

7. 17-10042

Н. П. ЮШКИН

**ТЕОРИЯ
МИКРОБЛОЧНОГО
РОСТА КРИСТАЛЛОВ
В ПРИРОДНЫХ
ГЕТЕРОГЕННЫХ
РАСТВОРАХ**



E_1

E_2

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Краткий очерк истории представлений о микроблочном росте кристаллов	6
Генезис минералообразующих частиц. Природа и свойства гетерогенных растворов	9
Механизм укрупнения частиц и зарождения центров кристаллизации	16
Механизм роста кристаллов	28
Влияние особенностей среды на форму кристаллов	33
Механизм гравитационного искажения формы кристаллов	36
О некоторых других факторах полярности гетерогенных растворов, влияющих на форму растущих кристаллов	45
Заключение	48
Литература	49

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КОМИ ФИЛИАЛ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

СЕРИЯ «НАУЧНЫЕ ДОКЛАДЫ»

I

Н. П. ЮШКИН

ТЕОРИЯ МИКРОБЛОЧНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАСТВОРАХ

*ДОКЛАД, ПРОЧИТАННЫЙ НА ЗАСЕДАНИИ
ПРЕЗИДИУМА КОМИ ФИЛИАЛА АН СССР
29 мая 1969 г.*

СЫКТЫВКАР 1971

УДК 548.51/52

В работе излагаются основы теории микроблочного роста кристаллов из природных гетерогенных растворов. После краткого исторического очерка дается характеристика гетерогенных растворов, разбирается генезис минералообразующих частиц, описываются механизм укрупнения частиц и зарождения центров кристаллизации, механизм роста кристаллов. Детально анализируются основные факторы, влияющие на форму растущих кристаллов, в первую очередь гравитация.

В работе приведено 24 рисунка, библиография состоит из 75 наименований.

Ответственный редактор
д-р геол.-минер. наук проф. И. И. ШАФРАНОВСКИЙ.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс кристаллизации, один из важнейших процессов минералогенезиса, в зависимости от исходного состояния вещества и характера изменения внешних условий может протекать различными способами (Файф, 1967):

а) кристаллизация из паров в результате конденсации вещества в твердое состояние;

б) кристаллизация из расплавов в результате их застывания;

в) кристаллизация из растворов в результате осаждения растворенного вещества;

г) кристаллизация в твердом состоянии в результате превращения твердого вещества из одного конституционного типа в другой.

В основе этих основных способов, развивающихся в направлении уменьшения свободной энергии конечного состояния вещества по сравнению с исходным и регулируемых отклонением структуры системы от положения равновесия, лежат различные механизмы и различные источники движущих сил кристаллизации. Они довольно определенно, во всяком случае в феноменологическом виде, раскрываются функционирующими теориями роста кристаллов. Но способы кристаллизации вещества в природных условиях, как показывают наблюдения, не ограничиваются четырьмя перечисленными. Это относится, казалось бы, и к хорошо исследованному и наиболее широко проявляющемуся в минералогенезисе случаю кристаллизации из растворов.

Современные теории роста кристаллов (диффузионная и молекулярно-кинетическая) удовлетворительно описывают механизм кристаллизации из гомогенных (ионных и молекулярных) растворов. Движущей силой кристаллизации в них выступает отклонение состояния растворов от положения равновесия определяемое пересыщением. В результате пересыщения раствора резко усиливается интенсивность статистических флуктуаций его плотности и, как следствие, вероятность соединения атомов или ионов в координированные группировки. Координированные группировки становятся центрами кристаллизации. Они

осуществляют захват из раствора и присоединение к их энергетически выгодным точкам анионных и катионных комплексов или координированных группировок (нестабильных зародышей), реализуя рост кристалла. Скорость роста кристалла определяется скоростью диффузии растворенного вещества к граням растущего кристалла.

Растворимость кристаллизующегося вещества в среде кристаллизации рассматривается диффузионной и молекулярно-кинетической теориями как безусловно необходимое условие кристаллизации (Шубников, 1935, Кузнецов, 1954, Бакли, 1954, Петров, Трейвус, Касаткин, 1967 и др.). По существующим представлениям, «...все соединения, хорошо кристаллизующиеся из водных растворов, хорошо растворимы в воде; плохо растворимые соединения кристаллизуются с большим трудом» (Эгли и Зерфосс, 1950, стр. 53).

Однако в природе мы постоянно встречаемся с прекрасно ограниченными кристаллами труднорастворимых и нерастворимых в воде минералов, но выкристаллизовавшимися именно из водных растворов. Такими минералами, например, являются самородная сера, барит, кварц, флюорит и др. К объяснению генезиса их кристаллов не применим ни один из известных механизмов кристаллизации из растворов.

Непосредственные наблюдения природной кристаллизации, кристалломорфологические исследования, экспериментально-кристаллизационная практика показывают, что кристаллизация минералов происходит не только из **гомогенных**, но и во многих случаях из **гетерогенных** растворов. Последние состоят из двух фаз. Дисперсионной средой в них является вода или водно-солевые растворы, а дисперсной фазой — частички кристаллизующегося вещества. Рост кристаллов осуществляется в результате агрегации таких частичек. Минералообразующие частицы являются своего рода микроблокам, из которых строится кристалл, поэтому подобный способ роста кристаллов целесообразно называть **микроблочным ростом**.

Таким образом, представляется необходимым рассмотреть два (а не один) способа кристаллизации из растворов:

первый — кристаллизация из гомогенных растворов в результате перехода вещества из растворенного состояния в твердое (ионно-молекулярный рост кристаллов);

второй — кристаллизация из гетерогенных растворов в результате структурно-закономерной агрегации твердых частиц дисперсной фазы (микроблочный рост кристаллов).

Столкнувшись с микроблочным случаем кристаллизации при исследовании кристаллов самородной серы, мы попытались на основе своих наблюдений и известных кристалломорфологических, экспериментальных и теоретических данных построить хотя бы феноменоло-

гическую теорию кристаллизации из гетерогенных растворов. Эта теория и является содержанием предлагаемой работы.

Очевидно, что процесс кристаллизации из гетерогенных растворов, как и любой другой процесс кристаллизации, определяется, с одной стороны, явлениями, протекающими в объеме раствора, с другой стороны,— явлениями на границе раздела: растущий кристалл-раствор. Поэтому теория кристаллизации должна объяснить: а) генезис минералообразующих частиц и, по сути дела, генезис гетерогенного раствора; б) механизм образования центров кристаллизации; в) механизм роста кристаллов. В работе, после краткого исторического очерка, анализируются эти основные процессы и приводятся некоторые минералогические следствия, вытекающие из предлагаемой теории.

Автор весьма признателен всем коллегам, принимавшим участие в обсуждении рукописи или отдельных ее положений, в первую очередь проф. Д. П. Григорьеву, проф. И. И. Шафрановскому, проф. В. А. Мокиевскому, доц. В. Ф. Алявдину (Ленинградский горный институт), доктору г.-м. наук А. А. Малахову (ИГ Баш. ФАН СССР), канд. г.-м. наук В. В. Буканову и канд. г.-м. наук К. П. Янулову (ИГ Коми ФАН СССР), доктору г.-м. наук А. С. Соколову (ГИГХС), доктору биол. наук М. В. Иванову (Ин-т микробиологии АН СССР), академику АН Уз. ССР А. С. Уклонскому (ТашПИ), канд. г.-м. наук В. Н. Сергееву (Томский госуниверситет), проф. А. Лашкевичу (Институт геологии; Варшава). Автор благодарит также Президиум Коми филиала АН СССР, заслушавший на его заседании 29 мая 1969 г. развернутый доклад о содержании работы и предоставивший возможность ее публикации.

КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МИКРОБЛОЧНОМ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ

Мысль о возможности микроблочного роста кристаллов, навеянная их морфологическими особенностями, зародилась еще на рубеже 18—19 веков. И. Скополи (Scopoli, 1776), М. В. Ерофеев (1871), А. Задебек (Sadebek, 1874, 1876), А. Н. Карножицкий (1891) и другие кристаллографы высказывали предположения, что кристаллы минералов могут формироваться в результате параллельного срастания множества мелких субиндивидов, облекаемых общими гранями. Конечно, эти предположения были еще далеки от определенности.

Впервые довольно четкое представление о микроблочном росте сформулировал Е. С. Федоров (1916), который в своей известной статье «Процесс кристаллизации» писал, что «...начавшаяся кристаллизация быстро создает целые пластинки из строго параллельно расположенных частичек, сразу же лежащих на всю грань или значительные части ее площади»... (стр. 1477). По мнению Е. С. Федорова, при медленном развитии кристалла его рост осуществляется за счет молекулярных частиц, при быстром — за счет мелких кристаллических блоков, возникающих в объеме раствора. Эти мысли Е. С. Федорова, как справедливо отмечали О. М. Аншелес (1937) и Г. Бакли (1954), поразительно предвосхитили основные идеи построенной почти на два десятка лет позднее теории Баларева-Франка-Траубе.

Большой вклад в развитие анализируемых представлений внесла интересная статья Г. Г. Леммлейна (1930), разобравшего случаи образования порфириковых вкрапленников кварца в результате слипания мелких кристалликов, выделившихся из магматического расплава. Позднее он неоднократно возвращался к анализу этих образований (Леммлейн, 1940, 1948). Впрочем, параллельное слипание и сращивание вкрапленников в магматических породах заметил еще Дж. Фогт (Vogt, 1921), назвавший это явление синнезисом. Детально проблема синнезиса, имеющая к теории кристаллизации из гетерогенных растворов самое прямое отношение, рассматривается в обстоятельной статье А. Г. Жабина (1969).

В 30—40-х годах, в результате накопления данных о мозаичном, несовершенном строении реальных кристаллов, идеи микроблочного роста привлекли большое число активных сторонников. Их коллективными исследованиями была создана феноменологическая теория роста кристаллов, известная как теория Баларева-Франка-Траубе. Представления сторонников этой теории мало отличались друг от друга и, более того, они во всех основных положениях повторяли предсказания Е. С. Федорова, даже будучи сформулированными независимо от них. Все они основной «строительной единицей» кристалла рассматривали не атомы, ионы или молекулы, а кристаллические частички, в тысячи раз более крупные. И в основе всех этих представлений лежало ошибочное мнение о меньшей растворимости этих частиц по сравнению с крупными кристаллами.

А. Траубе и У. Берен (Traube, Behren, 1928, Behren, Traube, 1929, 1930, Traube, 1929) называли кристаллообразующие частицы субмикронами, считая возможным их образование в результате идеального (ионно-молекулярного) роста и устойчивое сохранение в растворах с широким диапазоном изменения концентрации вещества. Рост кристалла осуществляется путем соединения субмикронных («кирпичиков») в ряды («бруски»), а затем — в слои («пластины»), срастающиеся в монокристалл («штабель пластин»).

Д. Баларев (Balarev, 1939) в своей теории¹ исходит из представления о кристалле, как о коллоидно-дисперсной системе, т. е. сростке мельчайших частиц, разделенных внутренними сольватированными граничными поверхностями. Суммарная величина поверхностного натяжения в таком «блочном» кристалле несоизмеримо выше, чем в идеально построенном. При растворении кристалл распадается на эти элементарные блоки, при росте, наоборот, строится из них. Активными центрами роста являются вершины и ребра кристалла; к ним вследствие повышенного поверхностного натяжения происходит присоединение частиц.

Ф. Франк (Frank, 1949) уточнил теорию механизма присоединения кристаллообразующих частиц к грани растущего кристалла. По его мнению, активными точками кристаллической поверхности являются несовершенства граней: ступени, террасы, торцы слоев роста, двойниковые ступеньки и т. п. При их наличии рост кристалла может происходить даже при незначительном (около 1%) пересыщении раствора.

Эта теория (ее целесообразно было бы называть теорией Федорова — Траубе — Баларева, или ФТВ-теорией) объяснила многие особенности реальных кристаллов, в первую очередь их мозаичность, значи-

¹ Специальному обзору теории Д. Баларева «Ideal — und Realkristalle» посвящен также отдельный выпуск журнала «Zs. f. Kristallographie», A. 89, 1934.

тельную толщину слоев роста, наличие включений раствора и др. Однако многие ее положения, в том числе и основные, не выдержали критики. Конечно, не соответствует действительности представление о меньшей растворимости мелких частиц по сравнению с крупными кристаллами. Непонятно, как может происходить формирование зародышей, почему их форма должна быть обязательно кубической и как из кубических частиц может быть сложена любая форма кристалла. Вообще вопрос о форме кристаллов является самым узким местом ФТВ-теории. Поэтому ФТВ-теория в последние годы утратила свою былую популярность и относится к разряду полузабытых.

Факты же микроблочного роста кристаллов продолжают накапливаться. Кроме работ цитированных выше исследований, многочисленных подтверждения этого механизма получены О. М. Аншелесом (1937, 1940, 1943), Я. Р. Гольдштейном (1941), Н. Н. Шефталем (1947), Н. Ю. Икорниковой и В. П. Бутузовым (1955), Х. Пайбстом и И. Ноаком (Peibst, Noak, 1962), Б. Чельмерсом (1968), С. А. Строителевым (1969), В. И. Васильевым (1969) и другими исследователями. Например, Х. Уолмсли (Walmsley, 1922) показал, что в образовавшемся при разряде электрического тока между цинковым и кадмиевым электродами пылевым облаке отдельные крупные частички окислов этих металлов состоят из большого количества соединенных по ребрам или вершинам мельчайших кубиков. Соединение в монокристалл многочисленных пластинчатых зародышей синтетического мусковита описали С. Толанский и П. Морис (Tolansky, Morris, 1947).

Просто и остроумно возможность ориентированного присоединения кристаллических частиц к граням растущего кристалла показали А. В. Шубников и М. П. Шаскольская (1933). Они создавали искусственный поток мелких (0,5 мм) кристалликов на крупные кубические кристаллы алюмокалиевых квасцов, находившиеся в слабо пересыщенном растворе, и изучали характер их слипания. Оказалось, что подавляющее большинство кристалликов слипается с кристаллом — субстратом в параллельном положении, часть — в двойниковом, остальные — по общему ребру или не в строго параллельном положении. Факт очень убедительный в пользу микроблочного роста, если учесть, что эксперименты велись с частичками очень большой величины.

Обширный критический обзор данных о кристаллизации из гелей, содержащих частицы коллоидной степени дисперсности, дан Ф. В. Чухровым (1955).

Нами изучался механизм микроблочного роста кристаллов самородной серы в природных растворах и проводились некоторые экспериментальные исследования для его выяснения (Юшкин, 1966, 1968). В последние годы новые данные о микроблочном росте получены так-

же из практики гидротермального синтеза кристаллов кварца и некоторых карбонатов (Икорникова, 1968 а, б).

Механизм крупноблочного роста, как рост трехмерными зародышами, в какой-то мере учитывается и в некоторых современных геологических представлениях (Шефтал, 1957, Сирота, 1961, Петров, Трейбус, Касаткин, 1967 и др.). Однако современные исследователи, как и их предшественники, придают этому механизму неоправданную широту, пытаясь объяснить им все или почти все случаи кристаллизации из раствора, не делая их различия на гомогенные и гетерогенные. При этом неизбежно приходится сталкиваться с фактором растворимости и упираться в те же препятствия, на которых остановилась ФТВ-теория. Поэтому механизм микроблочного роста кристаллов до сих пор остается загадочным.

Мы в своих представлениях исходим из факта наличия двух типов растворов — гомогенных и гетерогенных с различными механизмами кристаллизации из них. На этот факт недавно обратили внимание и Н. Ю. Икорникова и Б. Н. Литвин (1966). Природа минералообразующих частиц в гетерогенных растворах может быть совершенно отличной от процесса микроблочной кристаллизации и может рассматриваться относительно автономно. Свойства гетерогенных растворов резко специфичны и определяют своеобразную эволюцию сконцентрированного в них вещества. Процессы роста и растворения кристаллов в них осуществляются по разным механизмам и не являются взаимнообратимыми, как в гомогенных растворах. На учете этих специфических особенностей гетерогенных растворов и строится наша теория кристаллизации.

Конечно, в этом кратком очерке мы не смогли упомянуть всех исследователей, чьи работы способствовали выяснению механизма микроблочного роста кристаллов, хотя их данные и отразились в том или ином виде в наших построениях.

ГЕНЕЗИС МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ЧАСТИЦ. ПРИРОДА И СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

На основании анализа минералогенетических процессов, протекающих в земной коре, и экспериментальных данных можно представить ряд способов образования дисперсной фазы природных гетерогенных растворов. В основе их лежит либо диспергирование индивидов минералов на частички субмикроскопической величины, либо про-

цессы конденсации атомов, ионов, молекул в кристаллические образования соответствующих размеров.

1. Способы механического диспергирования реализуются путем дробления минералов в присутствии какого-либо стабилизирующего агента, препятствующего слипанию измельчающихся частиц. Основными факторами диспергирования в условиях земной коры являются тектонические процессы и процессы физического выветривания горных пород и минералов. Вероятно, такой генезис имеют тонкодисперсные частицы окисного железа, марганца, алюмосиликатов, фосфатов и других минералов, переносимые речными, озерными и морскими водами и участвующие в их осадконакоплении (Чухров, 1955). Стабилизаторами могут быть поверхностно-активные органические вещества нефтяного или гумусового типа. Однако роль этих способов в формировании кристаллообразующих растворов вряд ли велика.

2. Способы физической конденсации имеют место при таком изменении термодинамических параметров среды, когда вещество, существовавшее в газообразной или жидкой фазе, переходит в твердую с образованием дискретных частиц. Например, устойчивые гетерогенные растворы ртути, селена, серы образуются в вулканических областях при поступлении паров этих веществ в относительно холодные водоемы или же при совместной конденсации паров конденсируемого вещества и воды на холодной твердой поверхности. Эффект конденсации достигается также в результате пересыщения гомогенного раствора вследствие испарения растворителя, сопровождающегося кристаллизацией субмикроскопических частиц твердой фазы.

3. Способы химической конденсации превалируют над другими способами в природных процессах минералогенезиса. В основе их механизма лежат либо процессы эволюции растворителя, либо процессы эволюции растворенного вещества.

Процесс образования гетерогенного раствора по принципу эволюции растворителя экспериментально осуществляется способом замены растворителя. В природных условиях аналогичный механизм является причиной выделения растворенного вещества в зоне смешения кислых и щелочных растворов. Вещество, хорошо растворимое, скажем, в кислой среде, но не растворимое в щелочной, с повышением щелочности конденсируется в дискретные частички гетерогенного раствора.

В процессе эволюции растворенного вещества, направленной на образование гетерогенного раствора, происходит переход растворимого вещества в нерастворимое в результате различных химических реакций (окисления, восстановления, гидролиза, двойного обмена и т. п.), как правило, быстрых. В случае кристаллизации серы, например, в результате реакции окисления сероводорода, протекающей в водной среде, происходит трансформация растворимого вещества

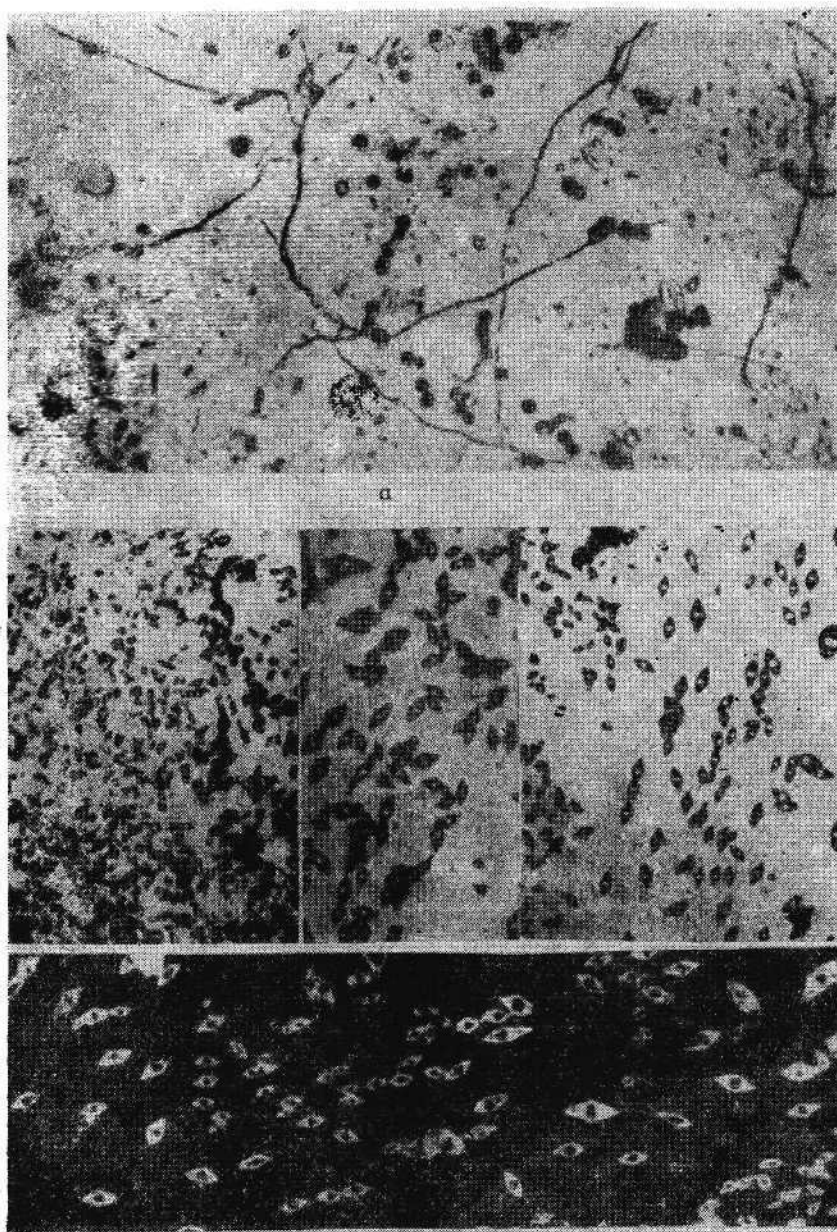


Рис. 1. Частицы серы, продуцированные фотосинтезирующими (а) и тионовокислыми (б) бактериями. Увелич. 250.

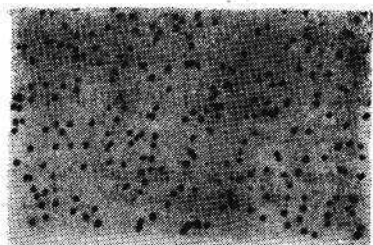
(H₂S) в нерастворимое (S), т. е. в дисперсную фазу гетерогенного раствора.

4. **Способы полимеризации** реализуются по принципу соединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) в полимер без изменения элементарного состава по сравнению с исходным. По данным Р. Айлера (1959) и Н. Ю. Икорниковой (1968а), процессы полимеризации предшествуют, например, кристаллизации кварца из высококонцентрированных растворов. В процессе повышения концентрации раствора анионные тетраэдры SiO₄, имеющие размер менее 10Å, соединяются в полианионные комплексы по 5—50 групп SiO₂ с общим размером около 20Å, а затем и в более высокие полимеры. Во всех случаях поверхности отрицательных комплексов имеют одинаковый отрицательный заряд. Гомогенный раствор, таким образом, превращается в гетерогенный.

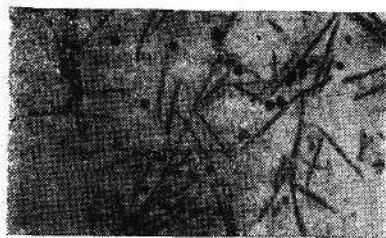
5. **Микробиологический способ** образования минералообразующих частиц, неоднократно разбиравшийся нами (Юшкин, 1966, 1968, 1969), весьма характерен для минералообразования в зоне гипергенеза. Процесс формирования кристаллической частицы происходит внутри клетки микроорганизма в результате его жизнедеятельности. Минеральное вещество либо накапливается в клетке, полностью минерализуя ее, либо выделяется клеткой в среду в виде мельчайших кристалликов и стяжений. В первом случае дискретной составляющей дисперсной фазы гетерогенного раствора становится сама минерализованная клетка, во втором — минеральная частица, выделенная ею в среду.

Этот способ является, например, определяющим при формировании природных гетерогенных растворов серы в воде. Они образуются в результате жизнедеятельности фотосинтезирующих и тионовокислых бактерий, окисляющих сероводород до элементарной серы (Иванов, 1964). Фотосинтезирующие бактерии накапливают в своих клетках мельчайшие кристаллические частички серы, которые при распаде клеток поступают в среду (рис. 1а). Тионовокислые же бактерии выделяют субмикроны серы в среду непосредственно в процессе жизнедеятельности (рис. 1б). А поскольку количество клеток достигает 10 000 на 1 куб. см. раствора и продукция ими серы 70 мг и более мг на 1 л раствора в сутки, концентрация частиц серы в гетерогенном растворе может быть очень и очень высокой.

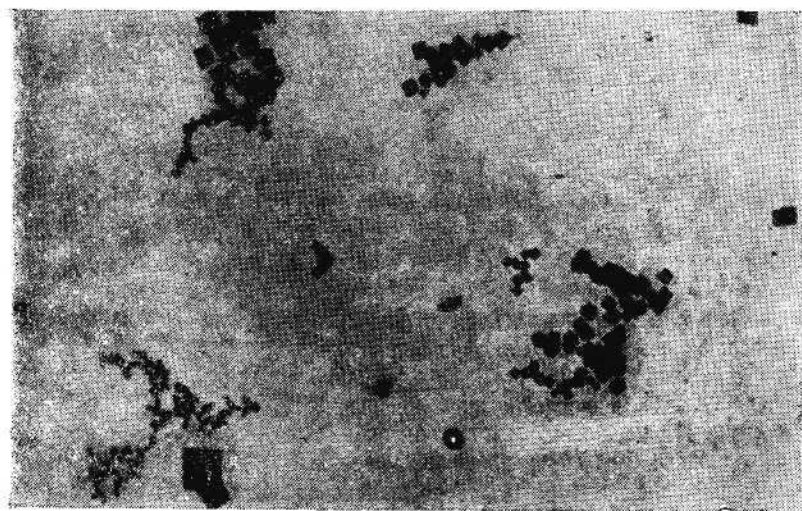
Твердофазные минеральные частички, генерированные всеми этими способами, имеют, как показывают наблюдения, размер менее 1·10⁻⁴ мм (рис. 2). Следовательно, содержащий их гетерогенный раствор по степени дисперсности твердой фазы может быть классифицирован как типичный коллоидный раствор. Он характеризуется всеми специфическими свойствами коллоидных растворов.



a



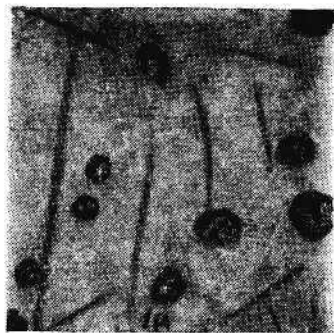
b



c



а

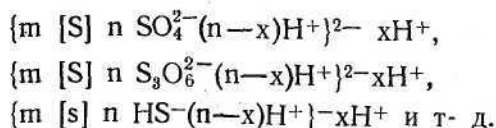


б

Рис. 2. Электронномикроскопические фотографии минеральных частиц серебра (а), пентаоксида ванадия (удлиненные) и золота (изометричные) (б), окиси магния (в), золота, адсорбированных на клетке Tetanus (г), двуокиси титана (д). Из книги Ф. В. Чухрова, 1955. Увел. 27000 (а, б), 20000 (в), 9000 (г), 14000 (д).

Дисперсионной средой природных гетерогенных растворов являются различные гомогенные ионно-солевые водные растворы (обычно хлоридно-натриевого типа) с различной степенью минерализации. Чистая (неминерализованная) вода становится дисперсионной средой только в отдельных случаях (например, коллоиды поверхностных вод), что отражает сложную историю формирования гетерогенных растворов в условиях земной коры.

Дисперсионная фаза представлена минеральными частичками, агрегативно стабилизированными (сольватированными) наличием двойного электрического слоя, т. е. являющимися мицеллами (рис. 3). Состав двойного электрического слоя, осуществляющего связь кристаллической частички (ядра мицеллы) с окружающей средой, определяется природой самой частички и составом дисперсионной среды. На частичках серы, например, адсорбируются содержащиеся в сероотлагающих растворах анионы SO_4^{2-} , $S_3O_6^{2-}$, HS^- и др., поэтому они могут быть охарактеризованы мицеллярными формулами (в квадратные скобки заключено ядро мицеллы, в фигурные — заряженный комплекс):



Благодаря перераспределению электрических зарядов на границе раздела фаз и образованию двойного электрического слоя частички дисперсной фазы приобретают определенный заряд, как правило, одного и того же знака для всех однородных частичек в объеме конкретного раствора. В частности, показанные выше мицеллы серы имеют отрицательный заряд, легко определяемый по данным электрофореза растворов. Заметим, что отрицательный заряд характерен для дисперсной фазы большинства природных растворов (Чухров, 1955).

Форма частиц в большинстве случаев кристаллическая, на что указывают двойное лучепреломление природных, гетерогенных растворов при электрофорезе и световые рефлексы (мерцание), наблюдаемые в темном поле микроскопа при вращении столика. Иногда электронномикроскопические исследования раскрывают неправильную или шарообразную форму первичных частиц, быстро перестраивающуюся в кристаллическую. Структура кристаллическая почти всегда, только в зоне гипергенеза приходится сталкиваться и с аморфными образованиями.

Для гетерогенных растворов характерно дифракционное рассеяние света (эффект Тиндаля), опалесценция, переходящая в мутность при повышении концентрации (рис. 4), оптическая анизотропия. Избыток свободной энергии, электрические свойства, микрогетерогенность и термодинамическая неравновесность подобных растворов определяют стремление к слипанию, укрупнению частиц. В этом стремлении и заложена потенциальная возможность образования центров кристаллизации.

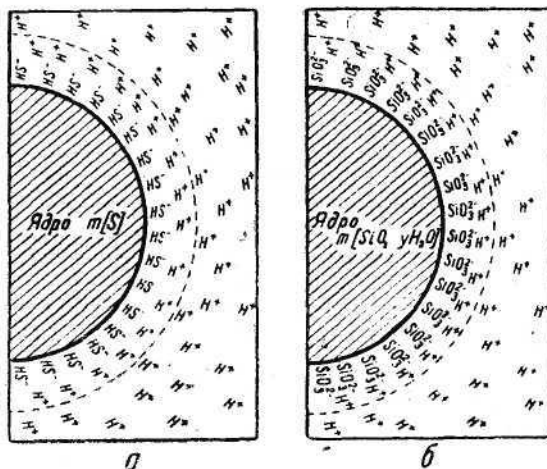


Рис. 3. Схема строения мицеллы серы (а) и SiO₂ (б).

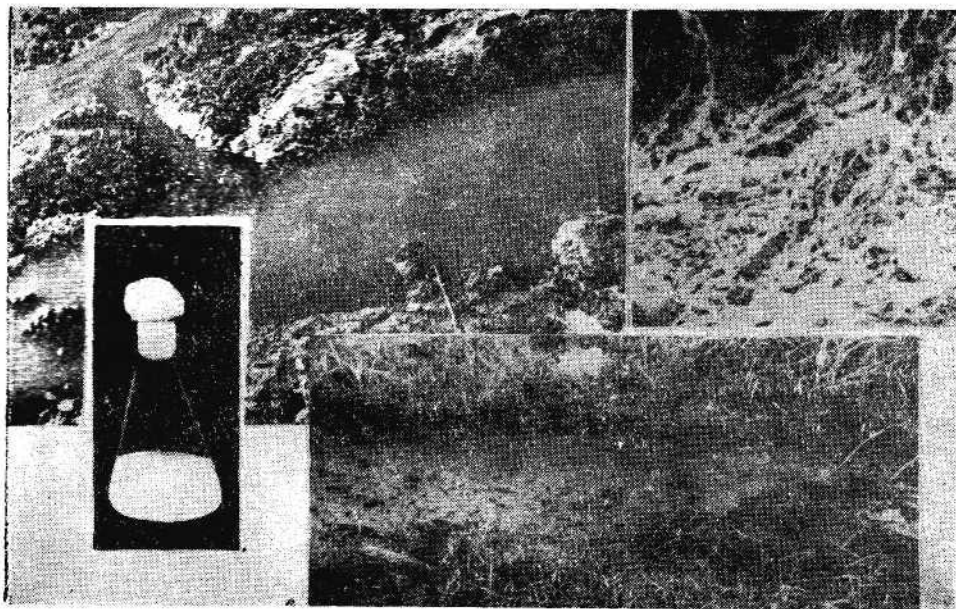


Рис. 4. Природные гетерогенные растворы серы. Характерна опалесценция и усиление интенсивности окраски с повышением концентрации.

МЕХАНИЗМ УКРУПНЕНИЯ ЧАСТИЦ И ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Первичные минеральные частички, генерированные одним из разобранных выше способов, прежде, чем принять участие в постройке кристалла, подвергаются существенным изменениям, прежде всего укрупнению. Следовательно, они еще не являются в строгом смысле минералообразующими и, в соответствии с принятой в отечественной минералогии терминологией, могут быть классифицированы как **дозародыши** (или **нестабильные зародыши**). Образование нестабильных зародышей отражает скрытый (индукционный) период кристаллизации.

Укрупнение частиц происходит по принципу их слипания с упорядочением кристаллической структуры, т. е. по принципу собирательной перекристаллизации (рис. 5).

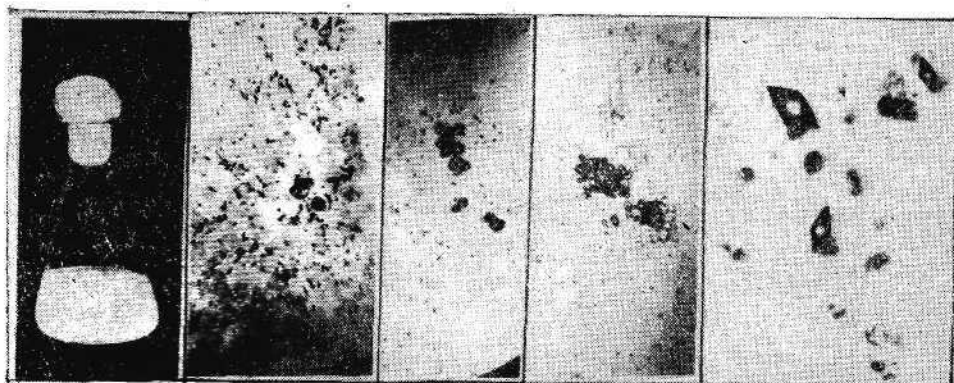


Рис. 5. Собирательная перекристаллизация частичек серы в искусственном гетерогенном растворе. Эксперимент Г. А. Соколовой (Институт микробиологии АН СССР), время экспозиции — 30 дней. Увелич. 720.

Механизм укрупнения частиц не может быть объяснен известными законами собирательной перекристаллизации (Григорьев, 1961), так как частицы не растворимы в среде. В расшифровке механизма оказываются эффективными законы коллоидной химии, которым подчиняется эволюция гетерогенного раствора, и в первую очередь законы коагуляции.

Наиболее удовлетворительно процесс укрупнения частиц твердой фазы гетерогенного раствора может быть объяснен с позиции коагуляционной теории Дерягина-Ландау (1945).

Согласно этой теории две одноименно заряженные шарообразные частички, сближаясь, испытывают одновременно действие двух противоположных сил: молекулярных вандерваальсовских сил притяжения (Q) и электростатических сил отталкивания (P).

Силы притяжения превышают энергию броуновского движения на расстояниях, соизмеримых с радиусом самих частиц (примерно от 10^{-6} см и менее). Их величина определяется соотношением:

$$Q = \frac{A}{6\pi\delta^3}, \quad (1)$$

где A — константа вандерваальсовского притяжения (около 10^{-12} эрг);

δ — расстояние между поверхностями сближающихся частиц;

Q — сила вандерваальсовского притяжения.

Электростатические силы отталкивания между частицами возникают тогда, когда сближение частиц приводит к перекрытию мицелляр-

Суммарная энергия молекулы
ларного притяжения и
электростатического отталкивания

$$U = P - Q$$

$-U$

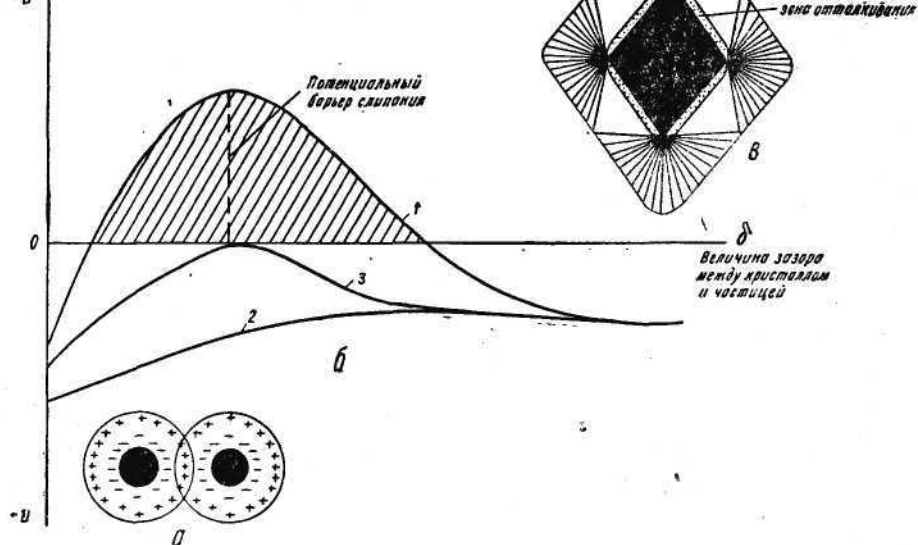


Рис. 6. Энергия взаимодействия сближающихся кристаллообразующих частиц (а, б) и поле отталкивающих и притягивающих сил частицы с кристаллической формой (в).

ных оболочек (рис. 6а). Это вызывает нарушение электрического равновесия системы, перераспределение ионов и возникновение расклинивающего давления. Для оценки сил отталкивания справедливо уравнение:

$$P = 4\gamma nkT \left(\frac{1}{k} - 1 \right), \quad (2)$$

где P — сила электростатического отталкивания;
 γ — концентрация электролита в молях на 1 см^3 ;
 n — число анионов (катионов) в молекуле электролита;
 k — постоянная Больцмана;
 T — абсолютная температура.

Результирующая энергия взаимодействия одноименно заряженных частиц, находящихся в гетерогенном растворе,

$$U = P - Q \quad (3)$$

изменяется в зависимости от расстояния их друг от друга. На относительно больших расстояниях (порядка радиуса частиц) вандерваальсовские силы притяжения, даже будучи незначительными по величине, превосходят силы электростатического отталкивания. Это определяется тем, что первые изменяются по степенному закону (уравнение 1), а вторые — по экспоненциальному (уравнение 2). В процессе сближения частиц на расстояние, близкое к эффективной толщине двойного электрического слоя, и при высоком потенциале поверхности начинают превалировать силы электростатического отталкивания. Они создают потенциальный энергетический барьер, мешающий сближению частиц на более близкие расстояния, на которых вновь бы приобрели решающий перевес силы вандерваальсовского притяжения. Графически зависимость $U-\delta$ иллюстрируется кривой 1 на рис. 6б (значение суммарной энергии принимается положительным в случае отталкивания и отрицательным — в случае притяжения).

Чтобы сблизить частицы, надо снять потенциальный барьер. В гетерогенных растворах потенциальный барьер может быть снят добавкой электролита, нейтрализующего заряд частиц. Это вызовет неограниченное уменьшение U при $\delta \rightarrow 0$ (кривая 2 на рис. 6б). Для сближения частиц достаточно даже не полное снятие потенциального барьера, а его снижение до такой величины, когда вершина максимума снижается до уровня оси абсцисс (кривая 3 на рис. 6б). Критический потенциал в этом случае определится как

$$\varphi_c = \sqrt{C \frac{A}{\epsilon \delta}}, \quad (4)$$

где φ_c — критический потенциал поверхности частиц;

C — коэффициент пропорциональности;

ϵ — диэлектрическая постоянная.

При сравнительно малом φ_c и малой концентрации электролита потенциал φ_c можно приближенно считать равным электрокинетическому потенциалу

$$\zeta \approx \varphi_c. \quad (5)$$

В природных сероотлагающих растворах снятие ионных оболочек с мицелл серы осуществляется не добавкой электролита извне, а эволюцией самих растворов (Юшкин, 1968). В результате редукции иона SO_4^{2-} и образования сероводорода в них нарушается ионное равновесие и создается избыток катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др., способных нейтрализовать ионный слой частиц серы. Критическое

значение электрокинетического ξ — потенциала, при котором начинается слипание частиц, около 50—80 мв.

Но процесс нейтрализации двойного электрического слоя приводит к быстрому слипанию частиц (к быстрой коагуляции гетерогенного раствора) и к образованию не кристаллов, а скрытокристаллических агрегатов с беспорядочной ориентировкой частиц. Быстро слипающиеся частицы не успевают переориентироваться во взаимнопараллельное положение, необходимое для постройки кристалла.

Кристаллизация же является процессом сравнительно медленного укрупнения частиц (медленной коагуляции), происходящего без снятия с них ионной оболочки.

Дело в том, что минералообразующие частицы в природных гетерогенных растворах имеют не шарообразную форму, с которой оперируют теории коллоидной химии, а кристаллическую. Очевидно, что на кристаллических частицах двойным электрическим слоем экранированы только плоские грани. На острых вершинах и ребрах он отсутствует, т. к. эти элементы являются сферами атомного радиуса, а толщина сольватного слоя на гранях относительно велика (0,1 мк и более по данным Бахраха и Малинского, 1969). Состояние системы в этих точках близкое к изoeлектрическому и соответствует минимуму агрегативной устойчивости, электрокинетический потенциал ниже препятствующего слипанию. Кроме того, на вершинах и ребрах кристаллических частиц больше нескомпенсированных связей, в отличие от граней они обладают энергией притяжения, а не отталкивания (рис. 6в). Это дальнедействующие центры поверхности кристаллической частицы.

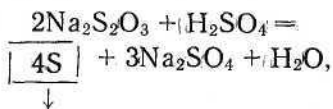
Следовательно, если заряженные кристаллические частицы в гетерогенном растворе в процессе броуновского движения сближаются друг с другом поверхностями граней, между ними возникает потенциальный энергетический барьер, стимулирующий отталкивание частиц. Энергия взаимодействия описывается зависимостью от δ , близкой к кривой 1. Величина барьера, например, для золей серы оценивается в 2—3 ккал/моль. Если же частицы сближаются вершинами или ребрами (или они ориентируются таким образом в попытке преодолеть потенциальный барьер), взаимодействие их протекает по закону кривой 3, и частички слипаются. Наличие максимума на кривой взаимодействия, приближающегося к оси абсцисс, отражает замедление скорости сближения частиц на близких расстояниях, значительно меньших радиуса частиц. Благодаря этому эффекту замедления выигрывается время для взаимнопараллельной ориентировки частиц под действием тех же вандерваальсовских сил притяжения.

Наблюдения над агрегацией частиц в природных гетерогенных растворах серы подтверждают это положение. Мельчайшие, едва ви-

димые под микроскопом частички всегда слипаются вершинками в цепочки и гроздья (рис. 7), причем слипаться могут не только одноименные вершинки, но и вершинки разных форм. Некоторые из таких цепочек поразительно напоминают цепочки Траубе. В дальнейшем происходит взаимопараллельное упорядочение слипающихся частиц и формирование единой кристаллической структуры. Механизм упорядочения, в котором наряду с ориентирующим действием вандерваальсовских сил, на пороге запаздывания существенная роль принадлежит динамической энергии сливающихся сольватных оболочек, иллюстрируется рис. 8. В этом механизме резко выражается характерное для процесса кристаллизации стремление системы к достижению минимума поверхностной энергии.

Рассмотрим кинетику процесса зарождения центров кристаллизации в гетерогенном растворе.

Как уже отмечалось, первичные минеральные частички твердой фазы гетерогенного раствора нестабильны и являются дозародышами. Их эволюция хорошо иллюстрируется простым экспериментом кристаллизации при взаимодействии тиосульфата и серной кислоты. В результате реакции



протекающей в водной среде, последняя насыщается коллоидными

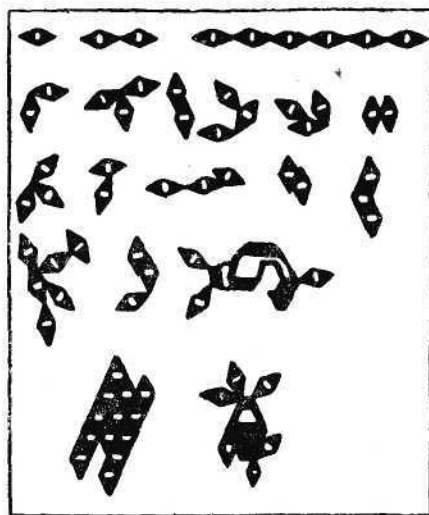


Рис. 7. Характер слипания кристаллообразующих частиц серы в природном гетерогенном растворе. Увелич. 200.

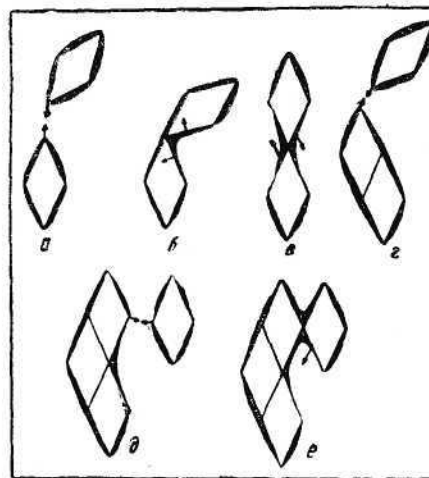


Рис. 8. Схема параллельного упорядочения кристаллообразующих частиц.

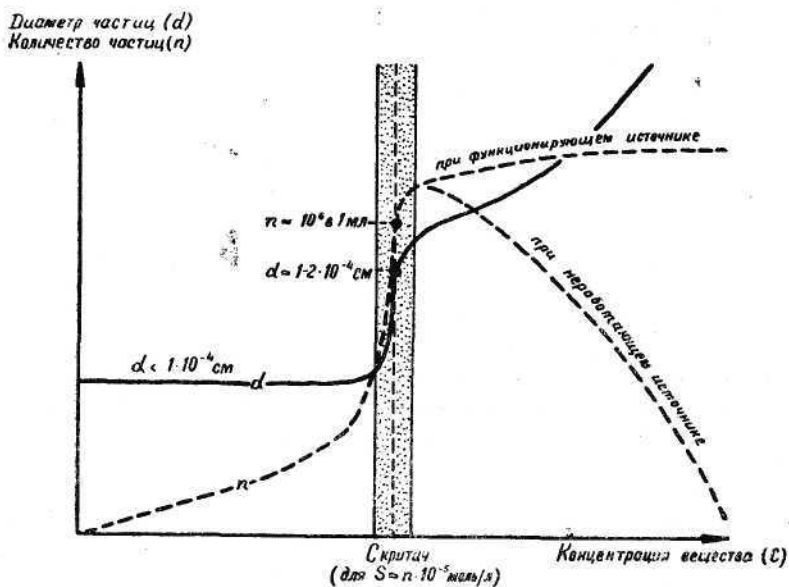


Рис. 9. Кинетика укрупнения частиц в гетерогенном растворе.

частичками серы. В сильно разбавленных растворах, до концентрации серы примерно $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, происходит лишь медленное накопление частиц без увеличения их размера. Затем наступает резкий скачок увеличения количества частиц до 1—2 млн. в 1 мл раствора (лавина зародышей) и укрупнение их размера до $1\text{--}2 \cdot 10^{-4}$ см (рис. 9).

Эта концентрация в $n \cdot 10^{-5}$ моль/л является критической концентрацией массового укрупнения и увеличения количества частиц и в природных гетерогенных растворах серы. Даже при микробиологическом сероотложении при этой концентрации наблюдается бурное размножение тиобактерий от сотен до сотен тысяч и даже миллионов клеток в 1 мл раствора с соответствующим скачком продукции серы.

Благодаря более интенсивному приращению размера частиц вследствие их слипания по сравнению с темпом увеличения количества частиц, их суммарная поверхностная энергия проходит в этот критический момент через максимум. Форма частиц, поэтому, становится стабильной и определяет форму выращиваемых ими кристаллов. Нестабильные зародыши эволюционируют в **критические зародыши**, т. е. в минералообразующие частицы. Эти частички достаточно круп-

ные, видны в обычном световом микроскопе (рис. 7), их размер, как правило, превышает $1 \cdot 10^{-4}$ см и даже $1 \cdot 10^{-3}$ см. Размер критических зародышей, так же как и дозародышей, нестабилен, так как вследствие агрегативной неравновесности гетерогенного раствора продолжается их укрупнение.

Можно представить два крайних случая дальнейшего изменения количества минералообразующих частиц в процессе эволюции гетерогенного раствора.

а. Если источник генерирования минералообразующих частиц после достижения их критической концентрации перестает функционировать (например, критическая концентрация оказывается губительной для жизнедеятельности минералопродуцирующих бактерий или наступает равновесие химической реакции), рост частиц происходит за счет внутренних резервов раствора, за счет его истощения, и количество их, соответственно уменьшается. Кинетика процесса в этом случае очень хорошо описывается теорией М. Смолуховского (Smoluchowsky, 1916), применимой только для первоначально изодисперсного гетерогенного раствора.

Укрупнение частиц происходит в результате их столкновений, определяемых интенсивностью броуновского движения, начальной концентрацией частиц в растворе и радиусом дальнего действия (сферы притяжения) частиц¹. Первичные частицы (n_1), сближаясь на критические расстояния, дают двойные частицы (n_2), затем тройные (n_3), четверные (n_4) и т. д.

Можно представить теоретически, что каждое столкновение частиц приводит к их соединению. Тогда в начальной стадии укрупнения, когда преобладают соударения частиц n_1 -кратного объема, общее число частиц будет уменьшаться по закону:

$$\frac{d\Sigma n}{d\tau} = k(\Sigma n)^2, \quad (6)$$

где Σn — общее число частиц в растворе;

τ — время наблюдения;

k — константа скорости укрупнения.

Константа k характеризует вероятность столкновения частиц в зависимости от интенсивности броуновского движения и определяется как

$$k = 4\pi D\delta', \quad (7)$$

где D — коэффициент диффузии частиц;

δ' — расстояние, на котором действуют силы притяжения (расстояние дальнего действия частиц).

¹ Обычно радиус дальнего действия лежит в пределах двух-трех радиусов частиц (по данным Зигмонди).

Интегрированием уравнения (6) получаем:

$$\Sigma n = \frac{n_0}{1 + kn_0\tau}. \quad (8)$$

Из этого следует, что при $\Sigma n = \frac{n_0}{2}$ должно быть $kn_0\tau' = 1$, т. е. продолжительность времени τ' , в течение которого общее число частиц уменьшается вдвое

$$\tau' = \frac{1}{kn_0} = \frac{1}{4\pi D\delta'n_0}. \quad (9)$$

С момента, когда образуются двойные частицы, необходимо учитывать уже влияние слипания таких укрупненных частиц с индивидуальными (образование тройных частиц) и друг с другом (образование четверных частиц и т. д.). В общем виде закон изменения количества частиц описывается, следовательно, в зависимости от $\frac{\tau}{\tau'}$ уравнением

$$n_k = \frac{n_0 \left(\frac{\tau}{\tau'}\right)^{k-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau'}\right)^{k+1}}. \quad (10)$$

Ход изменения частиц $n_0, n_1, n_2, n_3, \dots$ во времени графически показан на рис. 10. Отчетливо видно, что число частиц первичного объема, так же как и общая сумма частиц, монотонно падает со временем. Но число частиц k -кратного объема вначале возрастает, достигает в какое-то время максимального значения¹, а затем убывает, стремясь к нулю при $t \rightarrow \infty$. Этот характер функции и отражает ход процесса кристаллизации — рост крупных кристаллических частиц за счет мелких.

Приведенные рассуждения основаны, как уже оговаривалось, на допущении, что каждое столкновение приводит к укрупнению частиц. Но если частички сближаются не вершинами, а гранями, их слипанию мешает потенциальный энергетический барьер. Соединение частиц в этом случае не произойдет. Таким образом, эффективной является лишь часть столкновений (α) и константа скорости реакции (7) равна

$$k' = 4\pi D\delta'\alpha. \quad (11)$$

Если учесть, что первоначальный гетерогенный раствор к тому же не является монодисперсным, эта константа представляется

¹ Этот момент соответствует времени появления критических зародышей.

еще более приближенной. По данным О. М. Тодеса (1947), константа скорости укрупнения частиц полидисперсного раствора оценивается примерно на 10% выше соответствующей константы монодисперсного.

б. Если источник частиц твердой фазы гетерогенного раствора продолжает функционировать, и в раствор продолжают поступать все новые частицы, восполняющие убыль частиц первоначального объема, кинетика кристаллизации представляется несколько иной. Здесь приходится учитывать увеличение общего объема твердой фазы во времени, тогда как в предыдущем случае он оставался постоянным. На основании экспериментальных данных эта задача успешно решена А. Н. Колмогоровым (1937), рассматривающим кристаллизацию в бесконечно большом объеме раствора с бесконечным временем его истощения.

Согласно выведенному А. Н. Колмогоровым уравнению, относительный объем твердой фазы к моменту τ составит:

$$v\tau = 1 - e^{-1/3\pi\omega_3 c^3 \tau^4}, \quad (12)$$

где ω_3 — скорость зарождения частиц первичного (элементарного) объема;

c — скорость роста частиц.

Графически этот процесс показан на рис. 11.

Для случая, когда новых центров укрупнения частиц не образуется, а продолжают расти старые частицы, возникшие в начальный момент кристаллизации и притягивающие все вновь появившиеся, уравнение (12) примет вид:

$$v\tau = 1 - e^{-k\tau^3}. \quad (13)$$

Необходимо рассмотреть еще один широко распространенный в природе случай, когда гомогенный раствор трансформируется в гетерогенный в результате пересыщения. Это, по сути дела, случай роста кристаллов из пересыщенных растворов трехмерными зародышами. Поскольку в такой ситуации (хорошая растворимость вещества твердой фазы в дисперсной среде) возможно укрупнение частиц не только в результате их слипания, но и за счет извлечения вещества

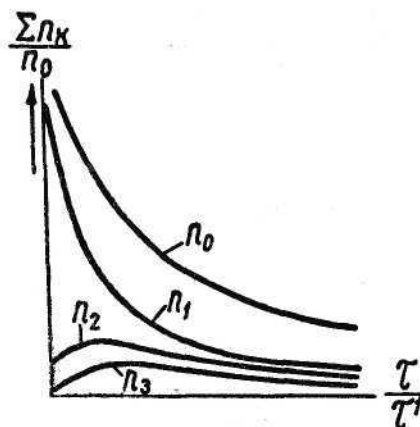


Рис. 10. Изменение числа частиц во времени в процессе их укрупнения для случая «неработающего» источника генерирования частиц.

из гомогенного раствора, каким является метастабильная среда, кинетика процесса зарождения центров кристаллизации представляется существенно иной.

Скорость образования твердых частиц в переходный от гомогенного к гетерогенному раствору период в однокомпонентной среде (Харин и др., 1969) определится уравнением

$$J(\tau) = J_0 \exp[-\tau''/\tau'], \quad (14)$$

где J_0 — скорость стационарного образования центров кристаллизации, возникающих при данном пересыщении ρ_0 ;

τ' — время течения процесса кристаллизации;

τ'' — время релаксации.

Кинетика кристаллизации зависит от начального пересыщения раствора. В более концентрированных растворах уменьшается продолжительность латентного периода и, следовательно, время образования зародышей новой фазы и достижения ими критического размера.

Последний оценивается формулой:

$$r_k = \frac{2\mu\sigma^2}{dRT \ln v/v_\infty}, \quad (15)$$

r_k — критический размер зародыша;

μ — молекулярный вес раствора;

σ — поверхностное натяжение на границе зародыш — раствор;

d — плотность кристаллического зародыша;

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

v и v_∞ — концентрация пересыщенного и насыщенного раствора.

К оценке нарастания количества кристаллического вещества в процессе кристаллизации более применимым оказывается не приведенное выше уравнение Колмогорова (12, 13), а уравнение Геллера — Закса:

$$M(\tau) = \int_0^\tau J(\theta) m(\tau - \theta) d\theta, \quad (16)$$

где $M(\tau)$ — масса зародышей, выделившихся ко времени τ ;
 $J(\theta)$ — скорость образования зародышей как функция времени;
 $m(\tau - \theta)$ — масса одиночного зародыша после достижения им критического размера.

Функцию $M(\tau)$ можно найти по начальному пересыщению раствора α_0 и по функции $\alpha(\tau)$, определенной, например, по динамике изменения показателя преломления раствора во времени:

$$\frac{M(\tau)}{M_\infty} \approx \frac{[\alpha_0 - \alpha(\tau)]}{[\alpha_0 - 1]} \quad (17)$$

где M_∞ — масса зародышей, выделившихся в конце процесса кристаллизации.

Развитие $M(\tau)/M_\infty$ во времени имеет, в зависимости от начального пересыщения α , вид, показанный на рис. 12.

Величина эффективного радиуса r_k критических зародышей, как и кинетика изменения r_k в процессе истощения пересыщенного раствора легко определяется с помощью уравнения (15). А зная r_k можно найти число молекул в трехмерном зародыше и кинетику изменения этого числа в процессе кристаллизации. Как показывает рис. 13, количество молекул в трехмерном зародыше критического размера увеличивается с уменьшением начального пересыщения раствора и резко возрастает с падением концентрации. Этим подтверждаются данные о том, что на начальных стадиях кристаллизации гомогенный (ионный или молекулярный) раствор трансформируется в гетерогенный (дисперсный золь), и кристаллизация может развиваться по микроблочному механизму даже в случае хорошо растворимых веществ.

Изложенные особенности зарождения и эволюции частиц гетерогенного раствора обеспечивают полидисперсность его твердой фазы

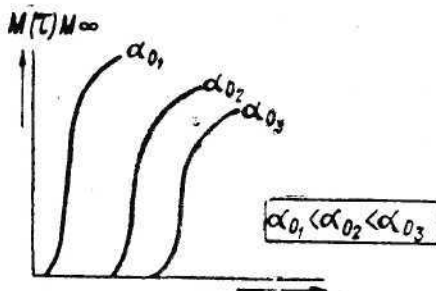


Рис. 12. Изменение $M(\tau)/M_\infty$ во времени в зависимости от начального пересыщения α_0 (по Харину и др., 1969).

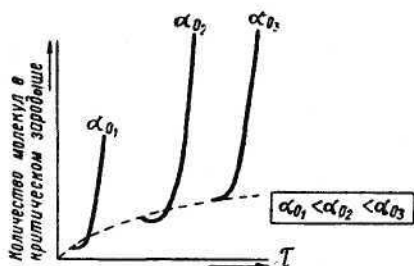


Рис. 13. Изменение количества молекул в критическом зародыше во времени в зависимости от начального пересыщения раствора (по Харину и др., 1969).

в каждый момент времени, увеличивающуюся с течением времени. Частички, испытавшие максимальное количество актов слипания, а следовательно, и более крупные, становятся **центрами кристаллизации (стабильными зародышами)**. В дальнейшем они производят захват и присоединение нестабильных зародышей, осуществляя постройку кристалла.

МЕХАНИЗМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Процесс роста кристаллов из растворов определяется, с одной стороны, явлениями, протекающими в объеме раствора, с другой — явлениями на границе раздела растущий кристалл — среда.

Влияющие на кристаллизацию процессы эволюции гетерогенного раствора разобраны в предыдущем параграфе. Они остаются в общем-то неизменными и при переходе от зарождения к росту кристалла (резкую границу между этими двумя стадиями провести трудно), поэтому изложенные выше кинетические представления справедливы и для стадии роста кристалла.

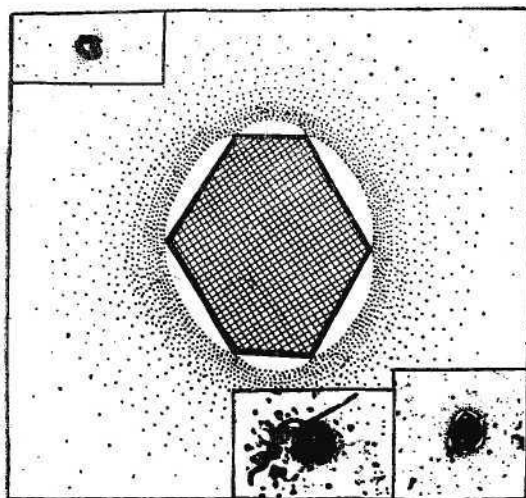


Рис. 14. Облако сгущения кристаллообразующих частиц в зоне дальнего действия растущего кристалла.

Механизм микроблочного роста кристаллов, включающих явления на границе раздела фаз, в принципе тот же, что и механизм слипания частиц. Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения создают вокруг растущего кристалла анизотропное силовое поле, которое взаимодействует с силовыми полями минералообразующих частиц, определяя их захват и присоединение к поверхности кристалла.

В природных гетерогенных растворах серы, например, можно наблюдать своеобразные «облака» нестабильных зародышей вокруг крупных кристаллических частиц (рис. 14). Внутренние границы «облака» довольно резкие и четко экранируются барьерами над поверхностями граней, но

соединяются с кристаллом в области вершин и ребер. Внешние границы расплывчаты, но все же фиксируются по заметному увеличению концентрации частиц. Подобные «облака» минералообразующих частиц фиксируют силовое поле кристалла. Ширина их, колеблющаяся в зависимости от размера кристаллов от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ см, вероятно, является мерой дальнего действия центров кристаллизации. Заметим, что активное влияние кристаллической поверхности на такие значительные расстояния отмечались и другими исследователями. По данным Г. И. Дистлера и С. А. Кобзаревой (1967), например, глубина дальнего действия нерегулярных активных центров достигает $1 \cdot 10^{-3}$ см, эпитаксиальных — $2 \cdot 10^{-5}$ см.

Постройка объема кристалла, как показывают кристалломорфологические исследования, и в первую очередь исследование скульптур роста, происходит плоскими слоями, тангенциально разрастающимися от генерирующих точек на вершинах и генерирующих линий на ребрах к центру граней (рис. 15).

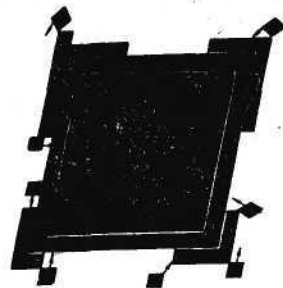


Рис. 15. Схема микроблочного роста кристалла.

Такой тип роста по закону В + Р + Г, т. е. в последовательности: вершинные формы → реберные формы → гранные формы (Шафрановский, 1961), в ряде случаев вступает в противоречие с известной теорией В. Косселя (Kössel, 1927). По расчетам В. Косселя для молекулярных кристаллов, каким, например, является самородная сера, присоединение одиночной минералообразующей частицы, в отличие от ионных, энергетически наиболее выгодно в центральных частях граней, менее выгодно на ребрах и еще менее — на вершинах кристаллов. Казалось бы рост слоев на кристаллах серы должен начинаться в центре граней. На самом же деле, как показывают исследования многочисленных скульптур роста, направление роста молекулярных кристаллов всегда противоположно предполагаемому В. Косселем и идет от вершин и ребер к центру грани. Для ионных кристаллов теоретические и кристалломорфологические данные совпадают.

Видимо, причина, мешающая присоединению минералообразующих частиц к центральным частям граней, та же, что и при слипании самих частиц, т. е. блокировка граней сольватными ионными пленками. Эти пленки, создавая потенциальный барьер перед приближающимися к растущему кристаллу частицами, действуют так же, как и диффузионный экранирующий слой при росте ионных гетерополярных кристаллов. Кроме того, сольватные оболочки тормозят концентрационные токи, мешая граням быстро освободиться от выделившейся

при присоединении частиц теплоты, что исключено на вершинах и ребрах. Все это ведет к тому, что генерирующими точками на кристаллах, растущих из гетерогенного раствора, становятся вершины и ребра.

Механизм ориентировки частиц параллельно кристаллу тот же, что и при укрупнении частиц в процессе слипания. В незаполненном слое минералообразующие частицы, скользящие по поверхности и ориентирующиеся в соответствии с ориентировкой кристалла — субстрата, стремятся занять энергетически выгодный двухгранный угол на торце слоя. Попадая же на поверхность заполненного слоя, они скользят по ней, пока не достигнут одного из ребер.

Количество вещества, извлеченного из раствора и осевшего на грань кристалла в единицу времени зависит от линейной скорости роста грани:

$$\frac{dm}{d\tau} = S_r W_{\text{лин.}}, \quad (18)$$

где S_r — площадь грани;

$W_{\text{лин.}}$ — линейная скорость роста грани.

Приращение массы всего кристалла составит соответственно

$$\frac{dm}{d\tau} = k_s S_{\Pi} \delta'' m_1, \quad (19)$$

где S_{Π} — площадь поверхности граней кристалла;

δ'' — ширина зоны дальнего действия центров роста;

m_1 — количество вещества, поступившее в зону дальнего действия за время τ ;

k_s — коэффициент суммарной эффективности центров роста.

Наиболее важным условием постройки совершенных кристаллов по механизму микроблочного роста является моноразмерность минералообразующих частиц. Она может быть обеспечена, например, гравитационным расслоением гетерогенного раствора по принципу Лапласа-Перрена. Рост кристалла путем присоединения к его поверхности частиц одинаковых размеров происходит подобно изложенной выше идеализированной схеме от вершин и ребер к центру граней. Это очень четко отражается концентрическим характером скульптур роста (рис. 16а). Однако в большинстве случаев грани реальных кристаллов далеко несовершенны, несут большое количество дефектов, каждый из которых может стать центром тангенциального роста. Поэтому гранные скульптуры кристаллов, выросших из гетерогенных растворов часто полицентрические (рис. 16б). И. Ю. Икорникова (1955, 1968а) рассматривает полицентричность скульптур кристаллов как характерный признак их роста из коллоидных растворов.

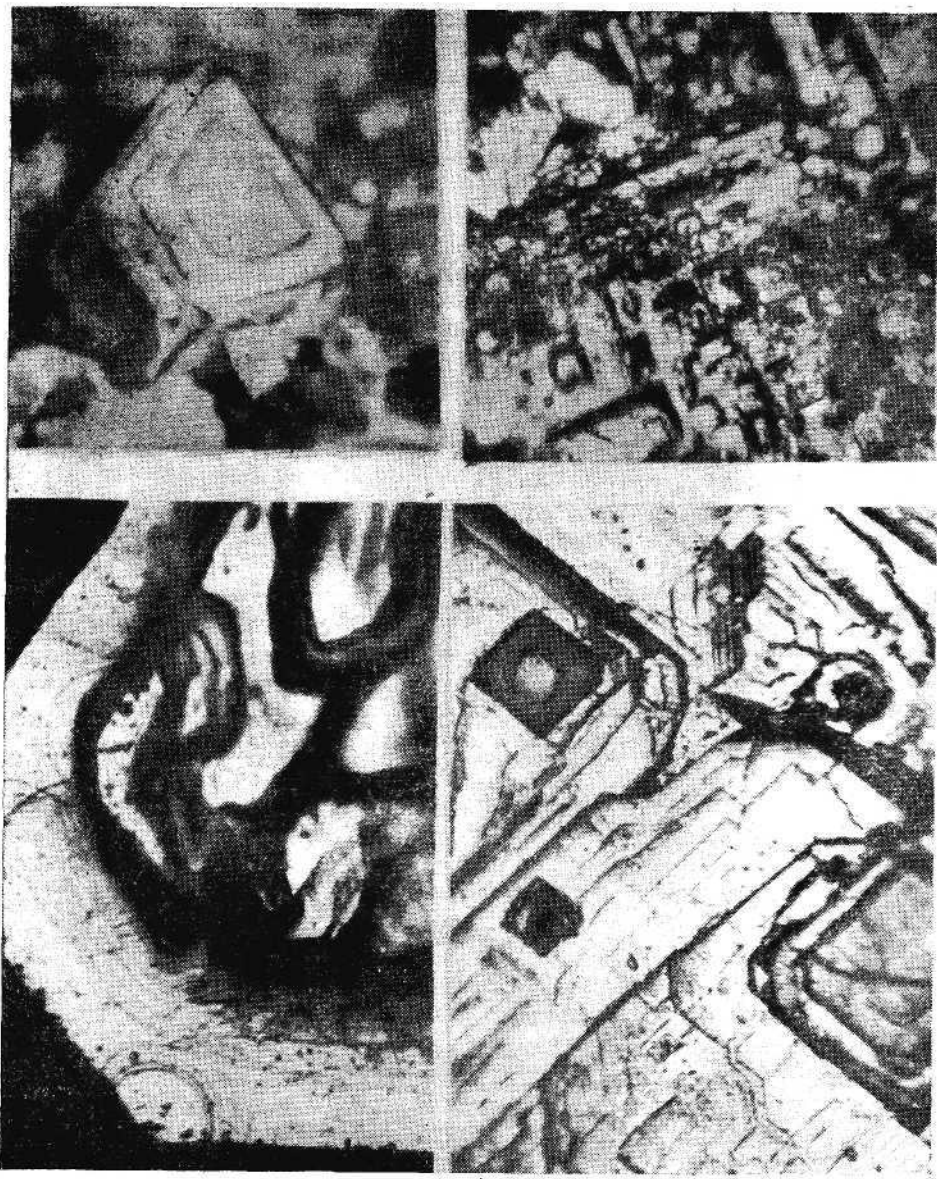


Рис. 16. Концентрические (а) и полицентрические (б) скульптуры роста на гранях кристаллов самородной серы. Увелич. 15.

Неодинаковый размер частиц, несоответствие, непригнанность их формы, несовершенство взаимоориентировки, быстрая скорость роста определяют наличие большого количества первичных микро- и макродефектов. Они в значительной степени нивелируются при упорядочении общей структуры под действием сил взаимодействия между узлами решетки, и в процессе диффузионно-вязкого залечивания пор. Все же значительное остаточное несоответствие сохраняется, отражаясь постоянно наблюдаемой микромозаичностью, повышенной микропористостью, пониженным удельным весом кристаллов. Интересно отметить, что диэлектрическая проницаемость кристаллов, выросших из гетерогенных растворов, значительно ниже диэлектрической проницаемости кристаллов того же минерала, но образовавшихся при кристаллизации расплава или паров. Для самородной серы, например, значения ДП составляют соответственно 3,96 и 4,23 (Юшкин, 1968). Причина этого явления определяется, вероятно, эффектом граничной поляризации, связанным с различной степенью свободы движения зарядов на границах раздела микроблоков.

Рост кристаллов труднорастворимых веществ по микроблочному механизму объясняет их постоянную тенденцию к формированию скелетных кристаллов и параллельных сростков. Если поверхность кристалла надстраивается частицами одинаковых размеров, кристалл растет нормально, как монокристалл. Но возможно, что к его поверхности окажется приближенной более крупная частица. Возможны три случая ее взаимодействия с кристаллом-субстратом.

В первом случае силы взаимодействия двух субиндивидов вполне достаточны для их упорядоченной параллельной ориентировки. Нарастающий субиндивид соприкасается с субиндивидом-субстратом гранями одной и той же простой формы и поворачивается, пока не займет параллельное положение. В дальнейшем эти субиндивиды, как находящиеся в одинаковых условиях, развиваются одинаково, сохраняя относительный размер и формируя скелетный кристалл или параллельный сросток.

Максимальный размер частиц, которые еще могут принять параллельную ориентировку, по многочисленным наблюдениям и экспериментальным данным оценивается в 1—2 мм.

Во втором случае нарастающий субиндивид, поворачиваясь на грани субиндивида-субстрата, стабилизируется в таком положении, когда их структуры связываются между собой двойниковой связью, формируется двойник роста. Связи между сдвойникованными субиндивидами значительно слабее, чем между параллельными, поэтому и двойники встречаются реже, чем параллельные сростки.

В третьем случае вандерваальсовы силы вследствие большой

величины субиндивидов недостаточны для их закономерной соориентировки. В этом случае субиндивиды срстаются незакономерно, их дальнейшая история регулируется в совокупности с соседними кристаллами законами друзового роста.

Чаще всего реализуется первый случай, т. е. субиндивиды принимают параллельное или близкое к нему положение. Это свидетельствует о редком участии очень крупных (более 2 мм) частиц в постройке кристаллов.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СРЕДЫ НА ФОРМУ КРИСТАЛЛОВ

Для кристаллов, выросших по механизму микроблочного роста, так же как и для кристаллов, сформированных другими механизмами, характерна изменчивость комбинаций простых форм в зависимости от условий кристаллизации. Нередко форма кристаллов изменяется в процессе роста, отражая изменение физико-химических свойств минералообразующей среды. Замечено, что наиболее резкое влияние на форму кристаллов оказывают колебания химического состава раствора, его кислотности-щелочности, содержание поверхностноактивных веществ, в меньшей степени температура и еще в меньшей — давление. Установить, каким образом эти факторы влияют на форму кристаллов, пока не удалось. Теоретический анализ явления затруднен тем обстоятельством, что микроблочные кристаллы нередко имеют не ионную, а молекулярную структуру, и к ним не приложимы представления об энергетической динамике кристаллической решетки (Шафрановский, 1960).

Изменение формы кристаллов, вызванное соответствующими изменениями в среде, вероятнее всего регулируется свойствами поверхности кристалла. Г. Бакли (1954) вполне справедливо замечает, что «...так как процесс кристаллизации является чисто поверхностным явлением, то только на особых «активных» участках поверхности кристалла имеются все возможные типы его облика» (стр. 248). В качестве таких «активных» участков, как было показано выше, можно рассматривать ребра. На них вследствие неизбежного закругления с радиусом, значительно превышающим диаметр атома, могут обнажаться несколько плоских сеток, например (111), (113), (115) и т. д. От того, какая из этих сеток в данных условиях будет осуществлять дальное действие, будет зависеть форма кристалла, являющаяся в конечном итоге результатом различных скоростей роста различных граней.

Наиболее убедительное объяснение появлению различных простых форм на кристаллах, выросших в различных условиях по механизму микроблочного роста дает принцип Кюри-Гиббса-Вульфа, построенный на понятии о поверхностной энергии. По этому принципу (Curie, 1908 и др., см также Кузнецов, 1954) кристалл, находящийся в состоянии равновесия с собственным раствором или расплавом принимает такую форму многогранника, при котором поверхностная энергия его имеет наименьшее значение при данном объеме:

$$\sum_1^n \sigma_i S_i = \min \text{ (при } V = \text{const)}, \quad (20)$$

где σ_i — удельная поверхностная энергия i -той грани;

S_i — площадь i -той грани.

Так как наименьшей поверхностной энергией обладают грани с наибольшей ретикулярной плотностью, в равновесной форме они оказываются наиболее устойчивыми. Для кристаллов серы, например, такими формами будут {111}, {001}, {113}, {011}.

Изменение физико-химических особенностей раствора вызывает изменение не только поверхностной энергии всего кристалла, но и удельной поверхностной энергии каждой его простой формы, причем энергия разных форм изменяется не на одинаковую величину. Минимум свободной энергии находящегося в таком растворе кристалла должен достигаться уже иной комбинацией форм, что ведет к изменению ограничения кристалла.

Наиболее важным фактором, регулирующим изменение удельной поверхностной энергии граней, является концентрация поверхностно-активных веществ, строящих сольватную оболочку. Преимущественно поверхностно-активные вещества адсорбируются на гранях с большой поверхностной энергией, уменьшая скорость их роста и превращая эти грани в габитусные.

Механизм взаимодействия растущего кристалла и среды удовлетворительно раскрывается через поверхностное давление (Чернов, 1958), являющееся функцией поверхностной энергии кристалла.

В кристалле равновесной формы поле напряжений, вызванное поверхностным давлением, изотропно, что соответствует минимуму поверхностной энергии кристалла и отражает термодинамическую устойчивость равновесной формы. Если же форма кристалла отличается от равновесной, то величина поверхностного давления имеет разные значения для разных граней, а поле напряжений анизотропно. Стремление кристалла к равновесной форме требует изотропизации поля напряжений, т. е. равенства поверхностного давления для всех граней, что должно изменить концентрацию раствора над гранью на величину

$$\Delta v = V_i \left(\frac{dv}{d\xi_i} \right)_T P, \quad (21)$$

- где V_i — удельный объем кристаллического вещества;
 v — концентрация насыщенного раствора;
 ξ_i — электрокинетический потенциал минералообразующих частиц;
 P — поверхностное давление грани кристалла, т. е. разность давлений во внешней среде и среде кристалла, разделенных гладкой поверхностью грани.

Это влечет за собой и изменение относительных скоростей роста грани кристалла.

Изменение поверхностной энергии наиболее резко отражается на морфологии кристаллических частиц небольших размеров, менее 10^{-3} — 10^{-4} см, т. е. на минералообразующих частицах. Следовательно, изменения в среде могут регулировать изменения формы растущего кристалла посредством изменения формы строящих его частиц. Вероятно это основной механизм управления формой.

Но и сам кристалл не остается пассивным к изменению поверхностной энергии среды. Дальнодействие активных центров роста поверхности кристалла осуществляется через своеобразный «эстафетный механизм» — перестройку системы водородных связей и дипольных молекул дисперсной среды гетерогенного раствора слой за слоем от поверхности грани к периферии силового поля кристалла. В поверхностном слое на границе двух соприкасающихся фаз, как известно, сосредотачивается избыток энергии по сравнению с удаленными от границы точками фаз (рис. 17).

Величина этого избытка равна

$$E_s = E - (E_1 + E_2), \quad (22)$$

где E — энергия всей системы;

E_1 и E_2 — энергия фаз 1 и 2;

E_s — избыток энергии.

Этот-то слой избыточной энергии и определяет действие эстафетного механизма. Даже незначительное изменение E_1 или E_2 изменяет величину E_s , что немедленно воспринимается и эстафетным механизмом дального действия. А поскольку различные простые формы характеризуются неодинаковой поверхностной энергией, то и изменение энер-

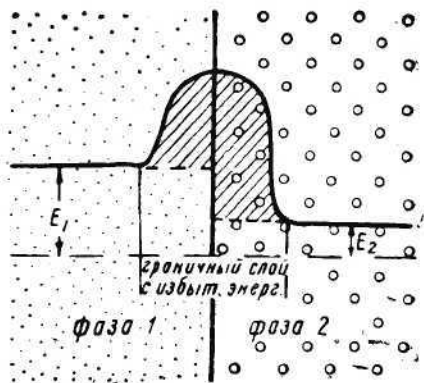


Рис. 17. Распределение энергии на поверхности раздела двух фаз.

гии среды на какую-то величину по-разному изменит избыток энергии в граничном слое. Относительная интенсивность подтока минералообразующих частиц к разным простым формам станет иной, стимулируя изменение формы растущего кристалла.

МЕХАНИЗМ ГРАВИТАЦИОННОГО ИСКАЖЕНИЯ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

Идеально ограниченный кристалл с равномерно развитыми гранями каждой простой формы может вырасти только в изотропной минералообразующей среде, характеризующейся строго равномерным всесторонним потоком питающего вещества ко всем граням кристалла. Реальные же среды, как правило, неоднородны, анизотропны. Анизотропия среды может быть выражена очень резко, вплоть до векторального подтока вещества к кристаллу только с одной стороны.

Проф. И. И. Шафрановский (1954, 1957, 1960, 1968 и др.), развивая универсальный принцип симметрии П. Кюри (Curie, 1908), разработал стройное учение о связи симметрии кристаллообразующей среды и внешней формы кристалла. Он установил, что «...симметрия притока питающего вещества, поступающего из окружающей среды, как бы накладывает отпечаток на симметрию самого кристалла. В результате форма кристалла сохраняет лишь те элементы симметрии, которые являются общими и для кристалла и для питающей среды» (Шафрановский, 1957, стр. 187). Таким образом, зная структурную симметрию кристаллизующегося минерала и симметрию среды можно предсказать устойчивую форму растущего кристалла. И, наоборот, форма реального кристалла позволяет реконструировать некоторые физико-химические особенности среды минералообразования, определяющие ее симметрию.

Отсылая читателя к цитированным выше работам И. И. Шафрановского, мы не будем специально разбирать случаи изменения формы кристаллов в средах с различной симметрией. Сложение элементов симметрии среды с элементами симметрии кристалла является общим явлением, обязательным для всех механизмов кристаллизации. С позиций же теории микроблочного роста кристаллов представляется существенным более детально проанализировать сам механизм изменения внешней формы кристаллов под влиянием некоторых факторов.

Очевидно, что на симметрию гетерогенного раствора влияние различных факторов будет совершенно иным, чем на симметрию гомогенного. Дискретность частиц твердой фазы, их относительно большой размер и вес, в частности, определяют чуткую подверженность гетерогенных растворов действию гравитационных сил, выражающуюся в седиментационной неустойчивости растворов. Под влиянием силы

тяжести минералообразующие частицы оседают в дисперсионной среде со скоростью, определяемой известным законом Стокса. Это строго направленное равномерно-ускоренное движение частиц не может не наложить определенный отпечаток на форму растущих кристаллов. И действительно, гравитационное искажение формы кристаллов неоднократно описывалось и анализировалось в минералогической литературе (Леммлейн, 1941, Шафрановский, 1957, 1960, Григорьев, 1946, 1947, 1961, Вертушков, 1958, Юшкин, 1960, 1963, 1968, Кукуй, 1966 и др.), это явление для кристаллов целого ряда минералов (самородная сера, кварц, барит и др.) можно считать вполне установленным фактом. Такие искаженные кристаллы имеют большое значение для расшифровки минеральной истории. Они являются своего рода минералогическими отвесами, фиксирующими вертикаль времени минералообразования.

Теория кристаллизации из гетерогенных растворов объясняет особенности механизма гравитационного искажения формы кристаллов. Более того, анализ явления показывает, что гравитационное поле Земли может наложить свой отпечаток только на форму тех кристаллов, рост которых осуществляется по механизму микроблочной кристаллизации. В этом можно убедиться, если вычислить тот минимальный размер частиц, для которых составляющая скорости гравитационного оседания превосходит составляющую скорости броуновского движения.

Частицы, находящиеся в беспорядочном броуновском движении в системе с невыравненной концентрацией¹ в каждую единицу времени испытывают заметное перемещение в направлении диффузии, т. е. к растущему кристаллу. Величина этого перемещения определяется уравнением Эйнштейна-Смолуховского

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}, \quad (23)$$

где $\bar{\Delta}$ — величина смещения за время τ ;
 D — коэффициент диффузии;
 τ — время наблюдения.

Поскольку

$$D = \frac{RT}{N6\pi\eta r}, \quad (24)$$

где R — универсальная газовая постоянная;

¹ Система растущий кристалл — гетерогенный раствор характеризуется именно невыравненной концентрацией вследствие диффузии минералообразующих частиц к растущему кристаллу.

T — абсолютная температура;
 N — число Авогадро;
 r — радиус частиц;
 η — вязкость среды,

то

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT\tau}{3N\pi r\eta}} \quad (25)$$

Перемещение за один и тот же промежуток времени уменьшается с увеличением диаметра частиц при прочих равных условиях.

Одновременно с броуновским смещением минералообразующие частицы испытывают гравитационное осаждение. Скорость седиментации определяется законом Стокса

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2(d_1 - d_2)g}{\eta} \quad (26)$$

где d_1 — плотность частиц;
 d_2 — плотность среды;
 g — ускорение силы тяжести.

С увеличением диаметра частиц скорость их седиментации, как и следует ожидать, увеличивается.

Соотношение скоростей броуновского смещения (эйнштейновской) и гравитационного смещения (стоксовской) выражено графически на рис. 18. Сплошными линиями показано изменение скоростей $\bar{\Delta}$ и v частиц самородной серы с увеличением их диаметра, пунктирной — кварца, вычисленные для обычных условий их природной кристаллизации. Эти скорости уравниваются для частиц с диаметром около 1 мк ($1 \cdot 10^{-4}$ см), которые в природных средах испытывают одинаковое диффузионное и гравитационное смещение¹. Для частиц больших размеров определяющим становится гравитационное осаждение. Слабое гравитационное осаждение испытывают и несколько меньшие частички, примерно диаметром до 0,1 мк, пока равнодействующая скоростей не прижмется вплотную к вектору эйнштейновской составляющей. Еще более мелкие частицы находятся только в процессе хаотического броуновского движения, и возможность их приближения к растущему кристаллу одинакова в любых точках его поверхности.

И действительно, чтобы частица кварца, скажем, диаметром в 1 ммк (а это диаметр наиболее крупных ионных и молекулярных

¹ Аналитически этот диаметр частиц можно вычислить по уравнению:

$$d \Big| = \frac{27kT\eta}{4\pi g^2 (d_1 - d_2)^2} \Big|^{1/5}.$$

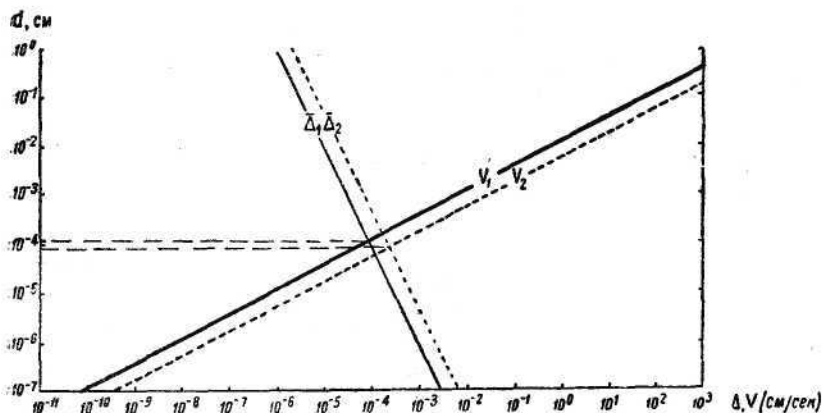


Рис. 18. Соотношение скоростей броуновского смещения (Δ) и гравитационного оседания (V) для кристаллообразующих частиц разных диаметров.

комплексов, например, тетраэдра SiO_4), опустилась под действием силы тяжести всего на 1 см, потребуется около 96 лет. А для частицы самородной серы это время увеличивается до 560 лет! Скорость совершенно несоизмерима со скоростью роста кристаллов, и говорить о влиянии силы тяжести в этом случае не приходится. Более же крупные частицы образуют не однородные, а гетерогенные растворы. Частичка кварца размером в 1 мк опустится в растворе под действием силы тяжести на 1 см уже за 50,3 мин., частичка серы — за 4 час. 54 мин., и эти вполне ощутимые скорости могут наложить свой отпечаток на форму кристаллов.

Таким образом, сила тяжести сказывается лишь на форме кристаллов, кристаллизующихся из гетерогенных растворов с размером частиц твердой фазы не менее 0,1 микрона. Гравитационное искажение формы кристаллов, следовательно, может рассматриваться как один из признаков микроблочного роста.

В минерализационных полостях месторождений приходится сталкиваться с двумя крайними типами гравитационно искаженных кристаллов, показанных на рис. 19. В одних случаях линейная скорость роста обращенных вверх граней значительно выше, чем нижних и кристалл развивается векториально вверх. В других случаях, наоборот, грани, обращенные вниз, растут быстрее. Эти факты обычно интерпретируются так, что в первом случае поток минералообразующих частиц шел сверху, а во втором — снизу, в результате быстрого восходящего движения растворов (Алексеева, 1957). Разбираются и

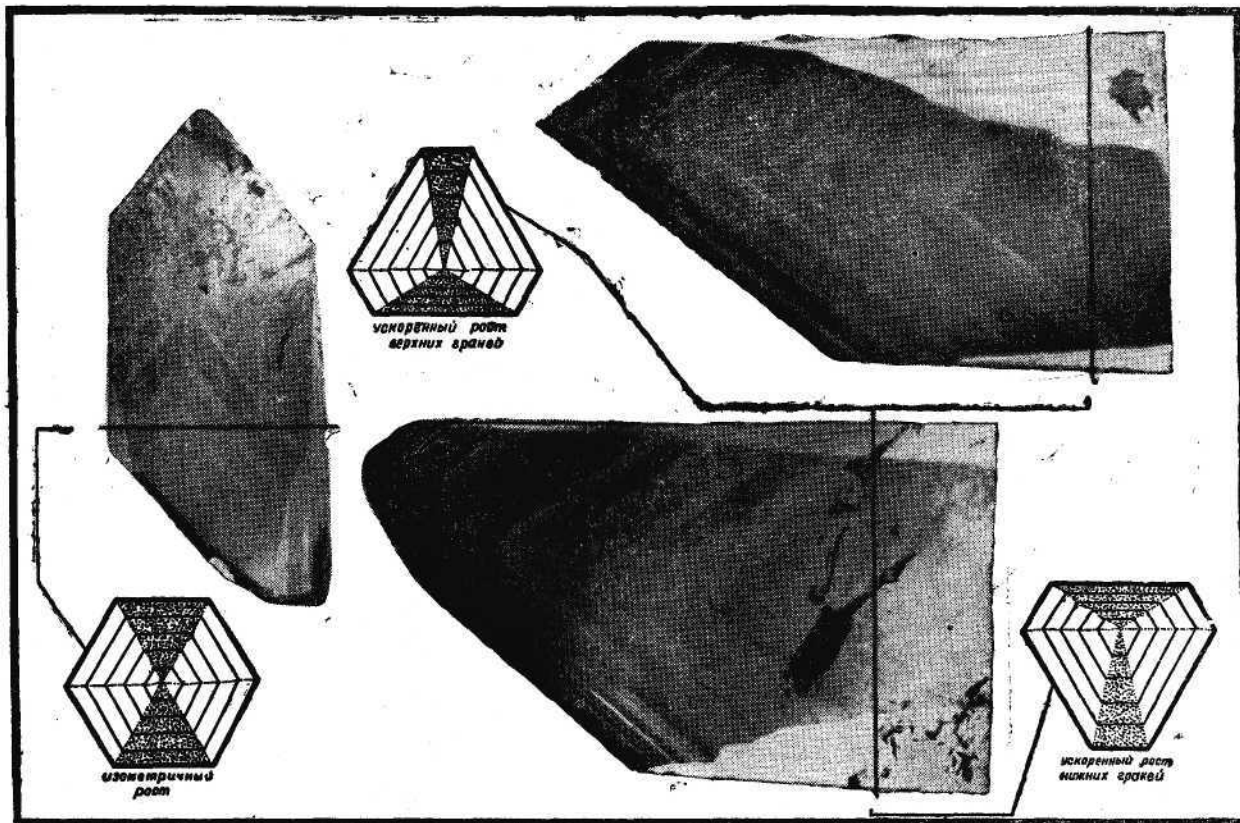


Рис. 19. Различные случаи изменения формы кристаллов кварца под действием силы тяжести.

промежуточные случаи косоугольного бокового подтока растворов (Кукуй, 1966).

Но нередко диаметрально противоположные типы искаженных кристаллов встречаются в одной и той же минерализационной полости (Юшкин, 1958), но на разных гипсометрических горизонтах: кристаллы первого типа внизу, кристаллы второго — вверху. Трудно представить такую ситуацию, когда в одной и той же полости раствор находился бы и в восходящем, и в нисходящем движении. Анализ этих фактов с позиций теории микроблочного роста показывает, что оба типа кристаллов формируются в стабильном растворе, характеризующемся одним и тем же нисходящим гравитационным осаждением частиц.

Рассмотрим осаждение частиц, находящихся в стоксовом гравитационном потоке, на сферическое тело радиуса a под действием вандерваальсовых сил (рис. 20). Условия такого процесса разобраны Б. В. Дерягиным и Л. П. Смирновым (1967), ими же выведено и уравнение траекторий частиц, находящихся вблизи сферы. Оно определяет величину расстояния между частичкой и поверхностью сферы и угловую координату частички в зависимости от интенсивности вандерваальсовского притяжения, скорости оседания частиц, их радиуса и радиуса сферы:

$$\delta = \left\{ \frac{4}{3} \frac{\alpha^2 a}{v r^2} \cdot \frac{\cos \theta + C}{\sin^2 \theta} \right\}^{1/2}, \quad (27)$$

где δ — расстояние между частицей и сферой;

a — радиус сферы;

v — скорость движения частиц на бесконечном удалении от сферы (стоксовская скорость гравитационного оседания);

r — радиус частицы;

α — коэффициент вандерваальсовского притяжения, для сферы равный $\frac{A r}{6}$ (A — постоянная вандерваальсовского притяжения $\approx 10^{-12}$ эрг);

θ — угол между направлением неискаженной траектории частицы,

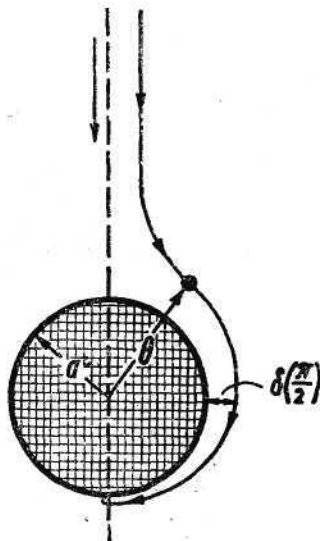


Рис. 20. Предельная траектория сближения гравитационно оседающей частицы со сферой под действием вандерваальсовского притяжения.

проведенным через центр сферы, и линией, соединяющей центр сферы с центром частицы (угловая координата частицы).

Предельная траектория, отделяющая захватываемые и незахватываемые сферой частички может быть найдена в том случае, если постоянная интегрирования C обратится в единицу ($C = 1$). Уравнение ее имеет вид:

$$\delta_{\text{пред.}} = \sqrt{\frac{2\alpha}{3v} \cdot \frac{\alpha}{r \cdot \sin \frac{\theta}{2}}}. \quad (28)$$

Из него может быть выведено и уравнение, определяющее величину зазора между сферой и частицей в экваториальном поясе сферы, т. е. $\delta\left(\frac{\pi}{2}\right)$:

$$\delta\left(\frac{\pi}{2}\right) = \sqrt{\frac{\alpha}{3v} \cdot \frac{2\alpha}{r}}. \quad (29)$$

Для любой частицы, находящейся внутри предельной траектории, согласно уравнению Дерягина-Смирнова расстояние δ обратится в нуль ($\delta = 0$) при каком-то угле $\Theta_{\delta=0} < \pi$. Участок сферы, на которой оседает каждая конкретная частица, зависит от ее радиуса. С увеличением размера частиц, движущихся по одной и той же траектории, угол $\Theta_{\delta=0}$ увеличивается с уменьшением радиуса частиц. Расчеты показывают, что частички с радиусом менее $5 \cdot 10^{-5}$ см будут оседать на нижней поверхности сферы, а частички с большим радиусом — на верхней; т. е.

$$\begin{aligned} \delta\left(\frac{\pi}{2}\right) &= 0 \text{ при } r \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ см;} \\ \Theta_{\delta=0} &= 0-90^\circ \text{ при } r > 5 \cdot 10^{-5} \text{ см;} \\ \Theta_{\delta=0} &= 90-180^\circ \text{ при } r < 5 \cdot 10^{-5} \text{ см.} \end{aligned}$$

Это разделение определяется сопротивлением вязкой прослойки раствора в зазоре между сферой и приближающейся к ней частицей и другими тормозящими эффектами, изменяющими траекторию частиц.

Следовательно, сфера, надстраиваемая относительно мелкими частичками, будет асимметрично расти вниз, а надстраиваемая относительно крупными — вверх при одном и том же гидродинамическом режиме раствора.

Заметим, что граничный размер частиц почти точно соответствует критическому размеру, определенному из соотношения эйнштейновской и стоксовской скоростей.

Условия роста кристалла с его анизотропией, конечно, отличаются от условий роста гипотетической сферы. Но здесь вводится только два ограничения. Во-первых, в качестве возможного места присоединения частиц должна рассматриваться не вся поверхность кристалла, а только активные центры дальнего действия, в первую очередь вершины и ребра. Во-вторых, возможность «проскока» частиц на нижнюю поверхность кристалла будет зависеть от разности экваториального расстояния их траектории $\left[\delta\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]$ и глубины дальнего действия активных центров роста (δ'). Если для конкретной частицы $\delta\left(\frac{\pi}{2}\right) > \delta'$, она проскочит на нижнюю поверхность, если $\delta\left(\frac{\pi}{2}\right) < \delta'$, она осядет на обращенных вверх гранях (рис. 21).

Глубина дальнего действия активных центров кристалла (δ') определялась неоднократно и оценивалась для разных случаев кристаллизации от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ см. Для условий кристаллизации серы, например, величина δ' определяется нами в $0,01-0,1$ см. Величину $\delta\left(\frac{\pi}{2}\right)$ можно опре-

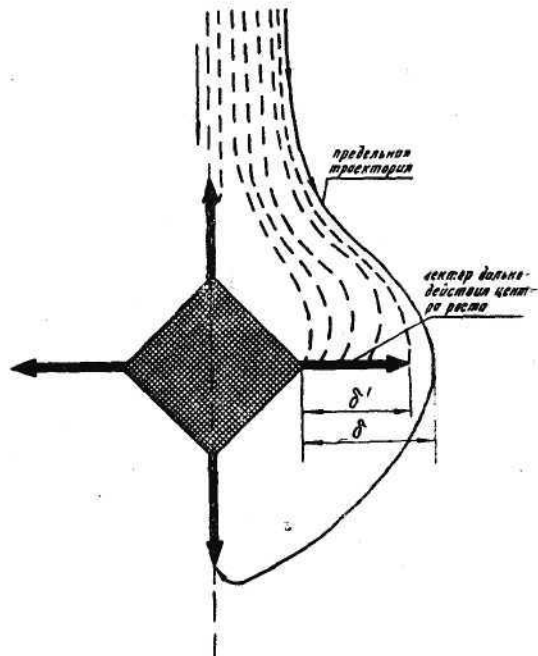


Рис. 21. Траектории сближения гравитационно оседающих частиц с растущим кристаллом

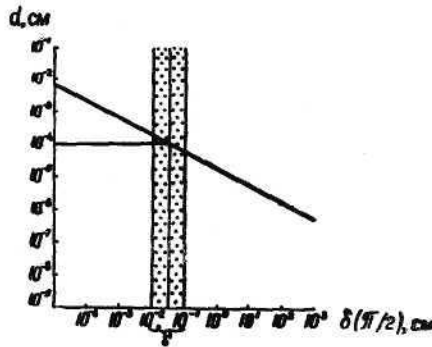


Рис. 22. График изменения экваториального зазора между кристаллом и предельной траекторией кристаллообразующей частицы в зависимости от ее диаметра (δ' — глубина дальнего действия центров роста).

делить по формуле (29). Как видно из графика (рис. 22), сравнивающего величины δ' и $\delta\left(\frac{\pi}{2}\right)$ для частиц различного диаметра, даже с учетом приведенных ограничений мы приходим к тому же размеру в 1 мк, разделяющему частицы, преимущественно оседающие на верхних гранях кристалла от частиц, оседающих на нижних частях. Следовательно, анализ одного и того же механизма тремя способами (путем сравнения эйнштейновской и стоксовской скоростей с учетом вандерваальсовского притяжения частиц к идеализированной сфере, с учетом дальнего действия центров роста) приводит к одинаковым результатам.

Самый минимальный размер частиц, селективно присоединяющихся к нижней части кристалла, оценивается из соотношения чисто вандерваальсовского и диффузионного, учитывающего стоксовское осаждение, потоков частиц к растущему кристаллу. Это соотношение можно вывести из соответствующих уравнений Дерягина-Смирнова (1967).

$$J_w = C_0 \pi \alpha_2 v \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{\pi K}{9 \eta v r^2 a} \right)^{2/3}, \quad (30)$$

где J_w — интенсивность вандерваальсовского потока;
 C_0 — концентрация частиц вдали от кристалла;
 a — радиус сферы;
 v — скорость движения частиц вдали от кристалла;
 K — постоянная притяжения $\approx 10^{-19}$ эрг·см;
 η — вязкость среды;
 r — радиус частиц;
 и В. Г. Левича (1959)

$$J_d = 8 C_0 (kT)^{2/3} v^{1/3} a^{4/3} (6 \pi \eta r)^{2/3}, \quad (31)$$

где J_d — интенсивность диффузионного потока;
 T — абсолютная температура;
 k — постоянная Больцмана.
 Оно имеет вид

$$J_w/J_d = \frac{\pi^{7/3} \cdot 3 \left(\frac{2}{3} \right)^{2/3} \cdot K^{2/3}}{2 \cdot 8 \cdot (kT)^{2/3} \cdot r^{2/3}} \quad (32)$$

и графически показано на рис. 23 для природных условий кристаллизации самородной серы (сплошная линия) и кварца (пунктирная линия). Для обоих минералов соотношение обращается в единицу ($J_w/J_d=1$) при диаметре частиц около 0,2 мк. Следовательно, из более мелких частиц даже в условиях микроблочного роста должны расти морфологически изотропные кристаллы. Полученный граничный раз-

мер и в этом случае совпадает с полученным из соотношения эйнштейновской и стоковской скоростей.

Таким образом, в гетерогенных растворах самородной серы и кварца с монодисперсной твердой фазой возможны следующие случаи векториального развития кристалла:

а) при размере минералообразующих частиц более 2 мм они незакономерно, без параллельной ориентировки оседают на верхних гранях растущего кристалла, трансформируя монокристалльный рост в друзовый;

б) при размере частиц от 2 мм до 1 мк частицы преимущественно оседают на обращенных вверх гранях кристалла и ориентируются параллельно; кристалл быстрее растет вверх;

в) при размере частиц от 1 мк до 0,2 мк частицы преимущественно оседают на нижних гранях кристалла, кристалл быстрее растет вниз;

г) при размере частиц менее 0,2 мк кристалл развивается изотропно.

Очень близкие граничные размеры выводятся и для условий кристаллизации других минералов.

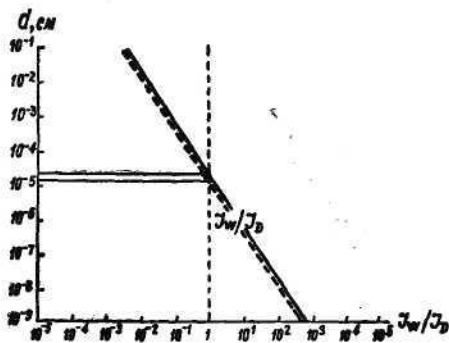


Рис. 23. Изменение соотношения вандерваальсовского (J_w) и диффузионного (J_d) потока минералообразующих частиц к растущему кристаллу в зависимости от их диаметра.

О НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ФАКТОРАХ ПОЛЯРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАСТВОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ФОРМУ РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛОВ

Внутренние факторы, факторы роста кристаллов не влияют существенно на относительную степень развития разных граней одной и той же простой формы. Искажения формы кристаллов в процессе роста полностью определяются внешними факторами. Так, разобранный выше механизм гравитационного искажения остается совершенно тем же, если вместо вандерваальсовского осаждения рассмотреть

электростатическое присоединение частиц к растущему кристаллу. Здесь также оправдливо представление о предельной траектории частиц, которое имеет вид

$$\delta_{\text{пред.}} = \sqrt{\frac{8a^2\gamma}{3v} \cdot \frac{\cos\theta - \frac{1}{3}\cos^3\theta + \frac{2}{3}}{\sin^4\theta}}, \quad (33)$$

где γ — коэффициент электростатического притяжения, равный $\frac{q^2}{12\pi\eta r}$

(q — величина заряда),

и разделение частиц по их диаметру на оседающие в верхней и нижней части кристалла.

Внешние факторы, определяющие полярность минералообразующей среды, разумеется, не ограничиваются только гравитацией. Такими факторами могут служить электрическое, магнитное или акустическое поле, ламинарное течение дисперсионной среды и другие. В большинстве случаев действие этих факторов комбинируемое, сложное, во всяком случае они всегда комбинируются с гравитацией. Но универсальным способом минералообразующих частиц в гетерогенной

среде, поляризованной любыми внешними факторами, является наличие жесткого дипольного момента μ .

Дипольный момент появляется в результате спонтанной ориентации дипольных молекул дисперсионной среды, адсорбированных на поверхности частицы, под действием внешних полей (рис. 24). Дипольные молекулы из нормального положения к поверхности частицы переходят в наклонное, толщина двойного электрического слоя уменьшается, а центр тяжести наружных зарядов сдвигается в направлении В. Ось дипольного момента во всех случаях направлена вдоль оси наибольшей геометрической удлиненности частиц. Величина дипольного момента оценивается формулой:

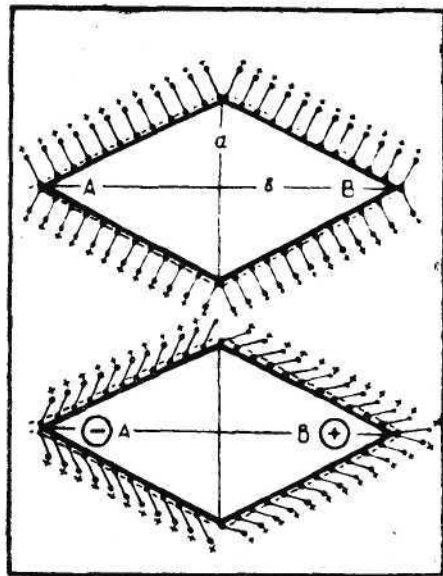


Рис. 24. Схема образования дипольного момента кристаллообразующей частицы под действием внешнего поля.

$$\mu = \frac{kT\omega}{D_r E \sin\beta} \quad (\text{Толстой, Спартак, Трус, 1967}) \quad (34)$$

где μ — дипольный момент;
 β — угол отставания во вращающемся электрическом поле;
 k — коэффициент пропорциональности;
 T — абсолютная температура;
 ω — угловая скорость вращения поля;
 E — напряженность поля;
 D_r — коэффициент вращательной диффузии.
 Коэффициент вращательной диффузии в формуле (34) равен

$$D_r = \frac{kT}{\eta V[\rho]}, \quad (35)$$

где η — вязкость среды;
 V — фактор формы и объема частиц;
 $[\rho]$ — отношение осей частицы a/b (рис. 24).

Удлиненная кристаллообразующая частица с диэлектрической проницаемостью, отличной от диэлектрической проницаемости среды, стремится при наложении однородного электрического поля стать своей длинной осью вдоль поля.

Комбинированное влияние ряда внешних факторов определяет движение частиц в отсутствии растущего кристалла по траекториям, направление которых задается равнодействующей элементарных внешних сил. Достаточно вычислить скорость движения частиц по этим траекториям и знать положение траекторий, чтобы представить картину искажения формы растущего кристалла. Для этого используется аппарат, изложенный в предыдущем разделе.

Мы привели лишь общий анализ взаимодействия растущего кристалла с гетерогенным раствором. Кроме перечисленных главных факторов, необходимо учитывать влияние ряда вторичных явлений, и в первую очередь концентрационных и вихревых токов раствора. Интересующихся этим вопросом мы отсылаем к имеющейся литературе (Офицеров, 1959, Джафаров, 1966).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разобранный механизм микроблочного роста кристаллов, разумеется, не является универсальным — это лишь один из способов кристаллизации. Он в полном объеме приложим только для объяснения кристаллизации из гетерогенных растворов, для которой характерен относительно крупный, более чем ионный размер «кирпичиков», строящих кристалл. Кристаллизация из гомогенных растворов протекает посредством других механизмов, но отдельные элементы микроблочного роста можно проследить и в них, особенно на тех стадиях, когда происходит трансформация двумерных зародышей в трехмерные.

Характерными признаками кристаллов, выросших из гетерогенных растворов, являются:

высокая степень микро- и макромозаичности кристалла, нередко с разрывом в размерах микроблоков и макроблоков до целого порядка;

повышенная пористость кристаллов и пониженный удельный вес по сравнению с теоретическим;

пониженная диэлектрическая проницаемость;

обилие первичных включений маточного раствора;

большая толщина (более 1 мк) элементарных слоев роста, тангенциально распространяющихся от вершин, ребер и граничных дефектов к центрам граней;

склонность к образованию скелетных кристаллов и параллельных сростков;

гравитационное искажение формы кристаллов.

С позиций теории микроблочного роста все эти особенности находят определенное объяснение.

Основные положения теории подтверждаются как природными наблюдениями, так и экспериментальными данными, особенно данными по гидротермальному синтезу кварца и барита и микробиологическому продуцированию самородной серы. Конечно, многие положения гипотезы еще схематичны и требуют дальнейшего углубления и экспериментальной проверки. Актуальность ее развития диктуется тремя причинами. Во-первых механизм микроблочного роста характерен для большого круга минералов, особенно кристаллизующихся в результате химических реакций в верхних горизонтах земной коры и кристаллизующихся из расплавов. Во-вторых, описанный механизм «работает» на определенных, слабее всего изученных стадиях и кристаллизации из гомогенных растворов. В третьих, теория в определенной сте-

пени раскрывает кристаллизационную эволюцию коллоидных растворов, лишая остроты причину дискуссии о колломорфной или кристаллизационной природе некоторых руд. В тоже время она требует пересмотра представлений о роли коллоидов в рудообразовании с учетом возможности роста из коллоидных растворов кристаллических агрегатов.

Представляет интерес и еще один аспект проблемы — возможность синтетического получения кристаллов труднорастворимых веществ с использованием разобранного механизма и с последующей перекристаллизацией мозаичных кристаллов. Имеющиеся экспериментальные данные показывают перспективность такого направления.

ЛИТЕРАТУРА

- Айлер Р.** 1959. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Госстройиздат, М.
- Алексеева Н. П.** 1957. Об искаженном облике кристаллов кварца в жилах альпийского типа. Минер. сборн. Львовского геол. общ., № 11.
- Аншелес О. М.** 1937. Рост кристаллов за счет возникающих около них зародышей. Уч. зап. Ленингр. унив., сер. геол.-почв., № 16.
- Аншелес О. М.** 1940. Один из наиболее распространенных типов строения реальных кристаллов. Уч. зап. ЛГУ, № 45.
- Аншелес О. М.** 1943. О происхождении штриховки на гранях кристаллов. Уч. зап. ЛГУ, № 88, сер. естеств. наук.
- Аншелес О. М.** 1952. О выращивании кристаллов из растворов и послыном нарастании граней. Записки Всесоюз. минер. общ., ч. 81, вып. 2.
- Бакли Г.** 1954. Рост кристаллов. ИЛ., М.
- Бахрах Г. С. и Ю. М. Малинский.** 1969. К оценке толщины адсорбционно-сольватного слоя битумов на поверхности минеральных частиц. Колл. журнал, т. 31, № 1.
- Васильев В. И.** 1969. Методы электронномикроскопического изучения природного кварца. Изд. ИГЕМ, М.
- Вертушков Г. Н.** 1958. Влияние силы тяжести на рост и растворение кристаллов в природе. Записки Всесоюз. минер. общ., ч. 87, вып. 4.
- Гольдштейн Я. Р.** 1941. Кристаллизация бикарбоната натрия в аммиачно-содовом процессе. Бюлл. Всес. хим. об-ва, № 10.
- Григорьев Д. П.** 1946. Некоторые проявления влияния силы тяжести на образование и распределение минералов в месторождениях. Записки Всесоюз. минер. общ., ч. 75, в. 2.
- Григорьев Д. П.** 1947. Замечания об исследованиях В. Г. Ньюхауза и Р. Э. Стойбера по определению течения минералообразующих растворов. Записки Всесоюз. минер. общ., ч. 76, вып. 4.

- Григорьев Д. П.** 1961. Онтология минералов. Изд. Львовского унив., Львов.
- Дерягин Б., Л. Ландау.** 1945. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов. Журн. экп. и теоретич. физики, т. 15, вып. 11.
- Дерягин Б. В., Л. П. Смирнов.** 1967. О безынерционном осаждении на сфере частиц из потока жидкости под действием сил притяжения Ван-дер-Ваальса. В сб. «Исследования в области поверхностных сил». Изд. «Наука», М.
- Дистлер Г. И., С. А. Кобзарева.** 1967. Дальное действие поверхностных сил твердых тел. В сб.: Исследования в области поверхностных сил. Изд. «Наука», М.
- Джафаров Ч. Д.** 1966. Искаженные формы кристаллов и их значение для определения направления движущихся минералообразующих растворов. Минер. сборн. Львовского гос. унив., № 20, вып. 4.
- Ерофеев М. В.** 1871. Кристаллографические и кристаллохимические исследования турмалина. Зап. Минер. общ., ч. 6.
- Жабин А. Г.** 1969. Явление синнезиса в порфириновых магматических породах. Минералогические исследования, вып. 1. Изд. ИМГРЭ, М.
- Иванов М. В.** 1964. Роль микробиологических процессов в генезисе серных месторождений. Изд. «Наука», М.
- Икорникова Н. Ю.** 1968а. Водные растворы электролитов, как среды для гидротермального синтеза кристаллов. В сб.: Гидротермальный синтез кристаллов. Изд. «Наука», М.
- Икорникова Н. Ю.** 1968б. Образование и рост кристаллов тригональных карбонатов. Там же.
- Икорникова Н. Ю. и В. П. Бутузов.** 1955. Некоторые данные по росту кристаллов искусственного кварца. Записки Всесоюзн. Минер. общ., ч. 84, вып. 4.
- Икорникова Н. Ю., Б. Н. Литвин.** 1966. Морфологические особенности кристаллов, выращенных в ионных и коллоидных растворах. Тезисы докладов к Седьмому международному конгрессу и симпозиуму по росту кристаллов. Изд. «Наука», М.
- Карножицкий А. Н.** 1891. Кристалооптические исследования турмалина. Зап. Минер. общ., ч. 27.
- Колмогоров А. Н.** 1937. Известия АН СССР, сер. математическая, вып. 111.
- Кузнецов В. Д.** 1954. Кристаллы и кристаллизация. Гостехтеоретиздат, М.
- Кукуй А. Л.** 1966. О кристаллах кварца с искаженным обликом. Минер. сборн. Львовского геол. общ., № 20, вып. 3.
- Левич В. Г.** 1959. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз., М.
- Леммлейн Г. Г.** 1930. О взаимодействии срастающихся кристаллов порфиривого кварца. Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, вып. 4.
- Леммлейн Г. Г.** 1940. О закономерных срастаниях порфириновых кварцев на грани (1011). Труды Лаборатории кристаллографии АН СССР, вып. 2.
- Леммлейн Г. Г.** 1941. Искажение облика кристаллов кварца, обусловленное их положением во время роста. Доклады АН СССР, т. 33, № 6.
- Леммлейн Г. Г.** 1948. О взаимодействии срастающихся кристаллов порфиривого кварца. Труды Института кристаллографии АН СССР, вып. 4.

- Офицеров А. С.** 1959. Вторичные течения. Госстройиздат, М.
- Петров Т. Г., Е. Б. Трейвус, А. П. Касаткин.** 1967. Выращивание кристаллов из растворов. Изд. «Недра», Л.
- Сирота Н. Н.** 1961. Состояние и проблемы теории кристаллизации. В сб.: Кристаллизация и фазовые переходы. Минск.
- Строитель С. А.** 1969. Кристаллохимический аспект представлений о зарождении и росте кристаллов. В об.: «Механизм и кинетика кристаллизации». Изд. «Наука и техника», Минск.
- Толстой Н. А., А. А. Спартаков, А. А. Трусов.** 1967. Жесткий дипольный момент коллоидных частиц. В сб. «Исследования в области поверхностных сил». Изд. «Наука», М.
- Файф У.** 1967. Введение в геохимию твердого тела. Изд. «Мир», М.
- Федоров Е. С.** 1916. Процесс кристаллизации. Природа, декабрь.
- Харин С. Е., А. В. Зубченко, Ю. Н. Левин.** 1969. Кинетика фазовых переходов в пересыщенных растворах сахарозы. Колл. журн., т. XXXI, № 1.
- Чельмерс Б.** 1968. Теория затвердевания. ИЛ, М.
- Чернов А. А.** 1958. О поверхностном давлении в кристаллах. Кристаллография, т. 3, вып. 2.
- ✓ **Чухров Ф. В.** 1955. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, М.
- Шафрановский И. И.** 1954. Внешняя симметрия реальных кристаллов и симметрия питающей среды. Зап. Всесоюзн. Минер. общ., ч. 83, вып. 3.
- Шафрановский И. И.** 1957. Кристаллы минералов. Плоскогранные формы. Изд. Лен. унив., Л.
- Шафрановский И. И.** 1960, 1968. Лекции по кристалломорфологии минералов. Изд. Львовск. гос. унив.
- Шафрановский И. И.** 1961. Кристаллы минералов. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. Госгеолтехиздат, М.
- Шефталъ Н. Н.** 1957. К вопросу о реальном кристаллообразовании. В сб.: Рост кристаллов, т. 1, Изд. АН СССР, М.
- Шубников А. В.** 1935. Как растут кристаллы. Изд. АН СССР, М.
- Шубников А. В., М. П. Шаскольская.** 1933. Об искусственном получении закономерных сростков алюмокалиевых квасцев. Тр. Ломоносовск. инст. АН СССР, вып. 3.
- Эгли П. и С. Зерфосс.** 1950. Общие принципы роста кристаллов. В сб.: «Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии», вып. I, ИЛ., М.
- Юшкин Н. П.** 1960. О роли флотации в минералообразующих процессах. Записки Всесоюзн. Минер. общ., ч. 89, вып. 6.
- Юшкин Н. П.** 1963. Минералогические отвесы и уровни на месторождении серы в Шорсу. Минер. сборн. Львовского гос. унив., № 20, вып. 3.
- Юшкин Н. П.** 1968. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Изд. «Наука», Л.
- Юшкин Н. П.** 1971. Биологическое зарождение минералов. Раздел в кн. Д. П. Григорьева «Онтогенез минералов», 2-е изд. Изд. «Недра», М.

- Balarev D.** 1939. Der disperse Bau der festen Systeme. Dresden — Leipzig (см. также Kolloid Beihefte 32, 1931; 37, 1933; 50, 1939).
- Frank F. C.** 1949. Disc. Farad. Soc., No 5.
- Behren W., J. Traube.** 1929. Zs. f. phys. Chem., A 146.
- Behren W., J. Traube.** 1930. Ueber die Stabilität des Submikrons 2. Kristalllösung und Kristallbildung. Zs. Physik., A, 146.
- Curie P.** 1885. Bull. de la societe mineralogique de France, 8, 145.
- Curie P.** 1908. Sur la symetrie dans les phenomenes physiques Symetrie d'un champ electrique et d'un champ magnetique. Oeuvres de P. Curie. Paris.
- Kössel W.** 1927. Nachr. Acad. Wiss. Göttingen. Jahresber. Math.-phys. Kl., N 135.
- Могес О. М.** 1947. К теории коагуляции и укрупнения частиц в золях. I. Кинетика коагуляции полидисперсных зелей. Сборн. работ по физической химии. Изд. АН СССР, М.-Л.
- Peibst H., J. Noack.** 1962. Ueber die Wachstumsgeschwindigkeit und Keimbildungshäufigkeit von KCl aus der Lösung bei hohen Überchreitungen Z. Phys. Chem. B. 221, No 1/2, Leipzig.
- Sadebek A.** 1874. Ueber die krystallisation des Bleiglanzes. Z. D. geol. Ges., Bd., 26, N 4.
- Sadebek A.** 1876. Angewandte krystallographie. Berlin.
- Scopoli I. A.** 1776. Crystallographica. Hungarica, p. 1, Präge.
- Smoluchowski M. V.** 1916. Rhys. Z., v. 17.
- Tolansky S., P. G. Morris.** 1947. Mineralog. Mag., v. 28.
- Traube J.** 1929. Zs. Elektrochem., 35.
- Traube J., W. Behren,** 1928. Zs. f. phys. Chem., A 138.
- Vogt J. H. L.** 1921. The physical chemistry of the crystallization and magmatic differentiation of the igneous rocks. Journ. Geol., v. 29.
- Walmsley H. P.** 1922. Proc. Roy. Soc., v. 40.