

В. В. МОРОШКИН

О ГЕНЕЗИСЕ АГРЕГАТОВ
КРИСТАЛЛИКТИТОВОГО ТИПА

В естественных карстовых пещерах часто наблюдаются различного рода корки, пучки и розетки кристаллов, покрывающие стены и потолки пещер, иногда на значительных площадях (пещеры Дивья на Урале, Озерная в Подолии и др.) Особенно широко подобные образования распространены в некоторых пещерах Ср. Азии, для которых предполагается гидротермальное происхождение, например п. Бахарденская в Туркмении (Ротко, 1958). Кальцит и арагонит из пещер месторождения Хайдаркан (Ю. Фергана), образцы которых послужили материалом для данной работы, также, вероятно отложились из гидротерм (Поярков, 1936).

Подобного рода формы дают различные эпигенные минералы — гипс, кальцит, арагонит, целестин, барит, галит. При достаточном развитии такие корки переходят в пучки, а те, в свою очередь — в агрегаты дендритов — так называемые кристалликтиты¹. Так как типовые структурно-текстурные признаки у всех этих агрегатов одинаковы, то целесообразно объединить их в один особый тип минеральных агрегатов под одним названием кристалликтитов. Дендритные их формы состоят из отдельных ветвей, являющихся дендритными кристаллами, и внешне напоминают кусты или кораллы (рис. 1). Величина их достигает первых дециметров, а отдельных ветвей дендритов — нескольких сантиметров. Дендриты обычно имеют неправильную форму; ветви их — различной величины и срastaются под разными углами, лишь в некоторых случаях наблюдается правильная взаимная ориентация, соответствующая кристаллической решетке минерала. Габитус ветвей дендритов чаще всего удлинённый (так, для кальцита основная кристаллографическая форма — ветви — скаленоромбоэдр); при их расщеплении получают особые разновидности кристалликтитов, в том числе кораллиты. Они образуются, очевидно, при более быстрой кристаллизации. Часто наблюдается также переход одной разновидности в другую.

В строении агрегатов описываемого типа есть свои особенности, отличающие их от других агрегатов, также возникающих на стенках полостей, например, крустификационных друз. Нарастание индивидов на субстрат происходит нормально к его поверхности (изначально). Обращение агрегатов субстрата, в отличие от крустификационной друзы, неравномерное: толщина корки, т. е. величины индивидов оказывается

¹ Термин введен М. Щербан, М. Фридман и Д. Команом в 1961 г. Авторы рассматривают эту форму как частный случай кораллитов. На самом же деле кораллиты являются кристалликтитами, где роль ветвей дендритов играют сфероидолиты.

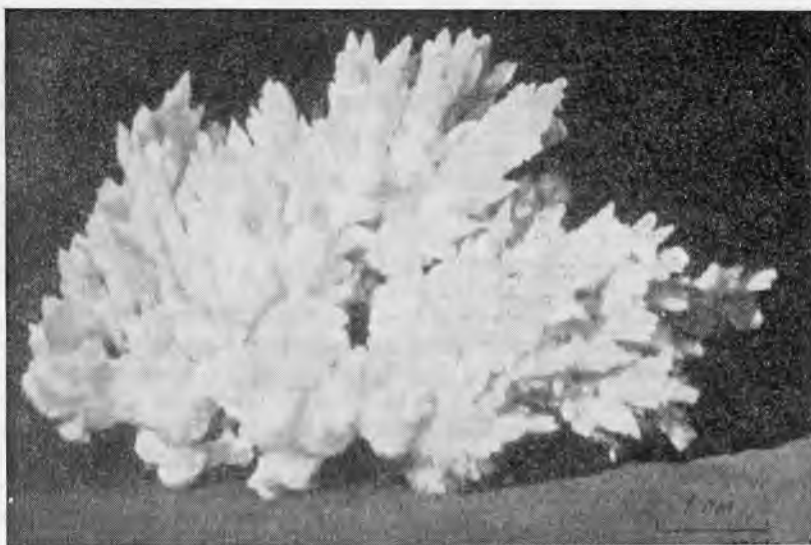


Рис. 1. Кристаллитит кальцита (месторождение Хайдаркан)

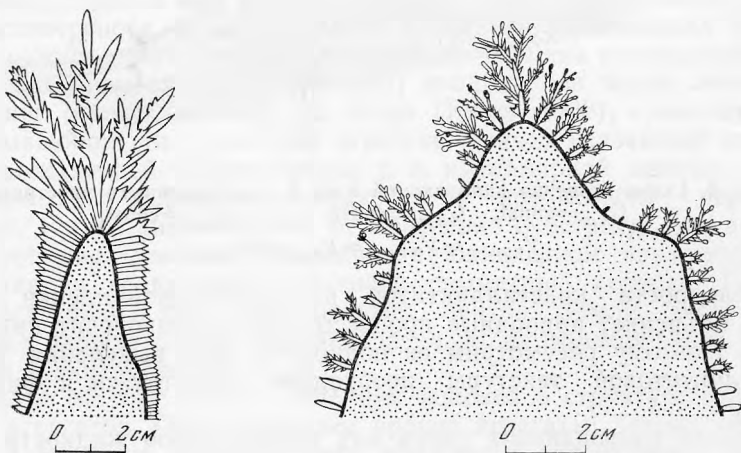


Рис. 2. Кристаллититовый агрегат кальцита (месторождение Хайдаркан)

Рис. 3. Искусственные дендриты калийной селитры, выращенные на фильтровальной бумаге

прямо пропорциональными кривизне поверхности субстрата в соответствующих точках (рис. 2). Характерно также отсутствие срастания между дендритами — между ветвями соседних дендритов есть зазоры. В литературе вопрос генезиса кристаллититов освещен слабо. Некоторые исследователи (Максимович, 1965) связывают их рост с коррозией стенок карбонатных пещер конденсационными каплями или с выпадением вещества из этих капель («аэрозольный эффект»). Согласно другой точке зрения (Степанов, 1971), кристаллизация идет из капиллярной пленки раствора, покрывающей стенки и сами кристаллититы и возникающей за счет растекания раствора под слабой каплейю или при конденсации (возможно также питание ее из капилляров слагающей стенки породы). Против первого объяснения есть существенные возражения: во-первых, стены пещер гидротермального типа часто сложены

некорродирующимися окремненными и метаморфизованными породами — в этом случае нет источника вещества, нужного для роста кристаллов. Во-вторых, этой модели противоречит текстура агрегатов: так как конденсация преимущественно происходит в местах наименьшего давления пара, т. е. на поверхности с отрицательной кривизной в различных углублениях стены, кавернах и т. п., то естественно, что при выпадении кристаллизующегося вещества непосредственно из конденсационных капель (до их растекания в капиллярную пленку) наибольшая величина кристаллов должна быть именно там. Однако в действительности наблюдается обратное: в углублениях стен кристаллитовая кора имеет наименьшую мощность.

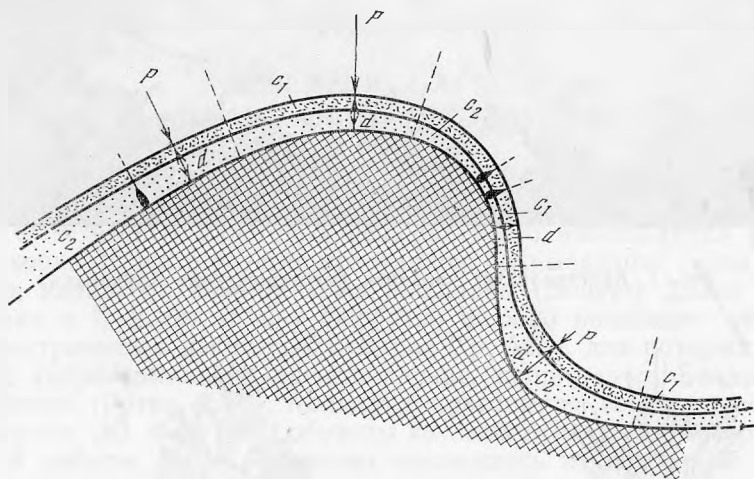


Рис. 4. Схема строения капиллярной пленки и окружающего пространства
 $C_{1,n} = \text{const}$, $C_{2,n} = \text{const}$, $C_{1,n} + C_{2,n} \neq \text{const}$,
 $V_{\text{крис}} \approx V_{\text{испар}} \approx P_{\text{пар}} \approx 1/R_{\text{крив}}$

Модель роста кристаллитов из капиллярной пленки гораздо удачнее объясняет природные процессы и не противоречит имеющимся фактам. Поэтому рассмотрим ее подробнее. Для выделения генезиса кристаллитовой текстуры необходимо обратиться к физическим данным.

Давление насыщающих паров над поверхностью жидкости зависит от ее кривизны в данной точке (рис. 4). Вследствие этого происходит более интенсивное испарение растворителя, а следовательно и кристаллизация растворенного вещества в тех местах стены, покрытых пленкой раствора, где кривизна поверхности стены больше — на выступах (в начале процесса, затем на поверхности покрывшей выступ кристаллической корки). Ввиду неровности стен пещер обрастание их происходит неравномерно; большие величины кристаллов на выступах, меньшие — в углублениях и создают своеобразную текстуру агрегатов описываемого типа.

Для подтверждения важности роли капиллярных пленок при образовании кристаллитов был поставлен ряд опытов по их искусственному получению. Схема этих опытов следующая: на дно кристаллизатора наливался насыщенный водный раствор соли (брались растворы KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), затем туда помещался, частично погружаясь в жидкость, кусок какой-либо породы (известняка, кремния, туфа) или фильтровальной бумаги, служащей субстратом. Поверхность его, находившаяся выше уровня раствора, скоро покрывалась капиллярной пленкой раствора за счет смачивания; затем началась кристаллизация, при этом наблюдалось образование кристаллик-

титовой коры и переход ее в дендриты; при особо быстром ходе процесса получались дендриты с расщепленными ветвями. Весь процесс протекал при обычных условиях от нескольких дней до нескольких месяцев.

По своей морфологии полученные агрегаты принципиально ничем не отличаются от природных (рис. 3). Это несомненно указывает на единый способ их образования.

Для проверки конденсационной гипотезы Максимовича проводился также опыт выращивания кристаллитов в условиях, исключающих испарение с пленки, но допускающих конденсацию жидкости из паров (в закрытом сосуде). При этом никакой видимой кристаллизации не происходило. Осаждение вещества из конденсационных капель очевидно все же имеет место, как об этом свидетельствуют опыты Ф. Черы и Л. Муча (1961), но эффект его по объему ничтожно мал по сравнению с результатами роста кристаллов непосредственно из капиллярной пленки; кроме того, теоретически этот процесс должен порождать агрегаты другой (обратной) текстуры, чем кристаллитовая.

Из изложенного выше вытекают следующие выводы.

1. Рост кристаллитовых агрегатов происходит путем кристаллизации вещества из тонкой капиллярной пленки раствора, покрывающей стенки карстовых полостей, при испарении растворителя или удалении углекислого газа, образующегося при распаде бикарбонатов.

2. Фактором, определяющим формирование данной текстуры агрегатов, является интенсивность испарения растворителя или удаления газа с поверхности пленки в разных точках. Согласно В. И. Степанову (Степанов, 1970), та или иная текстура агрегата определяется симметрией массопереноса, а следовательно и сил, его вызывающих. В данном случае текстура отчетливо диссимметрична: толщина кристаллитовой коры и отдельных слоев (концентров) неодинакова вдоль поверхности нарастания. Значит, согласно П. Кюри (Кюри, 1966), существует фактор, вызывающий диссимметрию агрегата, причем связанный со свойствами порождающей агрегат среды, т. е. капиллярной пленки. Это неравномерность испарения жидкости с поверхности переменной кривизны. Кроме диссимметрии относительно субстрата, для агрегатов существует диссимметрия, связанная с наложением на процесс агрегации влияния гравитации (имеющей симметрию конуса). Подобной пространственной, т. е. относительно центра Земли, диссимметрии текстуры в данном случае нет, следовательно, на формирование кристаллитов гравитация не влияет.

Сложнее обстоит дело с решением вопроса о структуре рассматриваемых агрегатов. Они, как и все прочие агрегаты, характеризуются двумя следующими особенностями структуры: ориентацией индивидов относительно поверхности нарастания и пространственными взаимоотношениями индивидов. Как указывалось выше, на образцах кристаллитов, естественных и искусственных, видно нормальное нарастание кристаллов на субстрат (рис. 2 и 3).

Попытаемся отыскать причину этого факта в особых свойствах капиллярной пленки. На поверхности раствора существует тонкий адсорбционный слой (Мелвин-Хьюз, 1962), содержащий повышенную концентрацию растворенного вещества по сравнению с массой раствора. Вследствие диффузии его граница размыта, и в тонкой поверхностной пленке существует градиент концентрации вдоль нормали к поверхности, т. е. радиуса кривизны в случае капиллярной пленки (рис. 4). Рост кристалла должен происходить быстрее всего именно по этому направлению, так как головка растущего кристалла будет входить во все более и более концентрированные слои тем быстрее, чем ближе вектор максимальной скорости роста к радиусу кривизны. Но градиент концентрации непрерывен по всей толщине пленки, а толщина эта весьма мала, поэтому рост кристалла изначально определится этим фактором.

По-видимому, именно этим и можно объяснить ортотропическую ориентацию индивидов относительно субстрата в кристалликтитах, а также тот факт, что кристаллы в пучках того же типа имеют обычно удлинённый габитус. Действительно, вследствие резкой анизотропии скоростей роста, вызванной диссимметрией массораспределения среды (концентрация наружного слоя пленки выше, чем в внутренних) кристаллы могут приобретать габитус удлинённый, вплоть до игольчатого.

Вследствие малой толщины капиллярной пленки она сравнима с толщиной адсорбционного слоя, так как концентрация в последнем выше, чем в массе раствора, то суммарная концентрация в пленке выше,

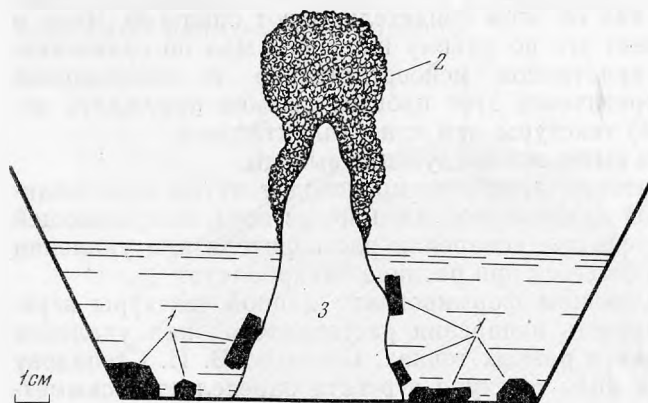


Рис. 5. Искусственные агрегаты аммонийной селитры. Друза перекристаллизации (1) в кристаллизаторе и кристалликтит (2), выросший на известняке (3)

чем в растворе сообщаемся с ней (за счет избыточной концентрации адсорбционного слоя). Поэтому кристаллизация в капиллярной части системы должна происходить быстрее, чем в массе раствора, и туда должна стягиваться основная часть выкристаллизовывающегося вещества. Это, видимо, и имеет место в действительности (рис. 5). Таким образом, кристаллизация из капиллярной пленки является энергетически более выгодной по сравнению с кристаллизацией в массе раствора.

Второй структурной особенностью кристалликтитов является несорастание дендритов, точнее ветвей соседних дендритов, между собой. Это можно объяснить тем, что при сближении двух растущих индивидов, покрытых пленкой питающего раствора достигается некоторое критическое расстояние, когда прекращается испарение растворителя с пленки: молекулы, вырвавшись с одной поверхности, почти тотчас попадают на другую. Это приводит к тому, что рост кристаллов прекращается еще до их непосредственного соприкосновения.

Интересным представляется вопрос о росте дендритовых кристаллов из капиллярной пленки. Как известно, дендриты различных солей часто образуются из пересыщенных растворов в очень неравновесных условиях. Таковы, например, дендриты хлористого аммония (рис. 6). Сходные с ними по строению дендриты самородных элементов, арсенидов и т. д. встречаются в некоторых типах гидротермальных жил (Дымков, 1960). Интересно сравнить строение дендритов с дендритами, растущими из капиллярной пленки. Прежде всего видна резкая разница между соотношениями величины основных и побочных ветвей у этих двух типов дендритов. У первых, растущих в массе раствора, рост происходит как за счет увеличения ветвей первого порядка, так и за счет остальных. Поэтому они обладают развитым основным стволом и менее развитыми побочными. Для них существует правило: ветвь более высокого порядка имеет меньшую величину. Другими словами, рост всех ветвей происходит независимо друг от друга (конечно, при гомогенной диффузии). Рост дендритов из капиллярной пленки идет иначе: растущие ветви

достигают определенной величины, после чего увеличение их прекращается, и продолжается только разветвление. Поэтому при достаточном развитии дендрита величины всех его ветвей близки между собой. Таким образом, развитие дендрита идет в основном за счет ветвления. Причины такого механизма роста не ясны.

Интересен также следующий факт. Дендритная форма кристаллов, как известно, является наиболее неравновесной вследствие наибольшего отношения ее поверхности к объему. Из-за этого она оказывается неустойчивой при равновесии ее с насыщенным раствором соответствующего вещества и в этих условиях перекристаллизовывается (Ломмлейн,

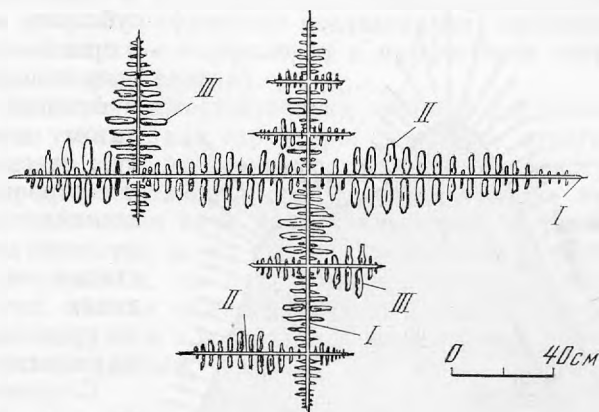


Рис. 6. Дендрит хлористого аммония

I — ветвь первого порядка,
II — второго,
III — третьего

1958; Чернов, 1963). В природе дендриты сохраняются, видимо, только в случае консервации их другими минералами или же при быстром осушении полости, в которой они образовались.

При росте за счет питания капиллярной пленкой дендриты, напротив, являются формами вполне устойчивыми, на что указывает их медленный рост в этих условиях, а также следующий опыт. В изображенной на рис. 5 системе на дне кристаллизатора первоначально находилось некоторое количество мелкозернистой соли NH_4NO_3 . Одновременно с ростом кристаллитового агрегата из пленки, покрывавшей поверхность субстрата (известняка), которая находилась над уровнем налитого в кристаллизатор раствора, происходила кристаллизация и перекристаллизация вещества на дне кристаллизатора. В результате образовалось несколько крупных кристаллов до 4 см длиной, тогда как в кристаллите величина индивидов (доли мм) оставалась неизменной. Тот же результат был получен в случае, когда вся система и отдельные ее части (кристаллизатор с осадком под слоем раствора и кристаллит, покрытый пленкой раствора) находились в закрытом сосуде в течение нескольких недель. Будучи опущен в массу раствора, кристаллит перекристаллизовался за несколько дней. Заслуживает внимания также резкая разница между весьма совершенным строением дендритов, растущих в массе раствора, и неправильным — дендритов, растущих из капиллярной пленки.

Медленный рост последних в почти равновесных условиях не позволяет применить для этого случая теорию роста дендритных кристаллов, введенную Д. Д. Саратовкиным (Саратовкин, 1957). Здесь нужно искать иной механизм. Таким образом, вопрос о росте кристаллов из капиллярных пленок требует дальнейшего изучения.

По результатам исследования можно сделать некоторые выводы общеметодологического характера.

При рассмотрении в настоящей работе агрегатов особенно наглядно виден тот факт, что типоморфные признаки агрегата не зависят от

типа слагающих его индивидов. В самом деле, существует несколько агрегатов, составляющих один тип — кристаллититовых агрегатов. Разница между ними состоит только в том, что они сложены различными индивидами — полиэдрическими, расщепленными кристаллами, дендритами и др., но структуры и текстуры их одинаковы, что позволяет выделить их в один тип. В процессе роста таких агрегатов происходит развитие индивидов (разветвление, расщепление ветвей и т. д.), а строение самого агрегата остается неизменным. В других случаях, как например, при росте крустификационных друз (Григорьев, 1961), происходит преобразование строения агрегата по мере роста (смена зон: беспорядочного нарастания кристаллов на субстрат, упорядочения структуры в процессе геометрического отбора и упорядоченного роста, приводящего в пределе к параллельно — шестоватому или сферолитовому агрегату); здесь все три зоны имеют разное строение, но являются неотъемлемыми частями крустификационного агрегата, запечатлевшими три стадии его роста. Изменение слагающих агрегат индивидов может и не происходить — во всяком случае, на развитие агрегата оно не влияет¹.

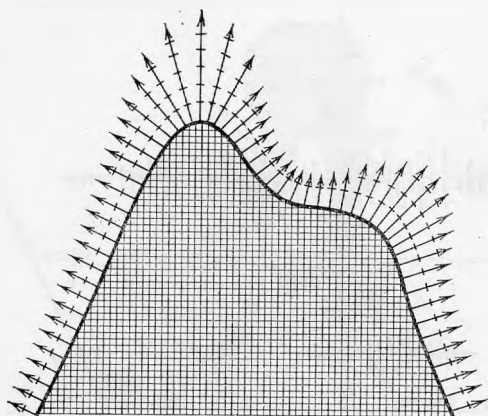


Рис. 7. Общая векторная схема (двумерная) строения агрегатов кристаллититового типа

Следовательно, как показывают эти примеры, возможно проводить изучение морфологии минеральных агрегатов независимо от изучения слагающих его индивидов. При таком подходе, по существу, проводится исследование данных минеральных образований на разных уровнях — на уровне индивида и на уровне агрегата. Это особенно удобно делать в том случае (например, в случае кристаллититов), когда сложность строения индивидов затрудняет определение строения агрегата. Поэтому целесообразно изучение агрегатов без осложнения его изучением индивидов (которое непосредственно не требуется), и наоборот. В пределе можно вовсе абстрагироваться от конкретных индивидов, заменив их векторами наибольшей скорости роста. Этот метод изображения агрегатов с помощью векторов и поверхности нарастания позволяет создать простые и наглядные картины их строения. В согласии с реальным содержанием понятия структуры агрегата последняя будет определяться в векторной схеме положениями векторов (символов индивидов) друг относительно друга и субстрата в пространстве. Аналогично текстура определяется отношением их модулей, т. е. величин структурных элементов агрегата. Применяя векторные схемы, легко будет построить систематику минеральных форм, необходимую для их целенаправленного изучения; эти схемы также легко поддаются математической обработке. Пример векторного изображения дан на рис. 7.

При морфологическом изучении индивидов и агрегатов для выявления общих физико-химических причин и закономерностей генезиса определенных форм удобно также абстрагироваться от конкретных веществ, образующих данные формы. Это возможно в силу того, что в общих чертах форма выделения твердого вещества не зависит от его состава, а определяется порождающей ее средой, ее свойствами, симметрией в согласии с универсальным принципом П. Кюри. Это позволяет

¹ Такой прием использован Г. Г. Леммлейном в 1945 г.

проводить изучение исследования в чисто структурно-геометрическом плане, что и составляет сущность морфологоонтогенетического подхода, и совмещать данные по морфологии природных образований и опытных наблюдений за генезисом аналогичных искусственных форм, не вдаваясь в тонкости химизма процессов (что составляет задачу филогении в случае минералов). Следует заметить, что принципиальной разницы между генезисом, как заполнением геометрического пространства твердой фазой, различных форм выделения минералов и искусственных веществ нет. Поэтому изучение морфологии — строения и форм кристаллов и агрегатов, и морфогенеза — причин и механизмов генезиса этих форм, для минералов и различных веществ в лабораториях, промышленном процессе и т. д. (в том числе металлографические исследования) проходит по существу в рамках одной науки — морфологии и морфогенеза твердого вещества (или физической морфологии).

Морфогенез вещества является самостоятельной научной дисциплиной, имеющей свои понятия такие, как структура, текстура, агрегат кристаллов и другие (например, законы, зависимости симметрии текстуры от симметрии массопереноса питающей среды), связывающие эти понятия между собой и с понятиями наук других категорий, а также свои методы исследования. Несмотря на то, что эта дисциплина — чисто физическая, разработка ее является, на наш взгляд, первоочередной задачей работы минералогов, так как ее законы лежат в основе онтогенетического метода изучения минералов и воссоздания хода геологических процессов по морфологическим данным.

Автор благодарит доктора геол.-мин. наук А. Г. Жабина за помощь при подготовке данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд-во Львовского ун-та, 1961.
- Дымков Ю. М. Урановая минерализация Рудных гор. Атомиздат, 1960.
- Кюри П. Симметрия в физических явлениях. Избр. труды. Изд-во «Наука», 1966.
- Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов. «Наука», 1973.
- Максимович Г. А. Генетический ряд натечных отложений пещер.— Сб. «Пещеры», вып. 5, Пермь, 1965.
- Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. кн. 2. ИЛ, 1962.
- Поярков В. Э. Структура и генезис ртутно-сурьмяных месторождений Киргизии.— «Научные итоги Таджикско-Памирской экспедиции». М.— Л., 1936.
- Ротко М. А. Бахарденская пещера. Ашхабад, 1958.
- Саратовкин Д. Д. Дендритная кристаллизация.— Металлургиздат, 1957.
- Степанов В. И. О происхождении так называемых «колломорфных агрегатов минералов».— В кн. «Онтогенетические методы изучения минералов». «Наука», 1970.
- Степанов В. И. Периодичность процессов кристаллизации в карстовых пещерах.— Новые данные о минералах СССР, вып. 20, 1971.
- Чернов А. А. О кинетике образования форм роста кристаллов.— Кристаллография, 1963, 8, вып. 1.
- Щербан М., Фриман М., Коман Д. Пещеры Румынии. Бухарест, «Меридианы», 1961.
- Cser F., Maucha L. Contribution to the origin of «excentric» concretions. Proc. 4-th Intern. congress of speleology in Jugoslavia, III. Lyubljana, 1968.