

УДК 548.54+549.01

ДИНАМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ

В.И. Ракин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, rakin@geo.komisc.ru

DYNAMIC CRYSTALLOMORPHOLOGY

V.I. Rakin

Institute of Geology Komi Science Center UB RAS, Syktyvkar, rakin@geo.komisc.ru

Современное развитие физики роста кристаллов вынуждает уточнить существующую в минералогии систему взглядов на морфологию кристаллов минералов и позволяет выдвинуть на первый план концепцию динамической кристалломорфологии, согласно которой закономерности морфологического разнообразия реальных форм кристаллов в природе обусловлены главным образом динамическим взаимодействием с окружающей активной средой. В этой связи классические термодинамические равновесные представления о природной системе кристалл-среда отступают на второй план.

Библ. 16.

Ключевые слова: кристалломорфология, физика роста кристаллов, динамическое взаимодействие.

Modern development of crystal growth physics urges to specify system of sights existing in mineralogy on morphology of crystals and allows to highlight the concept of dynamic crystallomorphology, according to which law of a morphological variety of real crystal forms are caused mainly by dynamic interaction with surrounding active environment. In this connection classical thermodynamic equilibrium representations about natural system a crystal-environment recede on the second plan.

References 16.

Key words: crystallomorphology, crystal growth physic, dynamic interaction.

Равновесная термодинамика в минералогии и кристаллогенезисе традиционно использовалась и используется для согласования абстрактных максимально идеализированных представлений о кристаллах с реальными кристаллами. Второе начало термодинамики утверждает, что в замкнутой системе «кристалл-среда» при естественном стремлении к равновесию энтропия системы стремится к максимуму. В этой ситуации поверхностная энергия кристалла, как одна из ряда слагаемых фундаментального уравнения Гиббса стремится к минимуму. Поэтому принцип Гиббса-Кюри, постулирующий, что при термодинамическом равновесии кристалл ограничивается формами с минимальной поверхностной энергией, выдвинут в кристаллографии как основополагающий практический принцип для поиска идеализированной равновесной формы

кристалла в природе или эксперименте. Именно равновесная форма кристалла подразумевается и в Физической энциклопедии (1984) под определением идеального кристалла: идеальный кристалл – это кристалл совершенной формы, в которой физически равноценные грани одинаково развиты. Но строгое определение идеального кристалла – бесконечная периодическая структура, составленная из атомов. Принимая второе определение, поверхность кристалла следует рассматривать как дефект, поскольку она нарушает бесконечную периодичность, и по этой причине необходимо вносить поправки в кристаллофизические расчеты. В минералогии также существует понятие идеального кристалла как кристаллического индивида, сложенного гранями наиболее характерными для данного минерала (Шафрановский, 1957).

В работах по кристалломорфологии обычно просматривается цель авторов найти характерную и, в первую очередь, равновесную форму кристалла. Одним из главных подводных камней является сама поверхностная энергия грани. Идеализированную поверхностную энергию кристалла можно рассчитать непосредственно через энергии разорванных связей между атомами. Однако, поскольку кристалл не отделим от среды, которая не всегда является кристаллообразующей, то в ней всегда присутствуют активные атомы, комплексы, частицы, адсорбирующиеся на поверхности кристалла. Частицы компенсируют разорванные связи, и поверхностная энергия кристалла становится совсем иной и зависящей от химического состава системы. Именно этот важнейший аспект взаимодействия всех переменных термодинамической системы заложен в фундаментальном уравнении Гиббса и подразумевается в высказывании П. Кюри: *«Несомненно, что кристалл стремится принять ту форму, которая соответствует минимуму энергии, и что он будет использовать все обстоятельства, которые ему для этого предоставлены»* (Кюри, 1966).

Здесь термодинамика привносит один из основополагающих для практической кристалломорфологии принцип: сколько химических систем в природе – столько и равновесных форм кристаллов. Поэтому единственного решения здесь не может существовать.

Выскажем два утверждения:

1. Форма реального кристалла минерала – это обычно либо форма роста, либо форма растворения кристалла, но никак не статическая идеализированная равновесная форма. Если форма кристалла закономерно прослеживается в его анатомии по пирамидам роста граней, то можно сделать вывод, что это форма роста. С формами растворения дело обстоит сложнее, но изучение полярного комплекса кристалла позволяет установить и этот факт (Ракин, 2013);

2. Равновесного роста кристаллов не существует. Термодинамическое равновесие представляет собой равенство всех противоположно направленных процессов. Применительно к морфологии кристалла это равные по скоростям процессы присоединения и отрыва вещества от кристалла, приводящие только к одному – достижению максимума энтропии замкнутой системы. В равновесии уместно говорить только о равновесном преобразо-

вании формы кристалла, имеющего данный облик, приобретенный в ходе роста или растворения. Этот процесс чрезвычайно медленный, его результаты, как правило, незначительны и проявляются не на всей поверхности кристалла.

Поэтому, по нашему мнению, теоретический базис практической кристалломорфологии лежит, главным образом, в области неравновесной термодинамики и только в небольшой степени захватывает термодинамику равновесную.

Разнообразие форм кристаллов минералов в природе связано с тремя основными процессами, протекающими в произвольной последовательности и часто сменяющими друг друга: неравновесный рост, квазиравновесная трансформация поверхности кристалла и неравновесное растворение (травление).

Нам представляется рациональным закрепить за термином «растворение» только обратимые случаи химического разрушения структуры кристалла с его поверхности при взаимодействии с активной средой в условиях термодинамической стабильности структуры кристалла, а «травление» будет определять необратимые процессы химического разрушения кристалла при термодинамической метастабильности его структуры. Оговаривая это, оба понятия можно объединить под общим термином «растворение» в широком смысле этого слова.

Даже находясь на позициях равновесной термодинамики, степень отклонения от равновесия в неравновесной термодинамической системе «кристалл-среда» нельзя оценивать только по значению пересыщения связанного с разностью химических потенциалов основного вещества, слагающего кристалл, в структуре кристалла и в окружающей среде, переохладения (разности температур равновесной и фактической) или значению окислительно-восстановительного потенциала, сравнивая его с равновесным значением, и т. д. Это неверный, но широко практикуемый прием.

Показателем отклонения от равновесия, согласно теории, может служить только разность функций состояния системы – разность энтропий или разность свободных энергий. Причем, все переменные системы – давление, температура, объем, химические потенциалы, число молей химических компонентов, электрические и магнитные напряженности полей, поляризация и намагниченность вещества, показатели механического напряжения кристалла и др. – отклоняющиеся от равновесных значений,

должны на общих основаниях учитываться в расчете функции состояния. Только проанализировав вклад всех переменных можно остановиться на главном факторе, вносящем наибольший вклад в разность функций состояния системы – например, пересыщении, и в пределах такого упрощения рассуждать об отклонении от равновесия. Этот предварительный анализ для локальных пограничных условий кристалла в экспериментальных исследованиях бывает часто банальным и поэтому не обсуждается в работах по кристаллогенезису, но для природных систем решение этого вопроса должно быть принципиальным.

Но если анализировать всю форму кристалла, то локальный термодинамический анализ не достаточен. В неравновесной термодинамике действует особый предельный принцип – принцип минимума принуждения по И. Дьярмати (1974), или принцип минимума производства энтропии по И.Р. Пригожину (Пригожин, Кондепуди, 2002). Здесь развиваются иные теоретические представления, согласно которым все термодинамические переменные системы, выраженные в форме термодинамических сил и термодинамических потоков, оказывают влияние на кинетику роста грани и форму кристалла. В этих условиях мерой отклонения от равновесия следует выбирать не разность функций состояния, которые для открытой системы просто не представляется возможным рассчитать, а, например, величину плотности производства энтропии. В частности, эта величина у поверхности растущего или растворяющегося кристалла оказывается пропорциональной квадрату скорости нормального роста кристалла (Ракин, 2006).

Наблюдения показывают, что для природных соединений, обладающих множеством полиморфных фаз, в сильно неравновесных условиях, когда реализуются высокие скорости зародышеобразования, часто происходит совместный рост разных структурных форм, конкурирующих друг с другом за питание. В такие моменты формально нарушаются правила, заложенные в диаграмме равновесных состояний физико-химической системы, и метастабильная фаза может обладать несоизмеримо большей скоростью роста, чем равновесная фаза. Примером такого явления служит система фосфата кальция.

Нами установлено, что, при неравновесной кристаллизации фосфатов кальция в растворах и гелевых средах при встречной диффузии кальция и фосфат-комплексов, вначале образуется

промежуточная аморфная фаза близкая по составу к брушиту. Далее обычно кристаллизуется брушит. Выделены две габитусных формы брушита – «неравновесный» треугольно-подобный изометричный и «равновесный» пластинчатый брушит. Кристаллы «неравновесного» брушита растут в области термодинамической стабильности октакальцийфосфата ($pH > 6$) и даже гидроксиапатита ($pH > 6.6$). Сильно неравновесные условия, а также высокая скорость роста брушита в широком диапазоне показателя pH среды кристаллизации позволяют ему эффективно аккумулировать фосфат кальция.

Выполненные нами расчеты показали, что в областях кристаллизатора, где отмечаются высокие значения производства энтропии, могут одновременно кристаллизоваться три фазы: брушит, октакальцийфосфат и гидроксиапатит. Постепенное уменьшение плотности производства энтропии приводит к прекращению роста гидроксиапатита, затем октакальцийфосфата, и позже всех брушита. Построенная энтропийная «шкала» неравновесной кристаллизации фаз фосфата кальция воспроизводится закономерно во всех экспериментах. Парагенезис полиморфных фаз реализуется только в областях интенсивного производства энтропии и при этом никак не согласуется с диаграммой равновесных состояний фосфата кальция.

Аналогичные явления наблюдались нами при выращивании иодата кальция в гелевых средах. Явление такого же порядка наблюдается при вулканических извержениях, когда из газовой фазы могут кристаллизоваться высокобарные минералы, и в том числе алмаз (Карпов и др., 2014).

Для описания макроскопической формы кристалла в ходе неравновесного роста или растворения нами был предложен новый кристаллофизический тензор: тензор устойчивости химических связей на поверхности кристалла (Ракин, 2011). Он связывает поток вещества, встраиваемого в структуру кристалла на его поверхности или растворяющегося с нее, с потоком вещества в диффузионном пограничном слое среды кристаллизации. Действие тензора обнаруживается в форме кристалла, которая описывается так называемыми поверхностями второго порядка.

Среди всех поверхностей второго порядка в декартовом трехмерном пространстве на кристаллах возможно существование только пяти типов: эллипсоида, однополосного гиперboloида, эллиптического и гиперболического цилиндров, и

параллельных плоскостей. Поверхности второго порядка на кристалле формируют систему кинетически-эквивалентных поверхностей, разделенных криволинейными ребрами, в соответствии с точечной группой симметрии кристалла. Такую систему поверхностей удобно называть «простой формой», расширив данное кристаллографическое понятие и на криволинейные поверхности второго порядка. На кристаллах при их росте или растворении проявляются в основном выпуклые поверхности. Например, криволинейные поверхности растворения наблюдаются на алмазах уральского-бразильского типа, формах растворения и роста кальцита, формах растворения топаза, берилла. Такими являются и поверхности роста пинакоида и острейших ромбоэдров (призмы) на искусственных кристаллах кварца и др. Нами показано, в частности, что форма алмаза уральского-бразильского типа хорошо описывается только тремя типами поверхностей второго порядка (Ракин, 2013), что может служить одним из аргументов в пользу существования неравновесных условий в алмазообразующей системе в основании литосферы.

Именно благодаря формированию макроскопических неравновесных криволинейных поверхностей роста и растворения на кристаллах при остановке роста и достижении квазиравновесных условий возможно образование граней широкого спектра простых форм. Распад выпуклой округлой поверхности на систему плоских граней представляет собой «равновесную» трансформацию поверхности кристалла при стремлении термодинамической системы к значению минимума поверхностной энергии. Нам представляется, что именно по этой причине на природных кристаллах кальцита, кварца и других появляется и регистрируется множество простых форм неростовой природы, для появления которых нет иного рационального объяснения. Среди новообразованных граней в первую очередь начинают проявляться грани, содержащие цепи сильных связей. Равновесная теория П. Хартмана (Hartman, Perdok, 1955), которую часто и ошибочно используют для объяснения ростовых закономерностей, применима только для равновесных условий и вполне удачно объясняет частоты встречаемости простых форм при равновесных трансформациях кристалла (Ракин, 2013).

Хорошо известно, что структурно-эквивалентные грани расположены на разных расстояниях от зародыша реального кристалла. Статистические свойства элементарных процессов адсорбции при-

месных и строительных частиц на поверхности растущего кристалла приводят к определенным закономерностям. Можно показать, что для дислокационного механизма роста кристалла при адсорбции ингибирующих примесей, распределенных согласно равновесной теории флуктуаций Гиббса, толщина нарастающего на грань кристаллического слоя за достаточно большой промежуток времени должна подчиняться статистическому закону Эрланга. При этом коэффициенты вариации центральных расстояний до граней разных кристаллографических простых форм, одновременно растущих на данном кристалле, будут одинаковы.

Очевидно, что в рамках классического определения идеальной простой формы (Шаскольская, 1984) такой коэффициент вариации подразумевается равным нулю. Но при переходе к реальным формам, коэффициент вариации центральных расстояний приобретает важное значение и становится индикатором условий кристаллизации. Нами установлено, что коэффициент вариации центральных расстояний связан степенной функцией со средней скоростью роста – чем он выше, тем меньше скорость роста граней простой формы.

Различия в скоростях роста или растворения структурно- и кинетически-эквивалентных поверхностей реального кристалла приводят к изменениям в морфологии индивидов. Теоретически можно выделить различные комбинаторно-топологические (морфологические) типы полиэдров, описывающих форму реальных кристаллов (Войтеховский, Степенчиков, 2004). Но при этом реальной динамической простой формой следует называть кристалл-многогранник, ограниченный структурно-эквивалентными плоскими гранями и кинетически-эквивалентными криволинейными гладкими поверхностями, отделенными друг от друга ребрами и вершинами и находящимися от кристаллического зародыша на расстояниях, обусловленных процессом роста (растворения), учитывая, что расстояния подчиняются определенному статистическому закону распределения.

Наблюдения показывают, что грани кристалла растут или растворяются независимо друг от друга, поэтому среди реальных морфологических типов встречаются только простые полиэдры, вершины которых образованы только тремя гранями (поверхностями). Частота появления того или иного морфологического типа в реальных кристаллообразующих природных процессах является важнейшим индикатором условий природного минералообра-

зования. Функция распределения кристаллов по морфологическим типам весьма чувствительна к условиям питания кристаллов. В рамках указанных статистических представлений о механизмах роста и растворения кристаллов возможен теоретический расчет морфологического спектра большинства простых форм кристаллов минералов во всех 32 точечных группах симметрии. Такой расчет в частности выполнен нами для реальных разновидностей октаэдра алмаза (Ракин, 2015) и основных ромбоэдров кварца, ограниченных гранями гексагональной призмы.

Нами установлено, что из 14 морфологических разновидностей простых полиэдров октаэдра (Войтеховский, Степенчиков, 2004) на искусственных и природных кристаллах алмаза встречаются только пять полногранных разновидностей (Ракин, 2015). Статистика частот встречаемости морфотипов, полученная теоретически для условий изотропного питания для природных и искусственных кристаллов нарушается, но по-разному, и в полном согласии с принципом Кюри. Для синтетических алмазов фракции $(-0.63+0.5)$ отмечается аксиальная анизотропная симметрия среды кристаллизации ∞/m (неподвижный конус), а для природных алмазов Якутии из трубок Мир и Заполярная для фракций $(-1+0.5)$ и $(-2+1)$ характерна иная симметрия $-\infty/m$ (неподвижный цилиндр). Физической причиной диссимметризации синтетических алмазов является перекрывание диффузионных полей питания соседних кристаллов в расплаве металла при высокой концентрации кристаллов в камере синтеза. Но планаксиальная анизотропная симметрия среды кристаллизации природных алмазов свидетельствует о зарождении и росте кристаллов алмаза по межзерновым границам породообразующих минералов. Статистический характер диссимметризации морфологических типов октаэдра алмаза связан с определенной петрографической структурой горной породы, точнее, определенной структурой межзерновых контактов, имеющих характерный масштаб. Теоретически предсказываемое в этих условиях уменьшение диссимметризации формы с ростом размера алмаза согласуется со статистическими данными.

Комбинаторно-топологический анализ типов огранки головки кристаллов кварца гранями основных – положительного и отрицательного – ромбоэдров приводит к 23 разновидностям, из которых в природных условиях встречаются обычно только три полногранных морфотипа, но один из них

имеет правую и левую модификации. Для всех связанных морфотипов (17 из 23) получены теоретические частоты встречаемости в условиях изотропного роста. По ряду коллекций (щеток) кристаллов природного кварца нами проведен статистический морфологический анализ. Отмечается совпадение теоретических и эмпирических частот (в пределах стандартного отклонения) для кварца, слагающего щетки на стенках гидротермальных жил, что говорит об изотропных условиях роста и активном движении растворов. Но кристаллы кварца в агатовых секрциях и крупных хрусталоносных полостях статистически диссимметризованы, что указывает на неподвижность кристаллообразующего раствора в течение достаточно большого времени роста. Доля времени кристаллизации в застойных условиях фиксируется индексом диссимметризации форм. Для кварца агатовых секретий отмечается наивысший индекс диссимметризации. Геометрический отбор кристаллов понижает эффект диссимметризации при анизотропном росте. Но при увеличении общего времени роста и укрупнении кристаллов влияние геометрического отбора на статистические показатели уменьшается.

Закономерности диссимметризации плоскогранных морфотипов кристаллов-полиэдров, выявленные для природных алмаза и кварца и подчиняющиеся принципу Кюри, доказывают, что огранка всех кристаллов данных минералов формируется в существенно неравновесных условиях. По этой причине можно утверждать, что все без исключения кристаллы минералов, приобретающие огранку в соответствии с их структурой и симметрией демонстрируют только динамические неравновесные формы. Наличие на кристалле отдельных граней квазиравновесной природы не может служить аргументом о достижении равновесной формы данного кристалла. В этой связи проблема поиска равновесной формы кристалла на практике становится неразрешимой задачей.

Особым предельным случаем огранки кристаллов минералов в природе может служить форма кристаллов породообразующих минералов в высокопараметрической горной породе.

Согласно наиболее распространенным представлениям в породах верхней мантии при давлениях 3.7 ГПа и температурах 800÷1400 °C реализуется термодинамическое равновесие, которое приводит согласно разным моделям (пиролитовой, пиклогитовой, эклогитовой) к равновесным парагенезисам минералов (Пушаровский, 1980; Haggerty,

1986). Хорошо сохранившиеся алмазоносные ксенолиты глубинных пород демонстрируют зерна в основном трех групп минералов: гранатов, оливинов, пироксенов. Алмаз как устойчивая модификация углерода при высоких РТ-условиях считается полноправным членом, находящимся в равновесии со средой – так называемым С-О-Н – флюидом, заполняющим межзерновое пространство.

Согласно принципу Гиббса-Кюри в состоянии термодинамического равновесия зерна минералов, находящиеся в свободном пространстве должны ограняться плоскими сетками с минимальной поверхностной энергией. Однако, при значительных флуктуациях свободной энергии, по нашим оценкам – около 10^{-3} Дж/см³, превышающей поверхностную энергию среднего зерна любого из породообразующих минералов: граната, пироксена, оливина, средним размером в 3–5 мм, но существенно меньше поверхностной энергии октаэдрического алмаза со средней массой 0.01 карат (фракция –2+1) (Ракин, 2013), принцип Гиббса-Кюри реализуется для совокупностей зерен особым образом – совместная поверхность минералов в мантийных породах напоминает равновесную структуру полиэдрической (сухой) мыльной пены.

Нами построена физическая термодинамическая модель «равновесной» структуры мантийной породы и установлено, что распределение числа граней минерального зерна описывается гамма-распределением. Среднее значение числа граней зерна-полиэдра (координационное число контактов среднего зерна) составляет 15.7. Большое значение стандартного отклонения – 11.4 отражает естественный широкий спектр частиц по размерам. Средняя форма грани – 5.24.

Поверхности кристаллов минералов при высоких термодинамических параметрах уже не могут в индивидуальном порядке описываться принципом Гиббса-Кюри, а при больших флуктуациях свободной энергии принимают такую форму, которая определяется минимумом свободной энергии для большой совокупности зерен. В расчете свободной энергии заметную роль начинают играть размеры отдельных зерен и форма межзерновых контактов. Поэтому отдельные зерна раскалываются или срываются при удачной ориентации решеток, но ограничиваются структурно-независимыми динамически меняющимися поверхностями, энергия которых не превышает среднюю флуктуацию свободной энергии в равновесной высокопараметрической системе. Физически такая горная порода будет обладать

высокой пластичностью и текучестью, оставаясь кристаллической. Но алмаз, имеющий высокую поверхностную энергию, при этом сохраняет кристаллографическую неравновесную форму роста или растворения, подчиняющуюся принципу диссимметризации Кюри. И в этом не видится противоречия.

Таким образом, динамическая кристалломорфология, опирающаяся на физические основы неравновесного кристаллообразования, по нашему мнению, должна прийти на смену классическим «равновесным» идеализированным представлениям о форме кристаллов минералов в природе.

Литература

Войтеховский Ю.Л., Степеничиков Д.Г. Реальные кристаллографические простые формы // Записки ВМО. 2004. № 2. С. 112–120.

Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 303 с.

Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П., Ракин В.И., Васильев Е.А., Филатов С.К., Петровский В.А., Флеров Г.Б. Алмазы и сопутствующие минералы в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Вулканология и сейсмология. 2014. № 6. С. 1–17.

Кюри П. Избранные труды. М.-Л.: Наука, 1966. С. 95–113.

Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.

Пуцаровский Д.Ю. Глубинные минералы Земли // Природа. 1980. № 11. С. 119–120.

Ракин В.И. Производство энтропии растущим кристаллом, как мера неравновесности в кристаллогенезисе // Электронный журнал «Исследовано в России». 2006. Т. 89. С. 855–861. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/089.pdf>.

Ракин В.И. Криволинейные поверхности растворения как отражение физико-химических свойств структуры кристалла // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 303–312.

Ракин В.И. Морфология алмазов уральского типа. Екатеринбург: Наука, 2013. 396 с.

Ракин В.И. Октаэдры алмаза и принцип Кюри // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 786–795.

Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия, 1984. 944 с.

Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1984. 376 с.

Шафрановский И.И. Кристаллы минералов. Ч.1.: Плоскогранные формы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1957. 224 с.

Haggerty S.E. Diamond genesis in a multiply-constrained model // Nature. 1986. V. 320. № 6057. P. 34–38.

Hartman P., Perdok W.G. On the relation between structure and morphology of crystal. I. // Acta Crystallographica. 1955a. V. 8. P. 49–52.

Hartman P., Perdok W.G. On the relation between structure and morphology of crystal. II. // Acta Crystallographica. 1955b. V. 8. P. 525–529.

Поступила в редакцию 25 мая 2015 г.