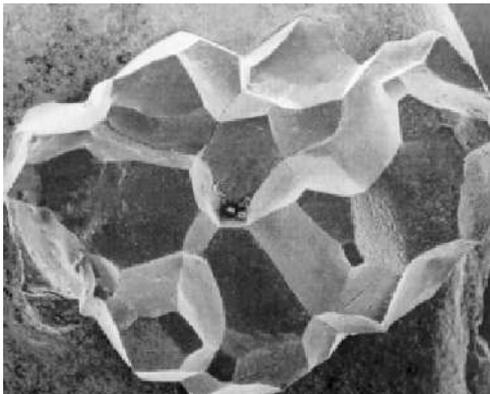


Рис. 24.1. Агрегат зёрен пикроильменита. 1.5 мм
Глубинное включение в кимберлитах

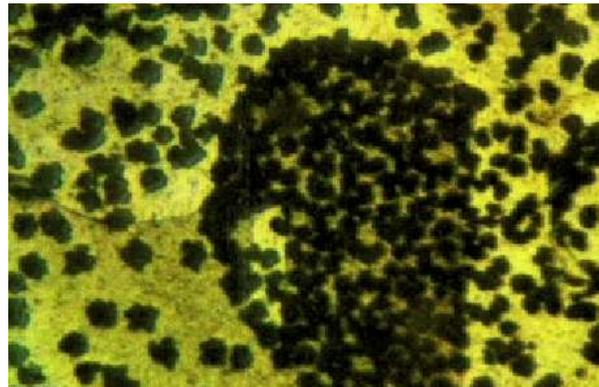


Рис. 24.2. Поверхности растворения на поверхности кристаллов золота. Колыма

Поверхности дробления – плоскости спайности, отдельности, излома и более сложные формы. При этом индивиды имеют характерные морфологические признаки обломков. Поверхность окатывания срезает первичную ростовую анатомию. На микроуровне такая поверхность всегда шероховата, с царапинами и следами ударов.



Рис. 24.3. Механические окатанные пиритоэдры, Кочубулак



Рис. 24.4. Механические окатанные пиритоэдры, Кочубулак

Реоморфная поверхность – поверхность индивидов в минеральных агрегатах, претерпевших пластическую деформацию. Реоморфные поверхности и чаще их фрагменты широко распространены, так как редкие горные породы или рудные агрегаты не были подвержены в той или иной степени пластическим деформациям. При этом кристаллы механически двойникуются, катятся, царапают друг друга, развальцовываются и т.д.; в полости, инкрустированные кристаллами жёстких минералов (кварц, пирит), выдавливается (внедряется, экструдировано) пластичный материал (галенит).



Рис. 24.5. Галенит, выдавленный в друзовую полость между кристаллами кварца. Берёзовское месторождение. Средний Урал

24.2. Границы и форма кристаллов в минеральных агрегатах

Во всяком поликристаллическом материале существуют границы, разделяющие соседние зёрна. На границах концентрируются структурные дефекты, это участки с более высокой энергией. Поэтому существует «движущая сила», которая стремится уменьшить поверхность границ и соответственно вызывает их движение. Кроме того, вдоль границ зёрен в минеральных агрегатах концентрируются флюидные включения, адсорбированные вещества и т.п. Коэффициенты диффузии на границах зёрен на

несколько порядков выше, чем внутри зерна, а энергия активации примерно в два раза ниже. Образно говоря, границы зёрен – это дренажная система минеральных агрегатов.

Структура и типы границ зёрен.

Малоугловые границы состоят из выстроенных в ряд дислокаций. Самые типичные границы – большеугловые. Такая граница содержит относительно большие промежутки между атомами, а также служит местом концентрирования атомов – примесей.

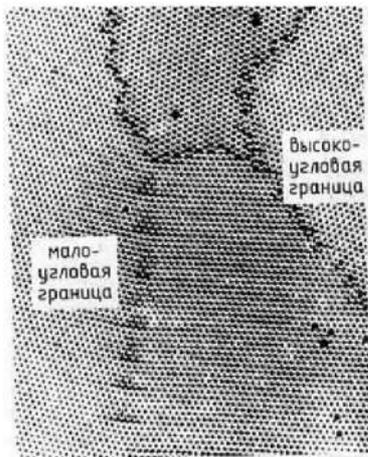


Рис. 24.6. Высоко- и малоугловые границы пузырьковой модели

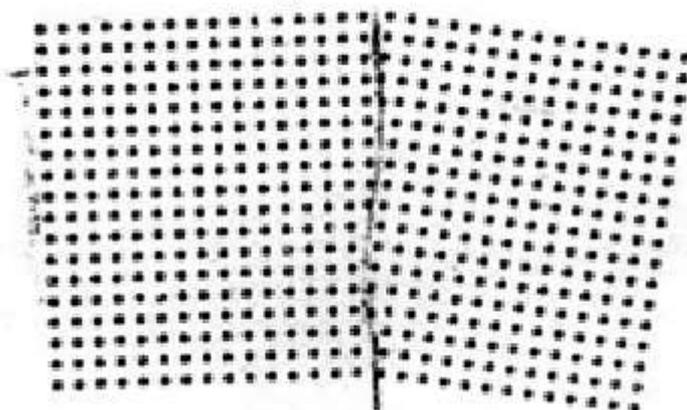


Рис. 24.7. Малоугловая граница (схема). Эта граница состоит из ряда краевых дислокаций

Особый случай большеугловых границ – двойниковые границы.

Атомы в плоскости двойниковой границы когерентны с каждым из прилегающих индивидов минерала, причём расстояния от этих атомов до первых ближайших соседей неизменны вдоль всей границы, несогласованность в расположении имеется только по отношению к вторым и более далёким соседям.

Между разными минералами могут возникать когерентные границы, в особенности в агрегатах типа структур распада твёрдых растворов. Атомы вдоль когерентных границ принадлежат в равной степени обоим соседним минералам.

Большая доля энергии границы обусловлена отклонениями расстояний между соседними атомами на границе от равновесных величин.

Дополнительная, но меньшая доля энергии границы обусловлена несогласованностью в расположении вторых и более удалённых атомов. Поэтому, большеугловые границы обладают большей энергией двойниковые границы и границы между когерентными фазами – меньшей наиболее деформированных. Новые зёрна растут до тех пор, пока деформированный материал не будет полностью поглощён.

24.3. Перекристаллизация

Своеобразные текстуры перекристаллизации – гнейсовидные (перекристаллизация по принципу Рикке). Вторичная рекристаллизация под влиянием одностороннего

давления (стресса): кристалл одновременно растворяется со стороны приложенного давления и растёт за счёт освобождающегося вещества с противоположных сторон.

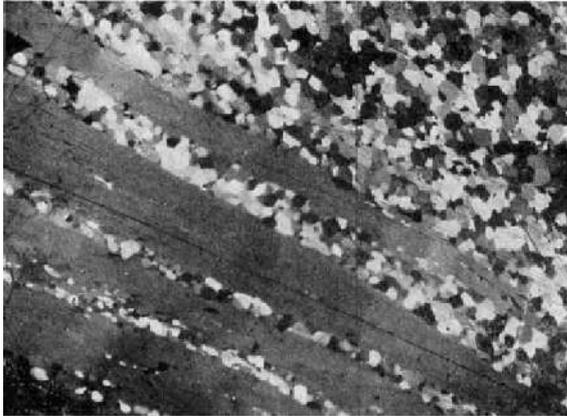


Рис. 24.8. Перекристаллизация антимонита в виде серии параллельных прожилков с образованием тонкозернистого агрегата в пределах крупного монокристалла



Рис. 24.9. Тонкозернистый агрегат перекристаллизованного антимонита.
Урал

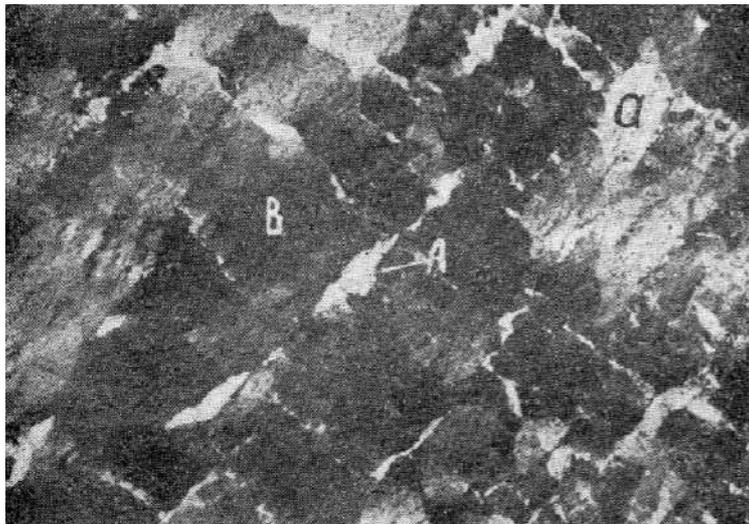


Рис. 24.10. Недеформированные зерна на стыке деформированных блоков в полигонизированном кварце. Средний Урал

24.4. Рекристаллизация

Вновь образованные при перекристаллизации индивиды обычно имеют сложную форму до того, как они начинают соприкасаться друг с другом. После соприкосновения начинается изометризация индивидов, образуются *полиэдры рекристаллизации*. «Грани» полиэдров в общем случае не совпадают с кристаллографически возможными гранями

индивидов, они плавно изогнуты в ту и другую стороны, им нельзя дать какой-либо символ. Такая поверхность индивидов называется грануломорфной.

Движение границ зёрен.

Движущая сила этого процесса - уменьшение свободной энергии при переходе атома через границу раздела с выпуклой стороны на вогнутую сторону, где атом приобретает большее число соседей на равновесных межатомных расстояниях. В результате при процессах отжига при достаточно высокой температуре граница движется по направлению к центру своей кривизны и большие зёрна растут за счёт меньших зёрен. В итоге общая площадь границ в единице объёма сокращается.

Рекристаллизация – это широко распространённый процесс, происходящий при отжиге метастабильных высокотемпературных минеральных агрегатов и/или механически деформированных, механически напряжённых минеральных агрегатов – горных пород и рудных образований. Процесс термически активированный. При рекристаллизации изменяется ориентация любого участка материала, возможно, более, чем один раз. Изменение ориентировки является результатом перемещения в материале большеугловых границ.

При первичной рекристаллизации зарождаются новые зёрна, часто на границах зёрен деформированного материала. Возникающие зёрна растут за счёт деформированной структуры, пока последняя не будет полностью поглощена. После этого границы зёрен продолжают мигрировать, но медленнее – это стадия поедания одних новых зёрен другими более крупными, при этом лишь небольшое число зёрен растёт интенсивно за счёт всех остальных. Этот процесс называется *вторичной рекристаллизацией* или огрублением структуры.

На движение границ влияют величины зерна, температура, присутствие нерастворимых примесей и мелких частиц другой фазы. Зёрна меньшей величины обеспечивают большую движущую силу для перемещения атомов через границу.

Таблица 24.1. Значения скоростей движения границ

Металл	Энергия активации Q, кал/моль	Экспериментальное время см/сек	Рассчитанное время, см/сек
Серебро	38 000	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Алюминий	71 000 – 85 000	$10^{-18} - 10^{-19}$	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Бронза	55 000	$10^{-8} - 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$

На вогнутой поверхности зерна атомы имеют меньшую энергию, чем на выпуклой (а); поэтому граница движется по направлению к центру ее кривизны (б) и условия более благоприятны для роста больших зерен (необходимо учитывать все три измерения) (рис. 24.11).

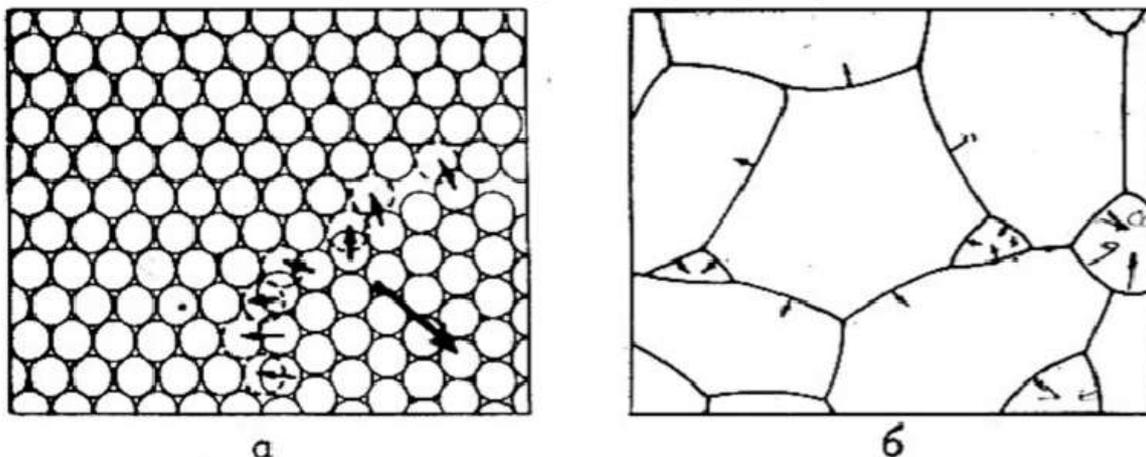


Рис. 24.11. Движение границ

Когда движущаяся граница встречает на своём пути диспергированные частицы другой фазы, общая площадь границы должна увеличиться, а радиус кривизны на отдельных участках изменить своё направление. Поэтому рост зерна затормозится. Мелкие частицы другой фазы весьма эффективно тормозят рост зёрен матрицы.

Величина зёрен.

В равномернозернистом агрегате средняя площадь сечения зерна примерно равна 0.8 максимальной площади зёрен. В минеральных агрегатах может происходить аномальный рост зерна. Если данное зерно по каким-либо причинам стало значительно больше, чем окружающие зёрна, то оно получит дополнительные преимущества для дальнейшего роста, благодаря большей кривизне его границ.

В полиминеральном агрегате на взаимное расположение различных фаз большое влияние оказывает энергия их границ. Если межфазная энергия велика, то фаза-примесь сосредотачивается около вершин зёрен матрицы, и для формы зёрен матрицы характерны большеугловые границы. Если межфазная энергия мала, то фаза-примесь вытянута по границам зёрен матрицы, для формы зёрен матрицы характерны малые двугранные углы.

Законы рекристаллизации:

1. Чтобы вызвать рекристаллизацию необходима некоторая минимальная деформация.
2. Чем меньше степень деформации, тем выше температура, необходимая для начала рекристаллизации.
3. С увеличением длительности отжига температура рекристаллизации понижается.
4. Конечный размер зерна зависит главным образом от степени деформации и от температуры отжига. Обычно размер зерна тем меньше, чем больше степень деформации и ниже температура отжига.

5. Новые зёрна не могут поглощать деформированные зёрна идентичной ориентации.

6. Продолжение нагрева после завершения первичной рекристаллизации вызывает увеличение размера зёрен в минеральных агрегатах. Первая стадия роста больших зёрен происходит медленно. Перед началом вторичной рекристаллизации имеется инкубационный период. При рекристаллизации происходит достаточно полная сегрегация примесей различного рода (минеральных и иных) вдоль границ новообразованных зёрен. Сказ о Первоуральском месторождении кварцито-песчаников.

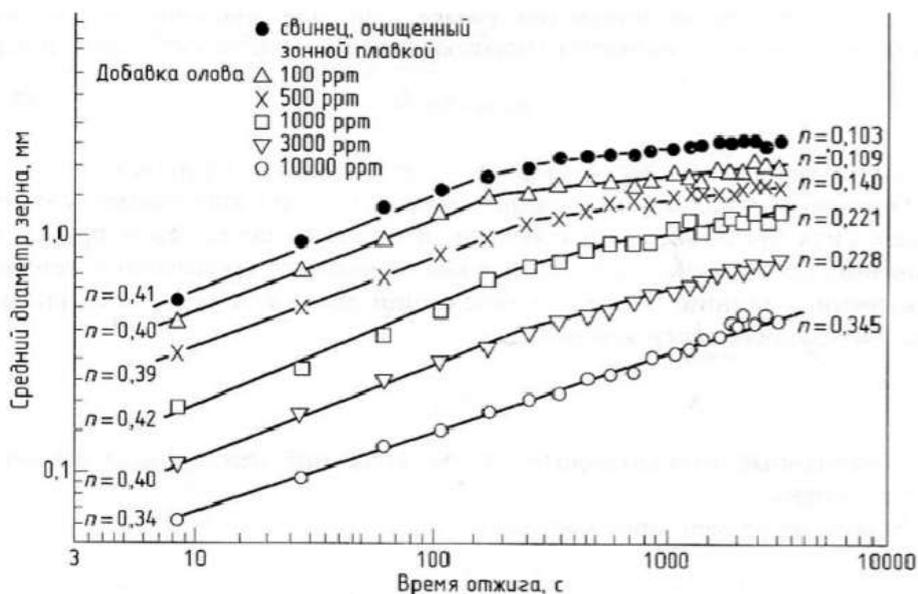


Рис. 24.12. Рост зерен в свинце, очищенном зонной плавкой, и свинце с различной концентрацией олова. Отклонение экспоненты от идеального значения 0,5 возрастает с увеличением содержания олова

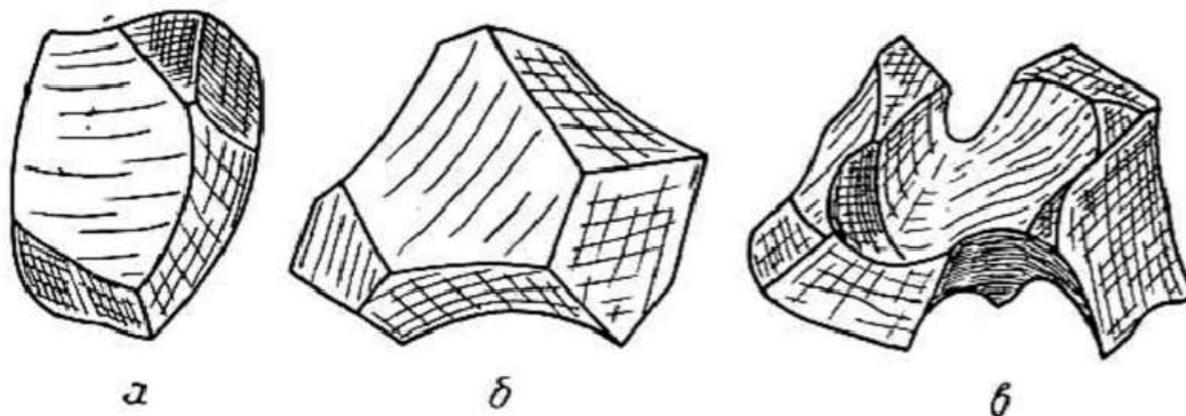


Рис. 24.13. Форма зерен кальцита разных классов кратности, мм
а — (-3+2), б — (-5+3), в — (-20+10). Полиэдры рекристаллизации

Структуры минеральных агрегатов, подвергшихся рекристаллизации – бластовые, гранобластовые.

После окончания первичной рекристаллизации микроструктура ещё не вполне стабильна. Главная движущая сила, связанная с накопленной энергией деформации, исчерпана, но минеральный агрегат по-прежнему содержит границы зёрен, обладающие конечной поверхностной энергией. Это состояние метастабильно, поскольку идеальная термодинамическая стабильность достигается только при превращении минерального агрегата в монокристалл. Полная аналогия с состоянием пены из мыльных пузырьков, которые постепенно сливаются в один пузырь.

В условиях длительного отжига = длительной рекристаллизации границы зёрен мигрируют, зёрна стремятся приобрести некоторую предельно равновесную форму. В плоском сечении эта форма близка к сотам, гексагонам, с входящими углами границ зёрен около 120° , все границы у таких зёрен большеугловые, треугольник сил в тройной точке даёт стабильное состояние. Посмотрим на реальные величины углов для ряда минералов мономинеральных метаморфических пород глубокой высокотемпературной гранулитовой фации: кварц - $120^\circ \pm 10^\circ$, ортоклаз – $120^\circ \pm 8^\circ$, плагиоклаз $120^\circ \pm 10^\circ$, гранат $121^\circ \pm 11^\circ$, ромбопироксен $120^\circ \pm 8^\circ$, клинопироксен $120^\circ \pm 18^\circ$, кальцит $120^\circ \pm 11^\circ$. В двумерном варианте полностью устойчивой конфигурацией являются соты - система равносторонних шестиугольников. В трёхмерном варианте единственной полностью устойчивой конфигурацией является система двенадцати- четырнадцатисторонних полиэдров (относительно близких к кубооктаэдру) с границами двойной кривизны.

Итак, имеются чёткие критерии равновесных структур минеральных агрегатов: тройные углы, близкие к 120° , близкая к гексагону шестигранная форма двумерного сечения, площадь которого близка к 0.8 площади максимальных зёрен, 12-14-гранная форма в объёме с выпуклыми и вогнутыми гранями. Гранулы – полиэдры рекристаллизации весьма гомогенны и имеют совершенное внутреннее строение, в них отсутствуют ростовая зональность, секториальность, проявления расщепления, блочности и скрученности.

Крайне неравновесные структуры минеральных агрегатов – это обычные структуры магматитов (порфиновые, офитовые, сферолитовые) и тектонитов с числом граней у зёрен до нескольких десятков (в роговиках, тектонитах) или, напротив, 6-8 (в магматитах). Соответственно, здесь большой разброс углов между гранями в тройных точках.



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ