

М. Н. МАЛЕЕВ

**СВОЙСТВА И ГЕНЕЗИС АГРЕГАТОВ  
НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ,  
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ НА ПОРИСТЫХ СРЕДАХ****Введение**

В последние годы нитевидные кристаллы («висеры», «усы»), для которых при толщине в несколько микрон отношение длины к диаметру составляет примерно  $10^3$ , стали объектом усиленного изучения физиков, металлургов, кристаллографов. Интерес к этим кристаллам вызван их уникальными свойствами. Величины прочности и предела текучести для нитевидных кристаллов в десятки и сотни раз выше, чем у обычных кристаллов, и приближаются к теоретическим, рассчитанным на основе сил межатомного взаимодействия. Скорости окисления и растворения «усов» значительно ниже, чем обычных кристаллов. При нагревании «уса» железа до  $500^\circ$  в потоке кислорода его скорость окисления оказалась в 50 раз меньше скорости окисления очень чистого поликристаллического железа. Фазовые превращения «усов» происходят при более высоких температурах. Обычные кристаллы вюртцита при  $400^\circ$  начинают разупорядочиваться, в то время как «усы» вюртцита нужно нагреть до  $750^\circ$ , чтобы получить подобное разупорядочивание (Харди, 1960).

Необычные свойства нитевидных кристаллов объясняются высоким совершенством их структуры — отсутствием дислокаций или их малым количеством, что для отдельных кристаллов доказано экспериментально различными методами (Amelinckx, 1958; Webb, 1958).

Рост нитевидных кристаллов может происходить в самых разнообразных условиях — из паров, раствора, расплава, в гелях, а также в твердой фазе (Nabarro, Jackson, 1958).

Многообразие условий, при которых происходит образование нитевидных кристаллов, по-видимому, обуславливает и различные механизмы их роста. Большинство предложенных гипотез исходят из идеи Франка о росте реальных кристаллов путем осаждения вещества у выхода винтовой дислокации. При этом постулируется, что зародыш нитевидного кристалла содержит винтовую дислокацию с осью, параллельной определенному кристаллографическому направлению, и что пересыщение при таком росте меньше пересыщения, необходимого для появления двумерных зародышей (Надгорный, 1959).

Нитевидные кристаллы широко распространены в природе и наблюдаются во всех классах минералов, образованных при различных процессах минералообразования. Минералы могут встречаться в виде обо-

собленных «усов» разнообразной формы — самородные Au, Ag, Cu, Pb, S, миллерит, различные сульфосоли, марказит, халькотрихит, рутил; могут слагать параллельно-шестоватые агрегаты — лед, галит, селенит, таумасит; могут образовывать асбестовидные агрегаты — хризотил, щелочные асбесты, брусит (немалит), кеммерерит, гюмбелит, а также спутанно-волокнистые массы — минералы группы пилотических асбестов. Вероятно, к нитевидным кристаллам следует отнести и весьма тонкие волокна, слагающие сферокристаллы халцедона, кварцина и ряда других минералов<sup>1</sup>.

Особенности природных нитевидных кристаллов, обусловленные их структурным совершенством, почти не изучены. Исключения составляют асбесты, необычные механические свойства которых известны с глубокой древности. Причина этого, по-видимому, в том, что структурно-чувствительные свойства не являются константами минеральных видов и их исследование менее распространено в минералогической практике.

Результаты, полученные при изучении свойств, структуры и механизма роста искусственных «усов», могут быть с успехом применены при выяснении свойств, а также генезиса природных нитевидных кристаллов и их агрегатов.

### Свойства нитевидных кристаллов гипса, галита, эпсомита и кальцита

Один из широко распространенных способов образования нитевидных кристаллов в породе — кристаллизация на пористом субстрате. Условия роста нитевидных кристаллов и механизм образования их разнообразных по форме агрегатов рассматриваются на примере гипса, галита, эпсомита и кальцита.

Обособленные пучки волокон гипса найдены в трещинах среди глауконитовых песчаников (Cr<sub>1</sub>h), обнажающихся в ущелье Ай-Маки-Гергебиль в Горном Дагестане. В этом же ущелье в алевролитах и аргиллитах (J<sub>2</sub>) обнаружены эпсомит, гексагидрит и гипс, слагающие как сплошные корки, так и закрученные пучки разнообразной формы. Замечательные образцы скрученных нитевидных кристаллов гипса и галита встречены у селения Леваши на стенках обрывов, сложенных глинистыми известняками (Cr<sub>2</sub>m). Изогнутые агрегаты нитевидных кристаллов кальцита, нарастающего на халцедон, найдены недалеко от Коктебеля (Крым) в раздувах халцедоновых прожилков, пересекающих небольшое тело диабазовых порфиритов.

Нитевидные кристаллы описываемых минералов не встречаются обособленно, а образуют срастания-агрегаты, в которых все индивиды расположены параллельно. Такая структура агрегата наблюдается на всем его протяжении — от контакта с субстратом до вершины. Для гипса из ущелья Ай-Маки-Гергебиль найдены также обособленные гибкие волокна, толщиной 0,001—0,006 мм, нарастающие на аргиллит. В некоторых случаях волокна скреплены непрочно в пучки, которые при надавливании стеклом распадаются на отдельные нити.

В агрегатах нитевидные кристаллы на всем своем протяжении имеют постоянную толщину (0,002—0,015 мм). В поперечном направлении агрегаты состоят (как показало изучение в шлифах) из индивидов, тесно срастающихся между собой и проникающих друг в друга. В некоторых образцах гипса из Леваши наблюдается замещение параллельно-волокнистого агрегата крупными ограниченными кристаллами гипса, а также регенерация отдельных волокон. Между неизменными и частично пере-

<sup>1</sup> Кроме формального признака внешней формы, природные нитевидные кристаллы обладают особыми механическими и физико-химическими свойствами, обсуждение которых не входит в задачу данной работы.

кристаллизованными агрегатами нитевидных кристаллов наблюдаются постепенные переходы.

Направление удлинения нитевидных кристаллов, которое определялось различными способами, совпадает с главными зонами в кристалле. Для гипса рентгенометрически определялся период повторяемости вдоль удлинения пучка кристаллов, равный  $6,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ; это соответствует направлению кристаллографической оси *c*. В случае частично перекристаллизованного гипса вместо точечных слоевых линий на рентгенограммах наблюдаются полосы, что указывает на меньшую степень совершенства ориентировки. Рентгенограммы, полученные с неподвижного пучка нитевидных кристаллов, идентичны с рентгенограммами качания. Это значит, что хотя все кристаллы вытянуты в пучке строго вдоль оси *c*, они повернуты вокруг этой оси на любой угол.

Нитевидные кристаллы эпсомита вытянуты вдоль направления с периодом повторяемости  $6,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$ , которому соответствует ось *c*. При замещении эпсомита гексагидритом ориентировка волокон теряется.

На рентгенограммах галита наблюдается серия концентрических дебаевских колец, что обусловлено отсутствием совершенной ориентировки волокон. Кроме рентгеновского метода, для галита использован способ, предложенный Шмидтом (Schmidt, 1914). Волокна в вертикальном положении приклепляются пластилином к стеклу и опускаются в пересыщенный раствор поваренной соли. Нитевидные кристаллы служат зародышами, и образующиеся кристаллы наследуют их ориентировку. Из 10 волокон четыре растворились, а из остальных выросли кубические кристаллы, ось третьего порядка которых имела положение, близкое к вертикали.

Для нитевидных кристаллов кальцита оптическим методом установлено удлинение вдоль оси третьего порядка. На рентгенограммах, как и в случае галита, наблюдается серия концентрических колец.

В случае изогнутых агрегатов нитевидных кристаллов их кристаллографическая ориентировка следует за деформацией так, что в шлифах при скрещенных николях наблюдается волнистое погасание.

Нитевидные кристаллы нарастают перпендикулярно к поверхности субстрата и слагают сплошные корки или изогнутые пучки, вырастающие на отдельных местах подложки. Промежуточной формой между обособленным пучком и сплошной корой является бугор, центральная часть которого разбита трещинами, выклинивающимися к периферии. Размер агрегата определяется длиной нитевидных кристаллов, которая для гипса равна 8 см, для кальцита 3—4 см, а для галита и эпсомита несколько меньше. Ширина агрегата в случае сплошных корок достигает больших величин, а для обособленных пучков колеблется в широких пределах. Форма агрегата нитевидных кристаллов определяется размерами и формой слагающих его волокон. Изогнутые агрегаты имеют очень разнообразную форму, конкретное описание которой в каждом случае затруднено из-за отсутствия специальных терминов.

При описании формы агрегатов они разделены на группы, обладающие одинаковой внешней симметрией; при этом форма несколько идеализируется и принимается, что агрегат нарастает на ровную поверхность субстрата. В некоторых случаях наблюдаются расщепленные агрегаты, характеризующиеся поверхностью раздела (расщепления) и длиной нитевидных кристаллов вдоль этой поверхности. Выделяются следующие группы агрегатов с одинаковой внешней симметрией.

1) агрегат сложен прямыми нитевидными кристаллами одинаковой длины; образуются корки постоянной толщины или обособленные пучки цилиндрической формы;

2) агрегат сложен прямыми нитевидными кристаллами, но их длина от центра агрегата к его периферии уменьшается; такую форму имеют

бугры среди сплошных корок и обособленные конусовидные агрегаты; симметрия такого агрегата — симметрия конуса  $L_{\infty} \infty P$ ;

3) агрегат расщепляется в центре, пучки нитевидных кристаллов изгибаются от центра агрегата к периферии во все стороны; образуется антодит (от греческого *anthos* — цветок; Шербан, 1961), который в общем случае имеет симметрию  $L_n nP$ ;

4) агрегат расщепляется вдоль определенной плоскости, в обе стороны от которой пучки загибаются; вдоль плоскости расщепления длина волокон постоянна; агрегаты такой формы имеют симметрию  $L_2 2P$  (рис. 1);

5) агрегат расщепляется вдоль определенной плоскости, в обе стороны от которой загибаются пучки; вдоль плоскости расщепления длина волокон от одного края агрегата к другому изменяется постепенно; агрегаты такой формы имеют одну плоскость симметрии  $P$ ;

6) агрегат изогнут в одном направлении; волокна, хотя и деформированы, но лежат в одной плоскости; в частном случае форма агрегата может соответствовать дуге спирали; форма таких агрегатов характеризуется одной плоскостью симметрии; такую же симметрию имеют и более сложные образования, когда агрегат расщеплен на пучки, изогнутые в одном направлении, но с различным радиусом кривизны (рис. 2);

7) агрегат закручен вдоль удлинения волокон; он хотя и деформирован и не лежит в одной плоскости, но имеет правильную форму, характеризующуюся одной винтовой осью симметрии; в частном случае форма такого агрегата может соответствовать геликоиде (рис. 3);

8) агрегат изогнут в различных направлениях; при этом в противоположность предыдущему случаю никакая закономерность не наблюдается.

Агрегаты описываемых минералов прикреплены прочно своим основанием к субстрату, от которого могут легко отделяться. На таких образцах удобно наблюдать поверхность соприкосновения агрегата с подложкой, которая является прерывистой и содержит многочисленные пустоты неправильной формы, размер которых колеблется от десятых долей до нескольких миллиметров.

Боковая поверхность агрегатов неровная, гребенчатая. Гребни идут параллельно друг другу вдоль удлинения и более четко выражены при расщеплении агрегата, где гребню одной половины соответствует впадина на другой и наоборот. Сверху агрегаты ограничены ровными поверхностями и часто на своих вершинах несут обломки породы субстрата.

Агрегаты изучаемых минералов, как правило, неоднородны по своему строению. Вдоль удлинения волокон эта неоднородность проявляется в чередовании различных разновидностей минерала, слагающего агрегат, в различной структуре агрегата, в нарушении его непрерывности включениями вещества субстрата. Неоднородность, выраженная сменой различных разновидностей минерала вдоль удлинения волокон, состоит в чередовании прозрачных и белых (т. е. замутненных включениями) участков. Толщина однородных полос не во всех случаях постоянна и может изменяться по направлению от одного края агрегата к другому. Принимая, что данная однородная полоса на всем своем протяжении образовалась в один и тот же период времени, ее можно рассматривать как зону роста, по которой можно судить о кинетике роста агрегата. Если за один и тот же промежуток времени в разных частях агрегата вырастает однородный слой различной толщины, то это указывает на неодинаковую скорость роста различных участков агрегата.

Следует отметить, что агрегаты, в которых отдельные зоны роста имеют переменную толщину, изогнуты, причем направление деформации совпадает с направлением, вдоль которого происходит уменьшение толщины зоны. Изменение структуры агрегата вдоль его удлинения выражается в смене волокнистой структуры зернистой. Как и в предыдущем

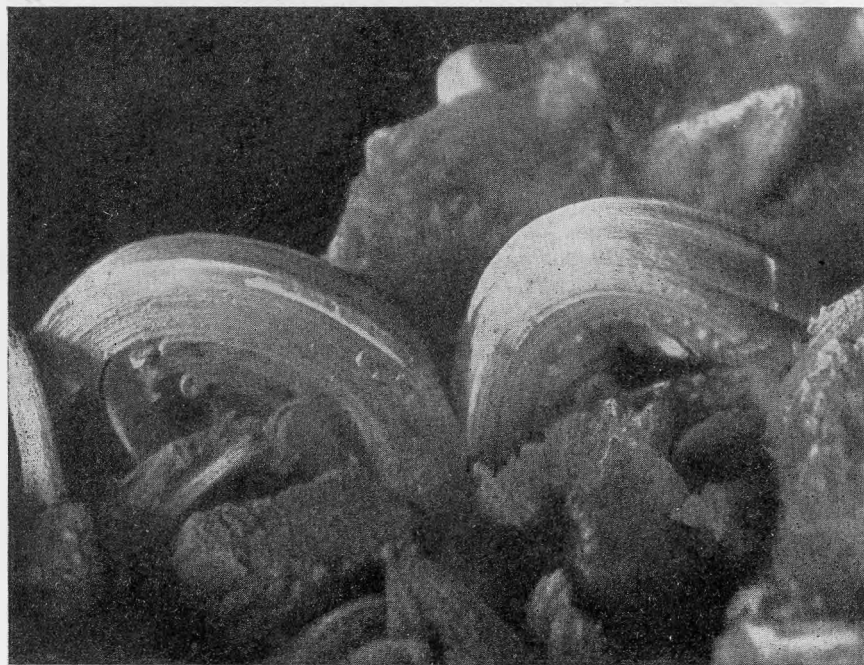


Рис. 1. Гипс. Форма агрегата имеет симметрию  $L_2P$   
Увел. 6



Рис. 2. Гипс. Форма агрегата имеет симметрию  $P$ .  
Увел. 8

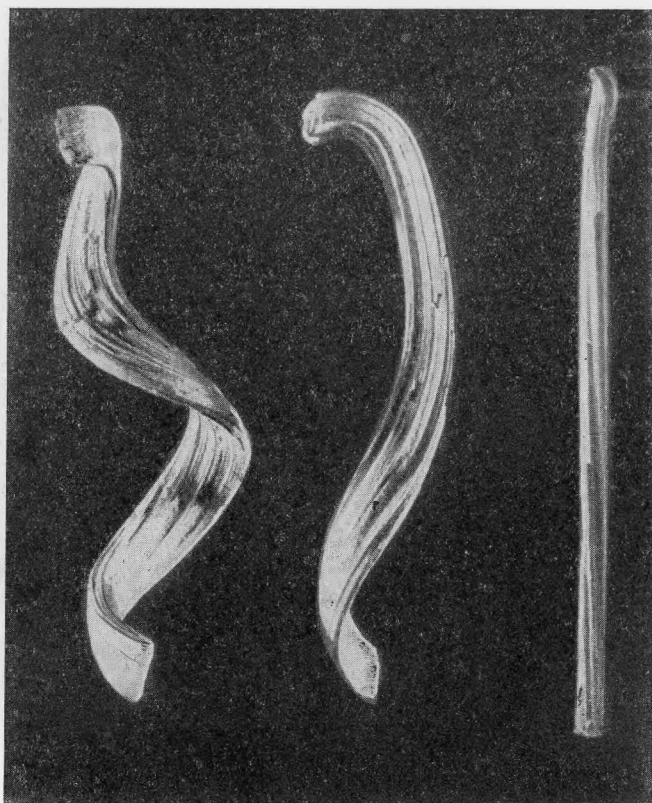


Рис. 3. Гипс. Геликоидально закрученные агрегаты нитевидных кристаллов с различным шагом винта

Увел. 1,5

случае, участки с различной структурой прослеживаются поперек удлинения агрегата и представляют своеобразные зоны роста. Для эпсомита при переходе от волокнистого слоя к зернистому по направлению к основанию агрегата наблюдается частичное растворение волокнистого слоя, и между этими двумя типами структур сплошность агрегата прерывается. При последующей замене зернистого слоя волокнистым такой перерыв сплошности не наблюдается. На рис. 4 показан образец гипса из Леваша, верхняя часть которого сложена конусовидными образованиями гипса. Ниже следует тонкая сплошная корка параллельно-волокнистого агрегата одинаковой толщины, ее сменяют обособленные пучки нитевидных кристаллов, поддерживающие, как колонны, весь агрегат.

Нарушение однородности агрегата механическими примесями вещества субстрата широко распространено для гипса, галита и эпсомита. По размерам обломки могут колебаться от мелких зерен, диаметром меньше миллиметра, до крупных кусков, достигающих в поперечнике 3—4 см (рис. 5). В тех случаях, когда в одном образце наблюдается несколько обломков, выпуклым участкам одного обломка соответствуют вогнутые другого, так что из всех механических включений можно мысленно составить сплошной образец породы субстрата. В местах соприкосновения агрегата с субстратом и механическими включениями его структура такая же, как и в однородном агрегате нитевидных кристаллов.

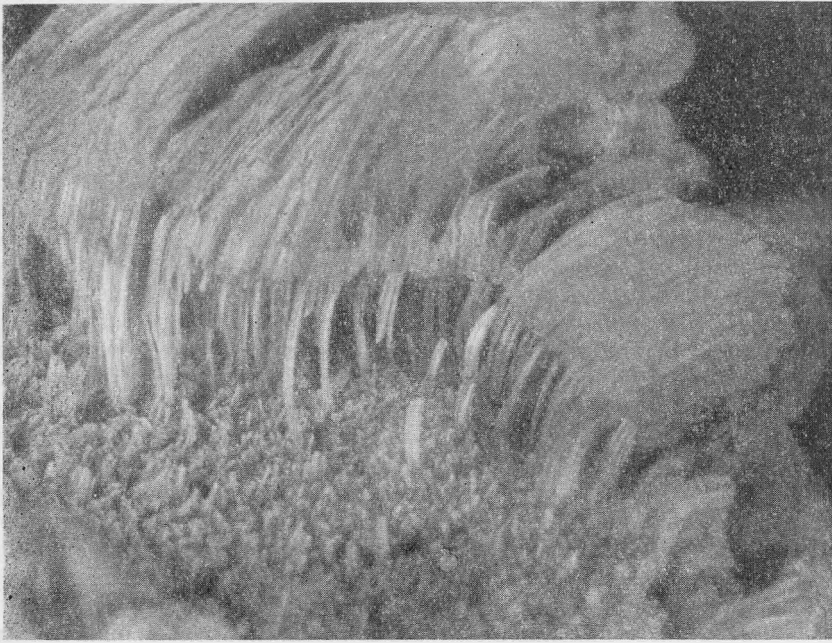


Рис. 4. Гипс. Различная структура участков агрегата  
Увел. 2

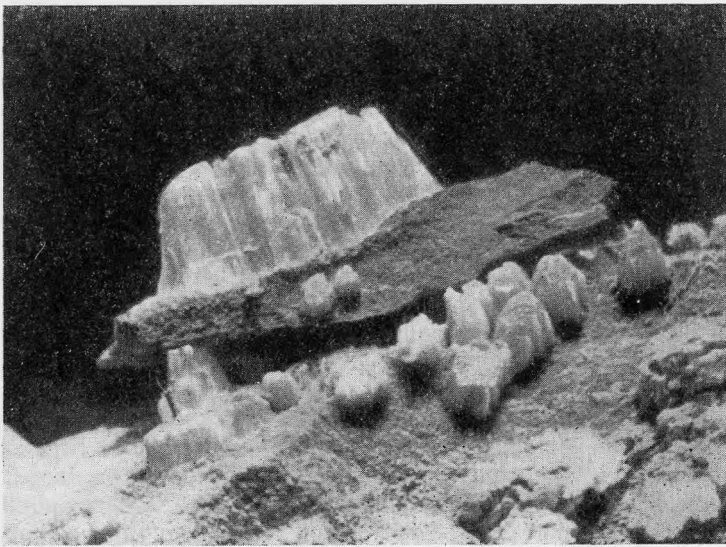


Рис. 5. Разрушение породы и поднятие обломков растущими  
нитевидными кристаллами  
Увел. 2

## Искусственное получение нитевидных кристаллов

Основная идея метода, заключающаяся в предоставлении возможности раствору какой-либо соли испаряться через пористую среду при таких условиях, чтобы кристаллизация соли происходила в порах, была использована Шмидтом (Schmidt, 1914), Табером (Taber, 1916), Хаффом (Huff, 1940) для получения нитевидных кристаллов поваренной соли, квасцов, железного и медного купоросов. Наполнив керамический сосуд раствором NaCl и поставив его в холодном влажном помещении, Шмидт получил через 8 мес. сплошную кору параллельно-волоконистого агрегата поваренной соли, покрывающую внешнюю поверхность сосуда.

В описываемом эксперименте нитевидные кристаллы выращивались на плоском образце, приклеенном эпоксидным клеем к короткому колену изогнутой трубки (рис. 6). В качестве пористого материала применялись алевролит, аргиллит, известняк, диатомит, гидрофановый опал, халцедон. Толщина образца зависит от его пористости. Чем больше пористость, тем толще образец. Ширина образца в 2—3 раза превышает диаметр трубки. В трубку приливается слегка недосыщенный раствор соли, чтобы в более высоком колене трубки он был выше уровня пористого образца и смачивал его основание. Таким образом были выращены нитевидные кристаллы поваренной соли, сульфатов магния и никеля, тиосульфата натрия и алюминиевых квасцов.

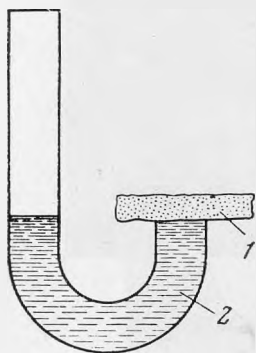


Рис. 6. Схема прибора для выращивания нитевидных кристаллов

1 — пористая среда, 2 — раствор

Описанный способ дает возможность, поднимая уровень раствора в высоком колене трубки, создавать различное гидростатическое давление у основания пористого субстрата и таким образом влиять на скорость поступления раствора к поверхности пористой среды. При использовании плоского пористого образца, размер которого в несколько раз больше диаметра трубки, на его поверхности получают зоны с различными условиями питания раствором и создается возможность на одном и том же образце одновременно изучать кристаллизацию нитевидных кристаллов при постепенно изменяющихся условиях питания. Так, например, зона, расположенная непосредственно над отверстием трубки, смачивается наибольшим количеством раствора, в то время как до участков породы, отстоящих далеко от отверстия, раствор может и не доходить.

Степень насыщенности различных участков поверхности пористого вещества питающим раствором определяется соотношением между скоростью поступления раствора к поверхности и скоростью испарения воды. Если скорость испарения намного меньше скорости поступления раствора, то весь объем породы пропитывается раствором. Когда скорость испарения намного превышает скорость поступления раствора, раствор пропитывает только участок породы, лежащий непосредственно над отверстием трубки. Эти соотношения легко наблюдать при использовании гидрофанового опала, который при заполнении пор водой становится прозрачным.

Экспериментальное получение нитевидных кристаллов проводилось при комнатной температуре и влажности воздуха. Из многочисленных случаев роста нитевидных кристаллов различных солей на разнообразных пористых средах ниже описаны наиболее характерные примеры.

Рост сульфатов магния и никеля на алевролите. Первоначально алевролитовая плитка толщиной 5 мм покрывается тон-



кой сплошной мелкозернистой коркой, за исключением округлого участка, расположенного над отверстием трубки, который покрыт пленкой раствора. С течением времени мелкозернистая корка поднимается над поверхностью породы неравномерно. Зона, примыкающая непосредственно к округлому участку, покрытому пленкой раствора, поднимается с большей скоростью, так что в результате получается пологий конусовидный бугор, осевая часть которого пустая. По мере роста бугра видно, что под мелкозернистой коркой растет параллельно-волокнистый агрегат, который не покрывает поверхность субстрата сплошным слоем, а образует отдельные пучки нитевидных кристаллов. Нитевидные кристаллы, слагающие пучок, неплотно скреплены друг с другом. По мере роста вокруг первоначальных пучков образуются все новые и новые нитевидные кристаллы, пучки расширяются и, срастаясь, образуют более или менее сплошную корку. В дальнейшем эта корка из-за неодинаковой скорости роста различных ее участков разбивается на отдельные блоки.

При замене раствора сульфата магния раствором сульфата никеля рост нитевидных кристаллов продолжается и их основание окрашивается в зеленый цвет; это показывает, что кристаллы растут своим основанием. На участке алевролита, находящемся непосредственно над отверстием трубки, из пленки раствора вырастают сферолиты или обычные ограненные кристаллы сульфатов, слагающие кристаллически-зернистую корку.

При поднятии уровня раствора в высоком колене выше уровня алевролита волокнистый рост сменяется кристаллически-зернистым, причем уже выросший слой параллельно-волокнистого агрегата у своего основания частично растворяется. По мере понижения уровня раствора в высоком колене кристаллически-зернистый рост сменяется волокнистым.

Если применять алевролитовую пластинку толщиной 10—15 мм, то в образце над трубкой округлая зона зернистого роста не образуется, а вырастает сплошная корка параллельно-волокнистого агрегата. При своем росте нитевидные кристаллы отрывают кусочки алевролита и поднимают их над поверхностью субстрата (рис. 7). По направлению к периферии толщина волокнистой корки уменьшается, и в ту же сторону загибаются пучки нитевидных кристаллов, образовавшиеся при расщеплении сплошной корки, вызванном неодинаковой скоростью роста различных его участков.

В случае применения алевролитовой пластинки еще большей толщины (15—20 мм) кристаллизация соли происходит не на поверхности, а внутри ее объема. Алевролит разбивается трещинами, которые раздвигаются все больше и больше вследствие роста в них нитевидных кристаллов. В конечном итоге получается порода, пронизанная системой более или менее параллельных трещин, заполненных параллельно-волокнистым агрегатом, нитевидные кристаллы которого расположены перпендикулярно к стенкам.

При кристаллизации на опале поваренная соль вырастает и в виде обособленных нитевидных кристаллов, и в виде пучков и корок. Пучки нитевидных кристаллов часто изогнуты, закручены. Вдоль удлинения чередуются прозрачные и замутненные зоны. Отдельные нитевидные кристаллы прикреплены непрочо к опалу и по достижении длины 15—20 мм падают. В случае корки нитевидные кристаллы поддерживают друг друга и сохраняют устойчивое положение. При соответствующих условиях кристаллизация поваренной соли происходит внутри опала, который при этом раскалывается на множество угловатых мелких кусков и разрушается.

Гидрофановые опалы, которые применялись как пористая среда, разбиты трещинами, вдоль которых приток вещества происходит интенсивнее (это заметно по прозрачной зоне, окаймляющей трещину). При выра-



Рис. 7. Нитевидные кристаллы сульфата магния, поднимающие осколки породы субстрата

Увел. 4

щивании нитевидных кристаллов сульфатов магния и никеля кристаллизация соли происходила на месте выхода трещины на поверхность. В результате получился растущий в двух направлениях «двумерный» тонкопластинчатый кристалл, в поперечном сечении повторяющий форму трещины. Боковые поверхности такого пластинчатого кристалла полосчаты и отражают своей скульптурой скульптуру стенки трещины. Скорость роста пластинчатого кристалла 5—6 мм в сутки. При большей скорости поступления раствора на поверхность опала вокруг трещины происходит рост нитевидных кристаллов. В этом случае к пластинчатому кристаллу, перпендикулярно к его поверхности причленяется корка волокнистых кристаллов. Такая корка зарождается неоднократно, и в конечном итоге вдоль трещины вырастает пластинчатый кристалл, на боковой поверхности которого в перпендикулярном положении через неровные промежутки причленены корки толщиной 0,1—0,5 мм.

Результаты искусственного получения нитевидных кристаллов показывают, что возможность их образования при наличии пористой среды определяется положением верхней границы пересыщенного раствора, из которого они образуются. Если граница находится выше поверхности пористой среды, то кристаллизация происходит в пленке раствора и образуются обычные ограниченные кристаллы в виде кристаллически зернистого агрегата. Если эта граница находится на поверхности пористой среды, то кристаллизация происходит в порах на поверхности породы, в результате чего образуются нитевидные кристаллы и их агрегаты. Если же эта граница расположена ниже поверхности пористого субстрата, то кристаллизация происходит в массе пористого вещества. Порода разрывается, и образуются трещины, заполненные параллельно-волокнистым агрегатом нитевидных кристаллов.

Положение верхней границы пересыщенного раствора определяется исходной концентрацией раствора, скоростью его передвижения к поверхности породы, скоростью испарения воды, зависящей от температуры и влажности воздуха. При изменении этих условий граница пересыщенного раствора передвигается по отношению к поверхности породы и вызывает смену одного типа структуры агрегата другим.

## Генезис агрегатов нитевидных кристаллов

Под генезисом агрегата подразумеваются явления, охватывающие собственно образование агрегата, т. е. зарождение слагающих агрегат индивидов, их развитие и изменение (Григорьев, 1961). При выяснении генезиса агрегатов нитевидных кристаллов, кроме особенностей их строения, учитывались результаты моделирования процесса их образования в лабораторных условиях, а также литературные сведения по росту и свойствам нитевидных кристаллов различных веществ.

Водные растворы, пропитывающие пористые породы и содержащие в себе различные соли, поднимаются к поверхности породы, где происходит испарение воды и концентрация растворов повышается вплоть до пересыщения. Зарождение кристаллов, по всей вероятности, происходит в объеме раствора, и зародыш имеет первоначальную форму, соответствующую его структуре и условиям кристаллизации. В зависимости от отношения скорости передвижения раствора к поверхности породы и скорости его испарения рост зародышей происходит либо в пленке раствора на поверхности породы, либо в порах — на поверхности субстрата или внутри него. Так как большинство нитевидных кристаллов изучаемых минералов кристаллизуется в открытых полостях, из двух случаев роста нитевидных кристаллов рассматривается их образование на поверхности пористой среды.

Относительно механизма роста нитевидных кристаллов, объясняющего их форму, имеются различные предположения. Одни авторы (Amelinckx, 1958; Charsley, Rush, 1958) предполагают наличие винтовой дислокации в зародыше кристалла, расположенной перпендикулярно к его основанию. Для отдельных кристаллов NaCl различными методами (дифракционная микрорентгенография; Webb, 1958, декорирование кристаллов золотом; Amelinckx, 1958) доказано наличие осевой винтовой дислокации. Другие авторы (Бережкова, Рожанский, 1963) считают присутствие винтовой дислокации необязательным и объясняют нитевидную форму особенностями роста кристаллов на поверхности пористой среды.

Результаты, полученные при изучении природных нитевидных кристаллов, а также экспериментальные данные можно объяснить, не прибегая к помощи дислокационного механизма, тем более, что некоторые факты этим механизмом трудно объяснимы. Наблюдаемый на опале рост тонкопластинчатого кристалла сульфата магния в месте выхода микроскопической трещины принципиально не отличается от нитевидного роста. Образование тонкопластинчатых кристаллов трудно объяснить дислокационным механизмом, но это легко сделать, учитывая стесненную кристаллизацию в трещине.

Таким образом, благодаря послойному отложению нового вещества кристалл продолжает свой рост в поре, которую можно рассматривать как микроскопический кристаллизатор. Размеры кристалла ограничены размерами поры, которыми и определяется его поперечное сечение. Будучи ограничен сбоку стенками поры, кристалл может продолжать рост либо своим основанием, либо своей вершиной. Рост вершиной требует наличия тонкой пленки раствора вдоль кристалла, по которой растворенное вещество может диффундировать к вершине. Рост кристалла основанием требует затраты механической работы по выталкиванию из поры уже выросшего кристалла. Эта работа совершается за счет кристаллизационного давления, величина которого как показал Хаимов-Мальков (1958), зависит от пересыщения раствора.

Нитевидный рост кристаллов может происходить как вершиной, так и основанием. Для каждого объекта нужно изучать его конкретные особенности, позволяющие судить о возможном механизме его роста. На примере NaCl Дюлай показал, что при небольшой скорости испарения

рост происходит вершиной и образуются прямые нитевидные кристаллы, ограниченные плоскостями (100). При большой скорости испарения раствора рост происходит с основания. Нитевидные кристаллы имеют округлое сечение и образуют сплошную корку из плотно сомкнутых прямых волокон и обособленные закрученные кристаллы, так называемую кристаллическую шерсть (Nabarro, Jackson, 1958).

Нитевидные кристаллы, выращенные при выполнении настоящей работы, росли своим основанием. Это подтверждается последовательным наблюдением за определенным обломком породы, захваченным растущими кристаллами, который со временем все больше и больше приподнимался над поверхностью субстрата, в то время как растущие кристаллы захватывали все новые и новые обломки. Если к раствору сульфата магния прилить раствор сульфата никеля, то бесцветные кристаллы постепенно сменяются светло-зелеными, причем окрашенным оказывается основание растущего нитевидного кристалла.

Изучаемые агрегаты природных нитевидных кристаллов также росли своим основанием, так как ряд особенностей их строения не может найти объяснения в случае роста вершиной. Если кристалл растет своей вершиной, то на протяжении всей истории своего роста он может захватить только один обломок породы субстрата в самом начале своего образования. В дальнейшем этот обломок будет все время отталкиваться от вершины кристалла и, будучи непрочно прикреплен к ней, в какой-то момент упадет на породу. В случае роста вершиной основание кристалла фиксировано постоянно у поверхности субстрата, т. е. неподвижно. С другой стороны, каждый обломок пористой среды среди волокнистого агрегата определяет положение основания агрегата в момент, предшествующий захвату обломка. Нахождение множества обломков субстрата на всем протяжении агрегата указывает на нефиксированное положение основания агрегата, т. е. на его рост основанием. Те же выводы можно сделать и при наличии в агрегате участка такой структуры, которая определяла бы положение основания для определенного момента времени. На рис. 4 сплошная корка гипса приподнимается отдельными пучками нитевидных кристаллов выше поверхности субстрата, что свидетельствует также о нефиксированном положении основания кристаллов.

На основании приведенных выше соображений дальнейший рост кристаллов представляется как рост в порах субстрата с основания за счет раствора, находящегося в зазоре между кристаллом и пористой средой. Силой кристаллизационного давления кристалл непрерывно выталкивает себя из поры по мере роста. Скорость роста нитевидных кристаллов, полученных в лабораторных условиях, 1—2 мм в сутки, а в случае роста пластинчатых кристаллов 5—6 мм в сутки.

Единичный нитевидный кристалл держится непрочно в своем гнезде и по достижении известной длины падает на поверхность субстрата. При росте множества рядом расположенных кристаллов они поддерживают друг друга, в результате чего образуется устойчивый агрегат.

Первоначально диаметр нитевидных кристаллов соответствует размеру поры и кристаллы не связаны друг с другом. В дальнейшем, за счет капиллярного поднятия раствора, нитевидный кристалл растет своими боковыми поверхностями, кристаллы утолщаются и крепко прирастают друг к другу, образуя неделимый агрегат. Такие две стадии роста нитевидных кристаллов на пористом основании отмечались неоднократно (Бережкова, Рожанский, 1963; Charsley, Rush, 1958), а в проведенном эксперименте наблюдались при росте тиосульфата натрия на диатомите.

Направление роста нитевидных кристаллов совпадает с главными кристаллографическими направлениями в кристалле, которые, вероятно, являются направлениями максимальной скорости роста. Для объяснения этого можно воспользоваться опытами А. В. Шубникова (1935) по росту

кристаллов в капиллярной трубке, где кристаллы росли (как и в случае нитевидных) в одном направлении, параллельном стенкам капилляра и совпадающем с направлением максимальной скорости роста кристалла.

При равномерном питании нитевидные кристаллы растут с одинаковой скоростью и образуется параллельно-волоконистый агрегат постоянной толщины. При различной скорости роста нитевидных кристаллов возможны два случая:

1) если кристаллы не скреплены в неделимый агрегат, то они скользят друг относительно друга, в результате чего образуется совокупность прямых кристаллов различной длины (рис. 8, а);

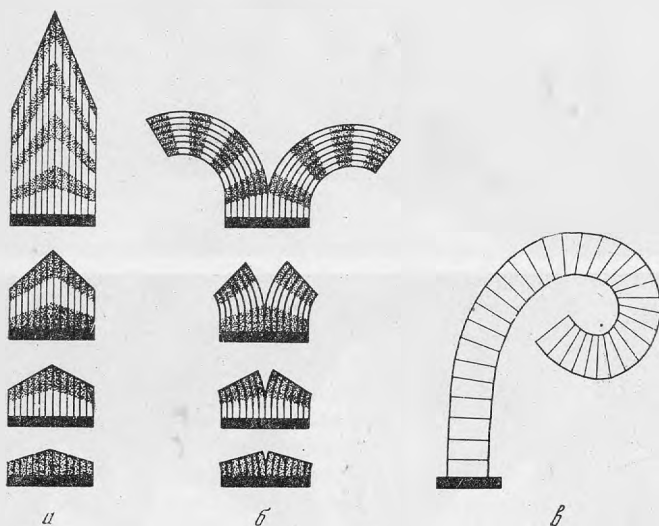


Рис. 8. Влияние различной скорости роста кристаллов, составляющих агрегат, на его форму

а — кристаллы не скреплены в агрегат; б — кристаллы скреплены в неделимый агрегат; отношение максимальной скорости роста к минимальной постоянно; в — отношение максимальной скорости роста кристаллов к минимальной со временем падает

2) в случае плотно сросшихся в агрегат кристаллов скольжение растущих в порах кристаллов не может передаваться вверх и агрегат изгибается в сторону, растущую с минимальной скоростью; при этом кривизна изгиба пропорциональна отношению максимальной скорости роста кристаллов в агрегате к минимальной; скорости роста различных частей агрегата фиксируются зонами роста, т. е. полосами одинаковой прозрачности или структуры, идущими поперек удлинения волокон.

Различное положение в пространстве участка агрегата, растущего с наибольшей скоростью, а также отношение максимальной скорости роста кристаллов в агрегате к минимальной обуславливают все разнообразие внешней формы деформированных агрегатов, условия образования которых рассматриваются ниже.

1. Скорость роста кристаллов в одном направлении постепенно уменьшается от одного края агрегата к другому. В перпендикулярном к этому направлению скорость роста кристаллов постоянна. Агрегат изгибается в сторону наименьшей скорости роста кристаллов. Если отношение максимальной скорости роста к минимальной во времени не изменяется, то кривизна изгиба постоянна, и агрегат принимает форму дуги окружности (рис. 8, б). Если это отношение во время роста падает, то кривизна изгиба уменьшается, и агрегат принимает форму спирали (рис. 8, в).

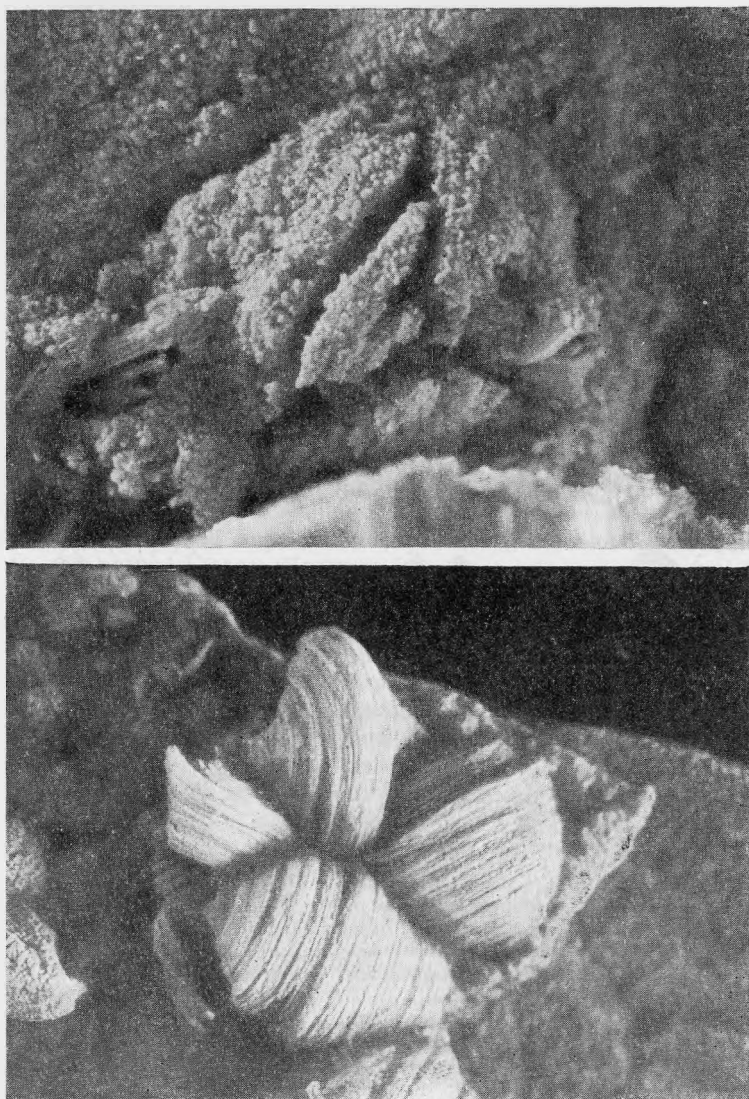


Рис. 9. Последовательные стадии расщепления бугра и образования антодита.

Гипс. Увел. 6

2. Скорость роста кристаллов в одном направлении скачкообразно уменьшается от одного края агрегата к другому. В перпендикулярном к этому направлению скорость роста кристаллов постоянна. Агрегат расщепляется на части, изогнутые в одну сторону, но с различной кривизной изгиба (рис. 2).

3. Скорость роста кристаллов в одном направлении уменьшается постепенно от центра агрегата к его периферии. В перпендикулярном к этому направлению скорость роста кристаллов постоянна. Агрегат расщепляется на две части, которые загибаются к его периферии (рис. 1 и 8, б).

4. Скорость роста кристаллов в одном направлении увеличивается постепенно от центра агрегата к его периферии. В перпендикулярном

к этому направлению скорость роста кристаллов постоянна. Поскольку напряжение направлено к центру агрегата, происходит либо пластическая, либо хрупкая деформация кристаллов в зависимости от их индивидуальных свойств.

5. Скорость роста кристаллов от центральной части агрегата постепенно уменьшается во всех направлениях. Агрегат расщепляется на  $n$  частей, которые изгибаются от центра к периферии, и образуется антодит (рис. 9).

6. Скорость роста кристаллов в одном направлении постепенно уменьшается от одного края агрегата к другому. В перпендикулярном к этому направлению скорость роста кристаллов постоянна. Если положение участка агрегата, растущего с максимальной скоростью, во времени изменяется незакономерно, то деформация агрегата происходит в различных плоскостях, и агрегат имеет неправильную форму. Если же положение этого участка во времени перемещается по окружности, то агрегат принимает форму геликоиды (винта), «шаг» которого тем больше, чем меньше скорость передвижения участка по окружности (см. рис. 3).

Пользуясь изложенными выше элементами деформации, можно понять механизм образования более сложных форм агрегатов нитевидных кристаллов.

Нитевидные кристаллы и их агрегаты, образующиеся на пористом субстрате, находятся в равновесии с окружающей средой только в момент своего возникновения. Уже выросший кристалл находится в других условиях, что приводит к его перекристаллизации и последующему уничтожению. При перекристаллизации нитевидные кристаллы теряют свою совершенную кристаллографическую ориентировку и на их рентгенограммах вместо точечных слоевых линий наблюдаются расплывчатые полосы или дебаевские кольца. Это явление разупорядочивания при перекристаллизации отмечает и Шмидт (Schmidt, 1914), который заметил, что чем больше толщина волокон гипса, тем значительнее отклонение их ориентировки от направления оси  $c$ . Пример замещения волокнистой соли крупным монокристаллом приводит Браунс в «Химической минералогии» (1904).

### Принцип симметрии Кюри и форма минеральных агрегатов

При рассмотрении морфологии агрегатов нитевидных кристаллов видно, что агрегаты одного и того же минерала (например, гипса) имеют самую разнообразную форму — конус, цилиндр, дугу, спираль, геликонду, антодит и т. д. (рис. 1—5 и 10). С другой стороны, различные минералы слагают одинаковые по форме агрегаты. Наиболее необычный вид агрегата нитевидных кристаллов — антодит. В такой форме встречаются галит (кубическая сингония) (рис. 11), эпсомит (ромбическая сингония) (рис. 12), гипс (моноклинная сингония) (рис. 10), самородное серебро (кубическая сингония) (рис. 13), лед (гексагональная сингония), селитра (тригональная сингония), мелантерит (моноклинная сингония) и др. Подобную форму имеют агрегаты нитевидных кристаллов серебра, полученного из паров при восстановлении  $AgCl$  (Brenner, 1956; рис. 14), а также олова, выросшего в твердой фазе из тонкого оловянного покрытия стали (Nabarro, Jackson, 1958).

Рост агрегата нитевидных кристаллов в форме антодита не определяется структурой слагающего его вещества, так как антодиты наблюдаются среди минералов почти всех сингоний.

Физико-химические условия, при которых происходит рост антодитов, также различны — водный раствор (гипс, галит, эпсомит), расплав (лед), газ (серебро; Brenner, 1956), твердая фаза (самородное серебро из Саксонии, вырастающее из аргентита). Очевидно, рост агрегата



Рис. 10. Гипс-антодит  
Увел. 3



Рис. 11. Галлит-антодит  
Увел. 4





Рис. 12. Эпсомит-антодит  
Увел. 4

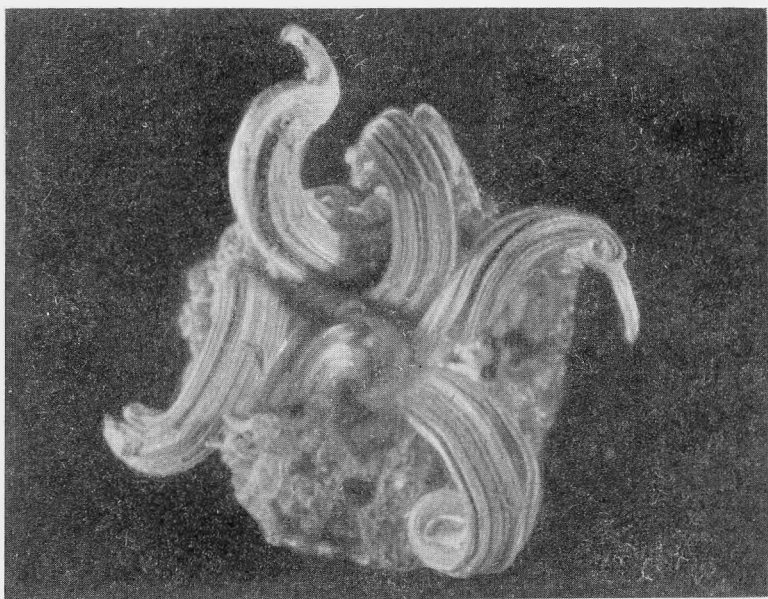


Рис. 13. Самородное серебро-антодит. (Саксония; Музей земледения МГУ),  
обр. 12115  
Увел. 4

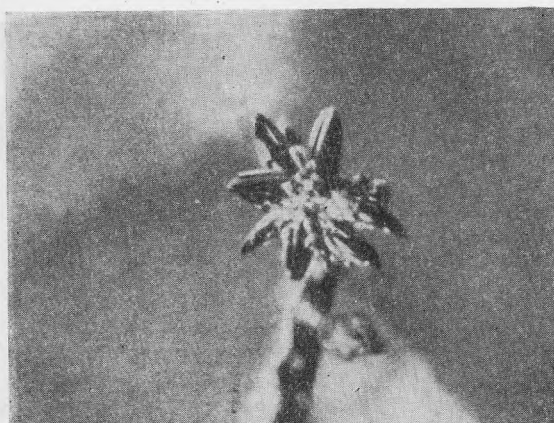


Рис. 14. Серебро-антодит. Кристаллизация из пара (Brenner, 1954)

в форме антодита не определяется и фазовым состоянием среды, в которой происходит его рост.

Конкретное изучение механизма образования антодитов при кристаллизации на пористом субстрате показывает, что расщепление и деформация агрегата вызваны неодинаковой скоростью роста нитевидных кристаллов в различных его частях, что является следствием различного пересыщения раствора у основания растущего агрегата. Таким образом, форма агрегата нитевидных кристаллов зависит исключительно от условий питания слагающих агрегат кристаллов. Эти условия определяются состоянием минералообразующей среды, которая характеризуется определенной симметрией.

Зависимость формы агрегатов от внешних условий на многочисленных примерах из морфологии живых организмов рассмотрена Г. Спенсером, который установил, что законы морфогенеза являются общими как для организма в целом, так и для составляющих его частей различных порядков. «Симметрия формы существует совместно с симметрией в распределении окружающих действий». Причину этого Спенсер видел в том, что «рост неизбежно стремится вызвать изменение в форме агрегата, изменяя итоги как внешних действующих сил, так и тех, которыми воздействуют друг на друга различные части агрегата» (Спенсер, 1870).

В наиболее общей форме значение симметрии среды для изучения происходящих в ней явлений сформулировано П. Кюри в известном принципе симметрии: «Когда определенные причины порождают известные следствия, элементы симметрии причин должны содержаться в порожденных следствиях». Если следствие имеет причиной взаимодействие ряда явлений, каждое из которых имеет свою собственную симметрию, то симметрия причины определяется правилом суперпозиции симметрий. «Когда несколько явлений разной природы накладываются друг на друга, образуя одну систему, диссимметрии их складываются. В результате остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для каждого явления, взятого отдельно» (Curie, 1894).

Реальный кристалл, образующийся вследствие взаимодействия идеального кристалла с минералообразующей средой, обладает только теми элементами симметрии, которые являются общими для идеального кристалла и среды (Шубников, 1935; Шафрановский, 1954). Поскольку на форму агрегатов минералов не влияет вещество, из которого они состоят, их форма определяется исключительно симметрией минералообразующей

среды. Если минеральный агрегат растет в однородной среде при равномерном поступлении вещества ко всей его поверхности (шаровая симметрия среды), то он принимает форму сферы. Такие условия минералообразования реализуются часто в природе, поэтому агрегаты сферической формы известны для многочисленных минералов, образованных при разнообразных процессах.

При росте агрегата минерала в однородной среде на ровной поверхности субстрата в результате одностороннего питания растущего агрегата образуется крустификационная корка с симметрией конуса, совпадающей с симметрией самой среды.

Одна и та же минералообразующая среда имеет различную симметрию в зависимости от того, какие ее свойства рассматриваются. Множество явлений — движение самой среды, концентрационные потоки, различные поля (магнитное, электрическое, тепловое, гравитационное) и другие, имеющие различную собственную симметрию, сосуществуют одновременно в данной среде. Из них на форму агрегата влияют только те, которые связаны с процессом его роста, и их суммарное действие, составляющее симметрию среды в отношении роста агрегата, определяется правилом суперпозиции симметрий.

Симметрия минералообразующей среды определяет лишь внешнюю форму минеральных агрегатов, вне зависимости от механизма ее возникновения и их структуры. Так, например, параллельно-шестоватые агрегаты первого и второго типов (по Д. П. Григорьеву), а также агрегаты нитевидных кристаллов при росте из однородной в отношении пересыщения среды на ровном субстрате имеют одинаковую симметрию  $L$  хотя их структура и способ образования резко отличны.

## Выводы

Нитевидное состояние минералов является формой их существования в природе и обусловлено особенностями их кристаллизации. Влияние структуры минерала на нитевидную форму сказывается в совпадении удлинения волокон с главными кристаллографическими направлениями.

Механизм роста нитевидных кристаллов описанных минералов представляет один из возможных способов образования «усов», обладающих особыми свойствами. Это дает основание предположить наличие таких же необычных свойств для природных нитевидных кристаллов.

Образование нитевидных кристаллов при кристаллизации на пористом субстрате вызывается односторонним питанием растущих кристаллов в порах. Возможность образования нитевидных кристаллов определяется положением поверхности пересыщенного раствора по отношению к поверхности пористой среды. Изменение положения этой поверхности является причиной захвата растущим агрегатом нитевидных кристаллов включений материала субстрата или замены волокнистого роста зернистым.

Параллельно-волоконистые агрегаты нитевидных кристаллов отличаются от двух известных типов шестоватых агрегатов (Григорьев, 1964) следующие особенности: отсутствие зоны геометрического отбора, так как кристалл соприкасается с питающим раствором вне зависимости от окружающих его кристаллов; одинаковая кристаллографическая ориентировка удлинения кристаллов; постоянная толщина кристаллов на всем их протяжении; отсутствие индукционных граней, так как кристаллы во время роста не касаются растущими поверхностями; необычный способ роста — с основания, при котором весь ранее выросший кристалл выталкивается вверх силой кристаллизационного давления; вероятно, особое физическое состояние вырастающих кристаллов, т. е. нитевидное.

Все разнообразие морфологии агрегатов нитевидных кристаллов обусловлено неодинаковой скоростью роста кристаллов в агрегате, вызванной неоднородным состоянием минералообразующей среды.

При одинаковой симметрии минералообразующей среды различные минералы, возникающие в результате разнообразных процессов, образуют одинаковые по внешней форме агрегаты. Поэтому форма агрегата минерала не может быть характерным признаком ни в отношении состава минерала, ни в отношении фазового состояния минералообразующей среды.

Автор выражает благодарность доц. В. П. Черевик, под руководством которой проводилось изучение описанных минералов при кафедре минералогии Московского государственного университета.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бакли Г. Рост кристаллов. ИЛ, 1954.
- Бережкова Г. В., Рожанский В. И. К вопросу о механизмах роста ионных нитевидных кристаллов из растворов. — Кристаллография, 1963, 8, вып. 3.
- Браунс Р. Химическая минералогия. СПб., 1904.
- Барма А. Рост кристаллов и дислокации. ИЛ, 1958.
- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд-во Львовск. ун-та, 1961.
- Капитонов М. Д. Генетическая систематика минеральных агрегатов и микрогеологических тел. — Жизнь Земли, 1961, № 1. Изд. МГУ.
- Надгорный Э. М., Осипьян Ю. А., Перкас М. Д., Розенберг В. М. Нитевидные кристаллы с прочностью, близкой к теоретической. — Усп. физ. наук, 1959, 67, вып. 4.
- Надгорный Э. М. Свойства нитевидных кристаллов. — Усп. физ. наук, 1962, 77, вып. 2.
- Спенсер Г. Основания биологии, т. II. СПб., 1870.
- Ханмов-Мальков В. Я. Рост кристаллов в пористых средах. — Кристаллография, 1958, 3, вып. 4.
- Харди Г. Нитевидный рост металлов. — Усп. физ. металлов, 1960, № 3.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
- Шафрановский И. И. Внешняя симметрия реальных кристаллов и симметрия питающей среды. — Записки Всес. мин. об-ва, 1954, ч. 83, вып. 3.
- Шафрановский И. И. Лекции по кристалломорфологии минералов. Изд-во Львовск. ун-та, 1960.
- Шербан Михай, Фиман Иосив, Коман Дан. Пещеры Румынии. Бухарест, Изд-во «Меридианы», 1961.
- Шубников А. В. Как растут кристаллы. Изд-во АН СССР, 1935.
- Шубников А. В. О работах Пьера Кюри в области симметрии. — Усп. физ. наук, 1956, 59, вып. 4.
- Шубников А. В., Леммлейн Г. Г. Об ортотропизме роста кристаллов. — Докл. АН СССР, 1927, № 4.
- Amelinckx S. Dislocation in alkali halide whiskers. — In: Growth and perfection of crystals. N. Y. — London, 1958.
- Amelinckx S. The growth of alkali halide whiskers from solution. — Physica, 1958, 24, N 5.
- Brenner S. The growth of whiskers by the reduction of metal salts. — Acta metallurgica, 1956, 4.
- Charsley P., Rush P. The growth of inorganic salt whiskers from solution. — Philos. Mag., 1958, 29, N 11.
- Curie P. Sur la symetrie dans les phenomenes physiques, symetrie d'un champ electrique et d'un champ magnetique (1894). Oeuvres de P. Curie. Paris, 1908.
- Huff L. Artificial helictiter and gypsum flowers. — J. Geol., 1940, 48, N 4.
- Nabarro F., Jackson P. Growth of crystal whiskers. — In: Growth and perfection of crystals. N. Y. — London, 1958.
- Schmidt R. Über die Beschaffenheit und Entstehung parallelfaseriger Aggregate von Stein-Salz und von Gips. — In: Kali, verwandte Salze und Erdöl, 1914, 8.
- Taber S. The origin of veins of the asbestos from minerals. — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1946, 2, N 12.
- Webb W. Dislocation structure of whiskers. — In: Growth and perfection of crystals. N. Y.—London, 1958.