

Э.М. Спиридонов

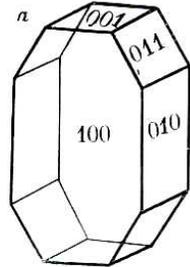
Генетическая минералогия.

Онтогения. Индивиды

Рост кристаллов

002. Зарождение кристаллов

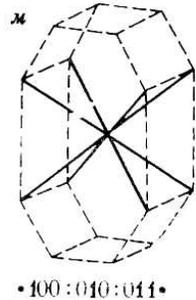
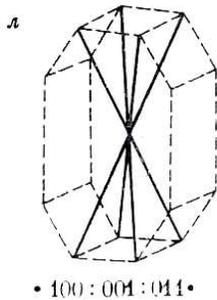
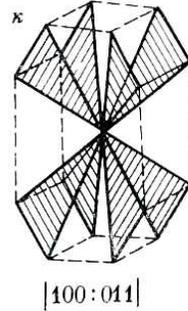
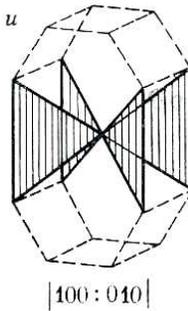
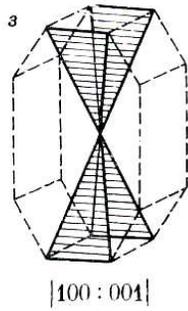
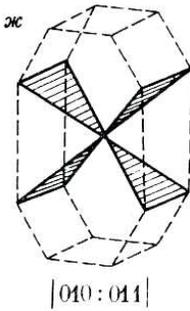
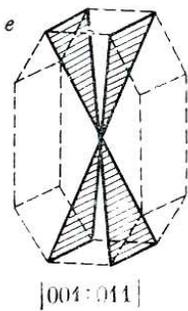
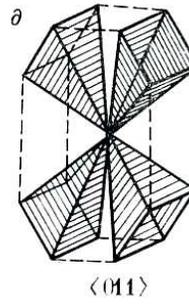
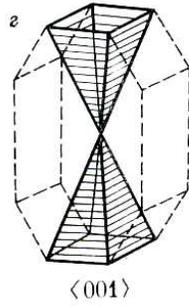
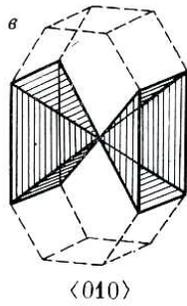
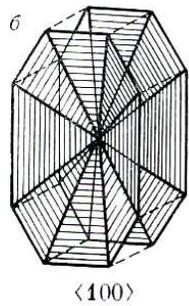
Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение



Элементы строения кристаллов

Кристаллы образуют пирамиды роста граней, плоскости роста рёбер, линии роста вершин. Часто кристаллы растут из микроскопического размера зародышей, так называемых критических зародышей, обладающих той же кристаллической структурой, что и макрокристаллы.

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



Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Основы теории зарождения и роста кристаллов

Классификация физико-химических систем

А. По степени обособленности от окружающей среды различают: **изолированные, закрытые и открытые системы**. Изолированные, т.е. без обмена теплом и веществом с окружающей средой, в природе не встречаются. Закрытые системы - те, в которых идет обмен теплом с окружающей средой, но не идет обмен веществом (примеры - многие регионально-метаморфические образования, пегматиты на магматической стадии их формирования). Наиболее распространены открытые системы, обменивающиеся с окружающей средой и теплом и веществом. В условиях открытых или частично открытых систем происходит формирование гидротермалитов, кор выветривания, иных метасоматитов.

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

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

кристаллическим состояниями (через коллоиды и жидкие кристаллы).

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

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

Обратим внимание на то, что классическая термодинамика - это термодинамика равновесий и неравновесий, но без обсуждения скоростей и путей процессов перехода в равновесное состояние. Термодинамика

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

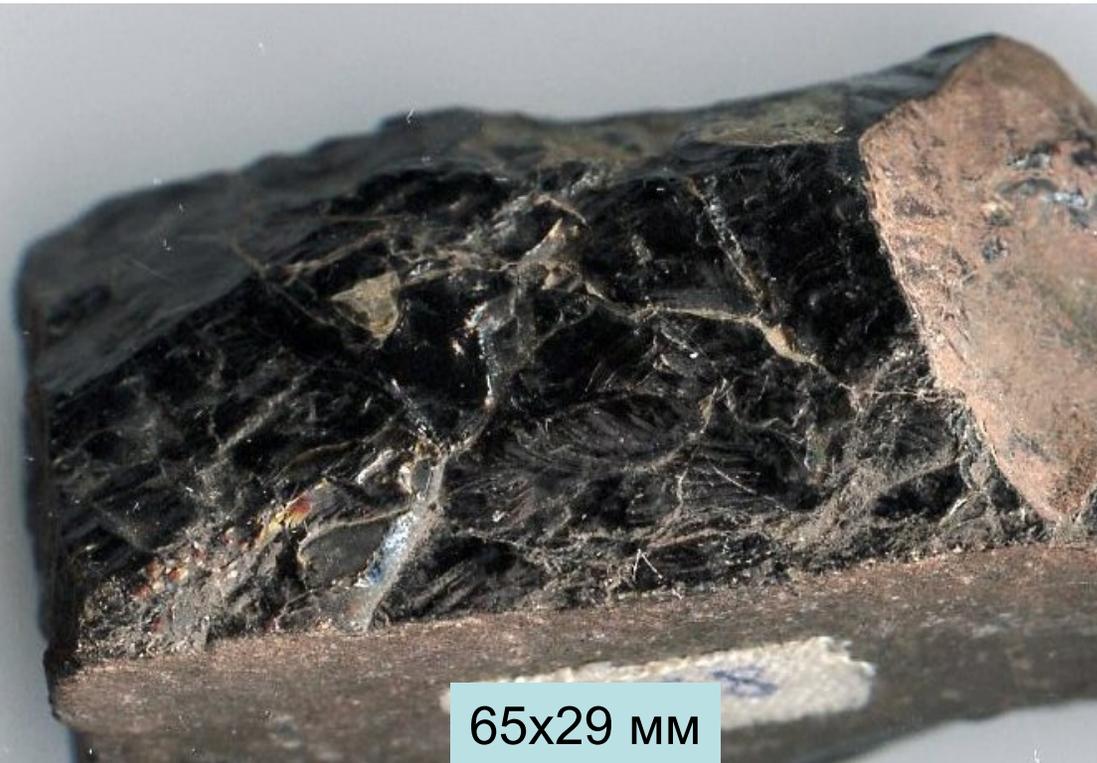
рассматривает движущую силу переходов и их направление, но не дает сведений о том, пойдет ли вообще этот процесс, как и с какой скоростью. Это серьезное ограничение возможностей термодинамики часто не учитывается.

Среди **неравновесных** систем выделяются три разновидности: **метастабильные, лабильные и "замороженные"**. **Метастабильные** - те неравновесные системы, в которых не удастся уловить никаких изменений при сохранении внешних условий и при отсутствии зародышей, равновесных для данных условий фаз. Метастабильное состояние реализуется в некоторой зоне, вытянутой вдоль линии равновесия. При дальнейшем уходе от равновесия система обычно переходит в лабильное абсолютно неустойчивое состояние, при котором происходит быстрый переход системы к равновесию. Однако, при большой скорости ухода от равновесия удастся пройти не только метастабильную, но и лабильную область и привести систему в "замороженное" состояние - разновидность стабильной системы. В таких системах, несмотря на большое отклонение от равновесия и даже при наличии в них равновесных фаз, в которые должны перейти неравновесные, процессы изменения практически не идут или идут чрезвычайно медленно. В замороженном состоянии находятся многие минералы (алмаз, пироп, санидин, авгит, керсутит...),

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

возникшие в глубинных и сверхглубинных условиях и почти мгновенно выброшенные - транспортированные вспененными расплавами кимберлитов, лампроитов, щелочных базальтов на поверхность, где эти глубинные минералы неопределенно долго сохраняются. Известны алмазы с возрастом 3,8 млрд. лет и микроалмазы в метеоритном веществе досолнечного возраста. Взгляните на авгиты из глубинных геосфер - это стеклоподобные, "вароподобные" образования, без спайности.

Диатрема щелочных базальтов Шаварым-Царан, Монголия



65x29 мм



23x22 мм

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

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

Агрегатное фазовое состояние	Однокомпонентные системы	Многокомпонентные системы - растворы
Газообразное	пары чистых веществ	Вулканические газы, атмосфера, горючие газы
Жидкое	расплавы чистых веществ, вода, ртуть	грунтовые воды, рассолы озер, гидротермальные растворы
Твёрдое	минералы постоянного состава	минералы переменного состава (твёрдые растворы)

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Е. По характеру поведения во времени основных параметров кристаллизации : T , P , состава и степени пересыщения - выделяются **стационарные и нестационарные состояния системы**. При стационарном состоянии все перечисленные параметры - на постоянном уровне, соответственно состав и форма кристаллов \sim постоянны. Понятно, что такое постоянство может реализовываться обычно лишь на каких-то отрезках времени. О стационарности – не стационарности системы можно судить по характеру распределения примесей в кристаллах по направлению нарастания (по зонам роста), поскольку изменение любого параметра сказывается на вхождении примесей в кристалл. Яркий пример стационарного состояния – средняя - верхняя мантия под кратонами, где образуются идеально гомогенные незональные кристаллы граната, клинопироксена, амфибола.

В земной коре и в верхах мантии преобладают существенно нестационарные процессы.

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Типы физико-химических превращений

Кристаллизация может происходить из сред любого агрегатного состояния из одно- и многокомпонентных систем. Кристаллизация - частный случай физико-химических превращений. Рассмотрение частных случаев всегда лучше проводить на широком фоне. Поэтому рассмотрим общую схему превращений вещества, происходящих при изменении температуры, давления и при смешении двух веществ.

		Последующие состояния					
		Газообразное		Жидкое		Кристаллическое	
		А	Б	В	Г	Д	Е
Газ	А	1	2	3	4	5	6
	Б	7	8	9	10	11	12
Жидкость	В	13	14	15	16	17	18
	Г	19	20	21	22	23	24
Кристалл	Д	25	26	27	28	29	30
	Е	31	32		33	34	35

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

А - газ чистый (стехиометрический состав). Б - смесь газов (нестехиометрический состав). В - расплав (стехиометрический состав). Г - раствор (нестехиометрический состав). Д - кристаллическое вещество чистое (стехиометрический состав). Е - твёрдый раствор (нестехиометрический состав).

1 - диссоциация - ассоциация молекул в газе. 2 - смешение двух и более газов. 3 - конденсация из чистого газа. 4 - растворение газа в жидкости. 5 - сублимация. 6 - растворение газа в кристалле. 7 - разделение смеси газов. 8 - смешение газа с газовым раствором, химические реакции в газе при изменении T , P . 9 - конденсация. 10 - растворение смеси газов в жидкости (поликонденсация). 11 - сублимация. 12 - сублимация (полисублимация). 13 - испарение. 14 - испарение из расплава в газ. 15 - полиморфные превращения в расплавах и жидких кристаллах. 16 - смешение двух расплавов, растворение газа или кристалла в жидкости. 17 - кристаллизация. 18 - диффузное внедрение компонентов жидкости в кристалл. 19 - испарение. 20 - испарение. 21 - ликвация. 22 - полиморфные превращения в растворах, смешение жидких растворов, смешение (растворение) газ + жидкость, кристалл + раствор. 23 - кристаллизация. 24 - кристаллизация. 25 - возгонка. 26 - возгонка. 27 - плавление. 28 - растворение и "взаимное плавление". 29 - полиморфные превращения в кристаллах, химические твердофазные реакции. 30 - гомогенизация срастаний кристаллов стехиометрических соединений (химические твердофазные реакции). 31 - дегазация твёрдых растворов. 32 - дегазация. Возгонка. 33 - ожижение твёрдого раствора. 34 - распад твёрдого раствора. 35 -

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Замечания : среди рассмотренных отсутствует стеклообразное (аморфное) состояние, появились бы термины - "дегазация из стекол", "вспенивание", обычные для лав..

Примеры в клетках: 1. кислород → озон, 5. Hg газ - кристалл, 11. образование минералов в вулканических возгонах: NH_3 (газ) + HCl (газ) → NH_4Cl нашатырь, 21. ликвация базитового расплава на силикатный + сульфидный расплавы, 30. гомогенизация пертитового K-Na полевого шпата.

Среды кристаллизации

Среда кристаллизации - то, из чего и за счёт чего формируется кристалл. Средами кристаллизации могут быть газообразные, жидкие, аморфные и кристаллические вещества. В кристаллических структурах частицы соприкасаются и расположены по законам пространственной решётки, т.е. наблюдается и ближний, и дальний порядок в их расположении. В жидкостях наблюдается ближний порядок расположения частиц, но отсутствует дальний порядок; иначе говоря, жидкости являются частично структурированными системами. Структурная упорядоченность особо характерна для жидкостей с молекулами, имеющими направленный характер связей - H_2O , SiO_2 ...

В природе кристаллизация нередко идет из паровой фазы, т.е. из микрокапельно-жидкого состояния. В этом случае объёмная жидкость

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Среды кристаллизации

отсутствует, на поверхности кристалла находится тонкая плёнка жидкости. Вообще перенос вещества в паро-газовом состоянии идет не только для хорошо летучих, но и для их смесей с плохо летучими для данной температуры веществами. Так, по запаху можно отличить горячую чистую воду от солевого раствора. Это прямо свидетельствует, что при испарении солёной воды, когда давление паров солей совершенно ничтожно, из жидкости уходит не чистая H_2O , а её ассоциаты с солью.

Жидкие среды - наиболее распространенные в природе, в частности, водные растворы. Рассмотрим некоторые особенности воды. По многим физическим и химическим свойствам вода - уникальное вещество среди массы иных жидкостей. Вода обладает аномально высокой теплоёмкостью, максимальной скрытой теплотой парообразования и плавления, что вместе обеспечивает терморегуляцию климата Земли. Вода имеет большое поверхностное натяжение, очень большую диэлектрическую постоянную. Её молекулы образуют относительно прочные водородные связи. Это обуславливает исключительную способность воды к растворению других веществ и высокую способность к смачиванию. По трещинам и капиллярам в горных породах вода поднимается на $n10$ м. В молекуле воды ядра H^+ полностью

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Среды кристаллизации

погружены в электронное облако атома O^{2-} («детёныши кенгуру в сумке у мамы»). Так возникает дипольный момент, который по величине в 7 раз больше, чем у CO_2 , в 2 раза больше, чем у H_2S . Угол связей Н-О-Н в паре 104° , в жидкости 110° , во льду 120° . Вода образует различные ассоциаты с водородным типом связи $(H_2O)_{2-6}$. Энергия водородных связей 6-12 ккал/моль значительно меньше энергии ковалентных связей > 50 ккал/моль и сильнее вандерваальсовской ~ 1 ккал/м. Направленный характер водородной связи придает ей сходство с ковалентным типом связи. Кристаллы с водородным характером связи часто имеют рыхлые структуры. Таков лёд. Кристаллы льда гексагональной структуры с пустотами большими, чем молекулы воды. При таянии льда молекулы воды как бы проваливаются в эти пустоты, - вот почему плотность воды больше плотности льда. Слабое постоянное магнитное поле влияет на свойства воды. Сложные колебания скоростей ряда химических реакций в водных растворах связаны с изменениями солнечной активности и объясняют отчасти связи событий на Солнце и в биосфере Земли.

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Среды кристаллизации

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

0-4° - тип льда - тридимита

4° - тип льда - тридимита + тип кварца

40° - смесь ассоциатов (типа льда - тридимита и типа кварца)

85° - ассоциаты типа кварца + тетрамеры воды

165° - смесь ассоциатов типа кварца = тетрамеры + тримеры воды

225° - смесь тетрамеры воды = тримеры + димеры воды

270° - смесь тримеры воды = смесь димеры + мономеры воды

340° - смесь димеры воды = мономеры воды

400° - мономеры воды.

В связи с перестройкой структуры воды сильно изменяются все свойства водных растворов, следствием чего является существенное изменение растворимости некоторых веществ. Это приводит к выпадению из раствора больших порций кристаллического вещества именно при температуре примерно равной температуре особых точек воды. Для кварца и пирита это показал А.М. Масалович.

Растворы: однофазные многокомпонентные системы, состоящие из статистически равномерно распределённых в объёме молекул двух или более видов. Природные растворы имеют высокую

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Среды кристаллизации

химическую сложность - это фундаментальный факт, что заставляет с осторожностью относиться к результатам сопоставления природных и более простых искусственных систем. Растворы - это частично структурированные системы, в которых в большей или меньшей степени сохраняется структура чистого жидкого растворителя.

Процесс растворения - химический, сводится к внедрению в структуру растворителя чужих ионов. Растворение всегда сопровождается тепловыми, объёмными, электролитическими и иными явлениями. При этом возникают сольватные (в частности гидратные) комплексы типа $K-(M)_n$ или $A-(M)_n$, K - катион, A - анион, M - молекулы растворителя. Ионы в растворе обычно находятся в "шубе" молекул растворителя. Раствор вблизи от ионов приобретает определенную структуру - возникает так наз. ближняя сольватация. На расстоянии 3-5 нм от центра иона в растворе наблюдается ближний порядок, наподобие структур кристаллических тел. Это установлено по увеличению плотности раствора и иными методами. С ростом концентрации катионов в растворе растёт упорядоченность его структуры и одновременно растёт его микрогетерогенность; в таких случаях раствор приобретает сиботаксическое строение. Заметим, что структура растворов с участием одного химического соединения -

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Среды кристаллизации

например, соли, имеющей несколько полиморфных модификаций, - различна; это доказано различиями спектров поглощения этих растворов, различными скоростями зарождения и роста в них кристаллов.

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

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Среды кристаллизации

Природные растворы по составу сложные. При повышенных температуре и давлении и в постоянно существующих контактах раствора с горными породами, через которые они мигрируют, состав растворов постоянно эволюционирует. Они откладывают одни минералы и растворяют другие. Состав растворов в той или иной степени уравнивается с составом каждой последующей из пород, через которые они протекают. Картина усложняется изменением во времени температуры в каждой точке пространства миграции. Кроме того, зафиксирована дифференциальная подвижность компонентов в растворах: главным образом из-за фильтрационного эффекта (ситовой эффект) - гидратированные ионы 5-, 4- и 3-х валентных металлов более крупные и потому имеют минимальные скорости диффузии, менее крупные гидратированные ионы двухвалентных щелочноземельных металлов более подвижны, а самые малые по размерам гидратированные ионы одновалентных щелочных металлов наиболее подвижны. Интересно, что из щелочных наименее подвижны гидратированные ионы Li (самые крупные), наиболее подвижны – ионы Rb. В дифференциальной подвижности компонентов в растворах определённую роль играют и электрокинетические явления, т.е. образование на стенках пор двойного электрического слоя, обуславливающего задержку ионов одного заряда и более быструю

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Среды кристаллизации

фильтрацию ионов другого заряда. Оказалось, что все силикатные и алюмосиликатные породы имеют отрицательно заряженную поверхность, поэтому при просачивании растворов через них происходит более быстрая миграция кислотных компонентов - формируется известная "опережающая волна кислотных компонентов" академика Д.С. Коржинского.

Всё это в целом и определяет изменчивость форм, состава и дефектности кристаллов минералов.

Движущая сила кристаллизации

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

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Движущая сила кристаллизации

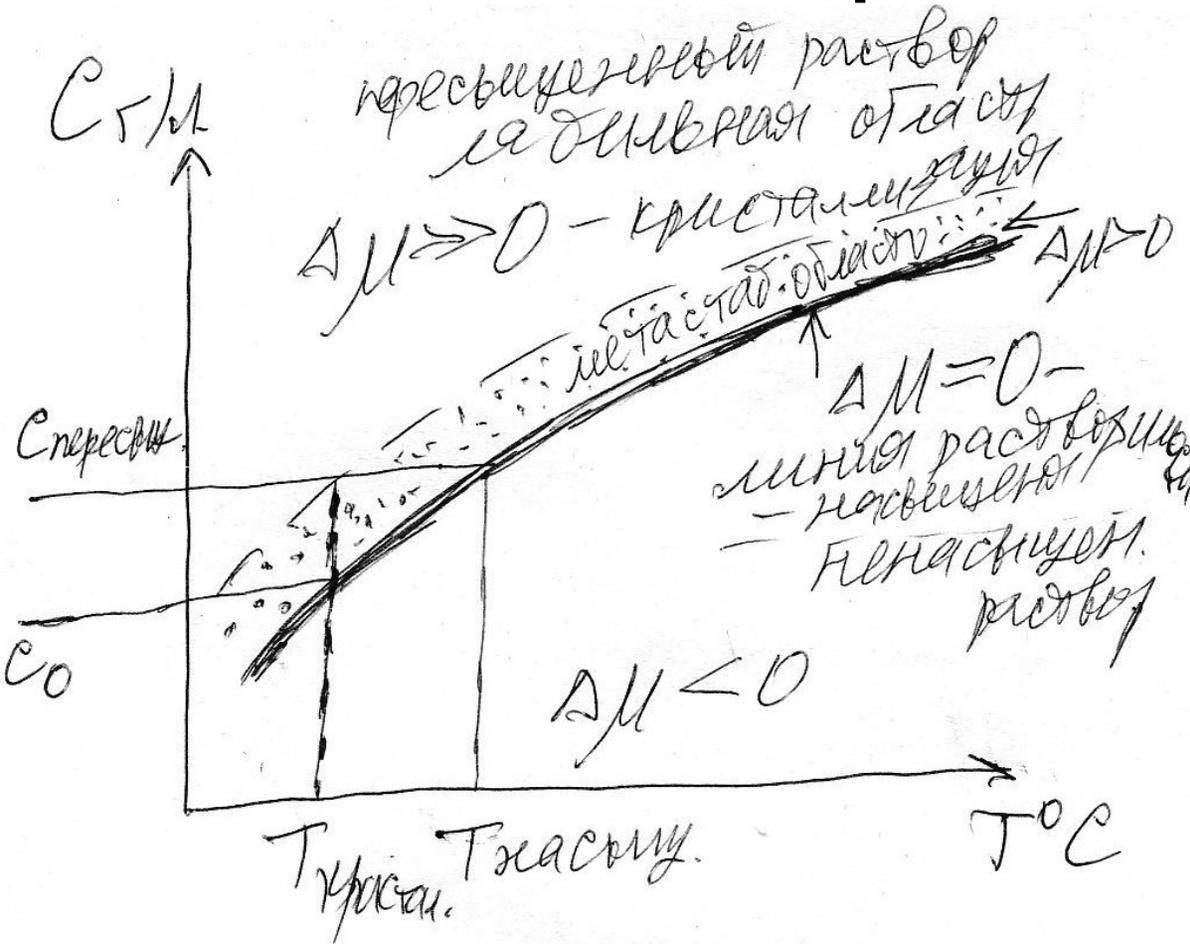
Движущая сила процессов кристаллизации - степень неравновесности системы. Для закрытых однокомпонентных систем достаточно двух параметров равновесия - температуры и давления. Для открытых поликомпонентных систем необходим ещё учёт изменений соотношения компонентов - химических потенциалов компонентов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

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

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

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Движущая сила кристаллизации



$$\Delta T = T_{насыщ.} - T_{крис.}$$

$$\Delta C = C_{пересыщ.} - C_0$$

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Движущая сила кристаллизации

Рисунок

Идём от точки А. Температура понижается пока не достигнет T_n (насыщения). При T_n в точке В раствор теряет способность растворять данное вещество. При дальнейшем охлаждении переходим в область пересыщения. Степень пересыщения определяется разностью концентраций $c_n - c_o$, либо их соотношением c_n/c_o . Иногда достаточно оценить разность между T_n и $T_{кр}$ - степень переохлаждения.

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

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

Фактор уменьшения температуры, с чем связано уменьшение растворимости, является ведущим при кристаллизации магматических пород, гидротермальных жил, соляных отложений, т.к. растворимость в

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Движущая сила кристаллизации

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

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

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Движущая сила кристаллизации

Изменение давления, с чем связано изменение растворимости, может приводить к кристаллизации, но этот фактор сопряжен с температурой. Снижение давления приводит и к адиабатическому снижению температуры. При любых сбросах давления и снижения температуры в данной порции раствора его объём обычно не переходит целиком в твёрдое состояние. Снижение давления, часто резкое, приводит лишь к выпадению массы мелких кристаллов минералов во время выброса на поверхность струй пара и раствора гейзерами, сольфатарами и фумаролами.

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

Кристаллизация при химических реакциях в природе идёт очень часто между хорошо растворимыми и/или трудно растворимыми соединениями с

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Движущая сила кристаллизации

образованием ещё более трудно растворимых: CaCO_3 (кальцит) + (CuSO_4) р-р + $4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (гипс) + $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_4$ (малахит) + CO_2 .

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

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

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

Полиморфные структурные изменения минералов (изохимические) под действием температуры и давления довольно обычны. Образуются параморфозы. Иногда изменения температуры и давления ведут к не

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Движущая сила кристаллизации

изохимическим превращениям в минералах – их диссоциации, дегидратации, распаду твёрдых растворов и ряду иных процессов.

При участии ЭДС происходят окислительно-восстановительные реакции, например, между сульфидами в корах выветривания. Видимо, серьёзную, но пока не ясную роль в минералообразовании, накоплении вещества в определённых участках играют земные электрические токи, иногда мощные. В эндогенных условиях под действием электрического (электродного) потенциала происходит осаждение золота из гидротерм на одном из сульфидов, контактирующих с другими (гальванопары: пирит - халькопирит, пирит - галенит...).

Реальные процессы, приводящие к образованию кристаллов, обычно связаны не с каким-либо одним механизмом возникновения движущей силы кристаллизации. Например, при фумарольном выбросе кристаллизация идет за счёт: сброса давления, благодаря испарению растворителя, благодаря изменению состава растворителя при растворении воздуха, с участием химических реакций раствора с веществами, выщелоченными из стенок подводящих каналов, иных механизмов.

Отметим, что наличие движущей силы кристаллизации само по

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Движущая сила кристаллизации

себе не обеспечивает начала кристаллизации. Физико-химическая система может неопределенно долго находиться в метастабильном замороженном состоянии, если в ней отсутствуют зародыши стабильной фазы.

Пофилософствуем. Отношение к проблеме движущих сил (причин) возникновения объектов науки, довольно чётко характеризует тот уровень развития, на котором находится данная отрасль знания. Научившись определять и классифицировать, легко ответить на вопрос - что? Труднее находить упорядоченность в пространстве и во времени и отвечать на вопрос - как? Самое трудное - уметь разобраться во внутренних, скрытых силах, источниках всего видимого и отвечать на вопрос - почему? В работе геолога обычно 90% времени занимают два первых вида научной деятельности, выяснению причин исследуемых процессов посвящена лишь малая доля работ. Для выявления способов возникновения в природе движущих сил кристаллизации рецептов нет. Если процесс не идёт в настоящее время и движущие силы не очевидны, выяснение этого вопроса нередко происходит на поздних стадиях исследования объекта или после осмысления изученного материала. При решении данного вопроса, как и во многих иных случаях, можно применить метод "множественных рабочих гипотез", предложенный в начале XX века известным американским геологом Чемберленом. Формулируется максимально возможное число гипотез о способах прохождения процесса. Каждая из гипотез обсуждается, выявляются все возможные следствия из каждой гипотезы, перечисляются условия, необходимые для прохождения данного гипотетического процесса. Эти следствия сопоставляются с фактическим материалом. При этом нередко возникает потребность в проведении дополнительных целенаправленных исследований (минералов, слагаемых ими тел и их окружения). Если

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

хотя бы одно из следствий некоей гипотезы противоречит фактическому материалу, данная гипотеза отвергается или видоизменяется. В пределе число гипотез сокращается до одной, которая принимается, но не потому, что она доказана, а потому, что пока нет оснований для ее опровержения. Если остались не отвергнутыми две или более гипотезы, то изыскиваются новые следствия из них, которые позволят их проверить. В конце концов, могут быть отвергнуты все предложенные гипотезы, тогда необходим поиск новых.

Главный выигрыш от такой тактики исследований в том, что она ориентирует на получение сведений для решения конкретных вопросов, активизирует поиск причинно-следственных связей: от главенства мнений к главенству знаний, а не просто ведет к увеличению объёма информации о данной проблеме.

Зарождение кристаллов минералов

Термин "зарождение" в минералогической литературе имеет два смысла.

Первый - это процесс.

Второй - это результат, т.е. совокупность кристаллов, зародившихся примерно одновременно.

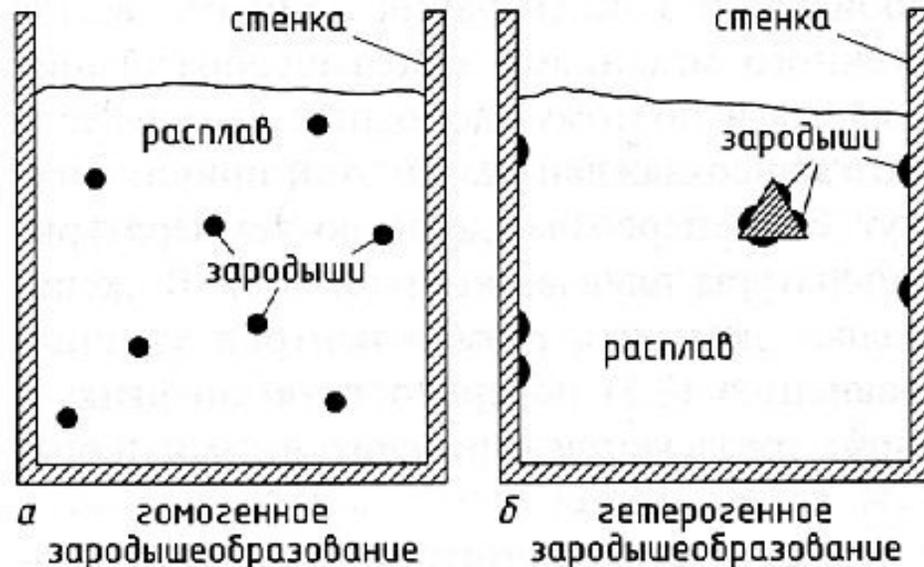


Рис. 8.8. Схема а) гомогенного и б) гетерогенного зарождениеобразования в расплаве

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Особенности процессов зарождения

Тщательно очищенный и не слишком пересыщенный газовый или жидкий раствор могут храниться неопределённо долго и не порождают центров кристаллизации. Если же в этой системе находится зародыш достаточного размера, он будет увеличиваться - расти. Размер кристалла - на грани между ещё не способного к росту и уже способным,- называется критическим. Сам такой кристаллик - **критический зародыш ("hidden phase")** (для многих веществ это ~ 1000 молекул). Размер критического зародыша зависит от пересыщения (снижается с ростом пересыщения) и от температуры (увеличивается с её ростом). Обычно размер критического зародыша для кальцита составляет ~ 20 элементарных ячеек (эя), для флюорита ~ 45 эя, для кварца ~ 65 эя. Структура докритического зародыша реально не известна, она может быть промежуточной между структурой того же вещества в жидком и в кристаллическом состоянии.

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

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

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

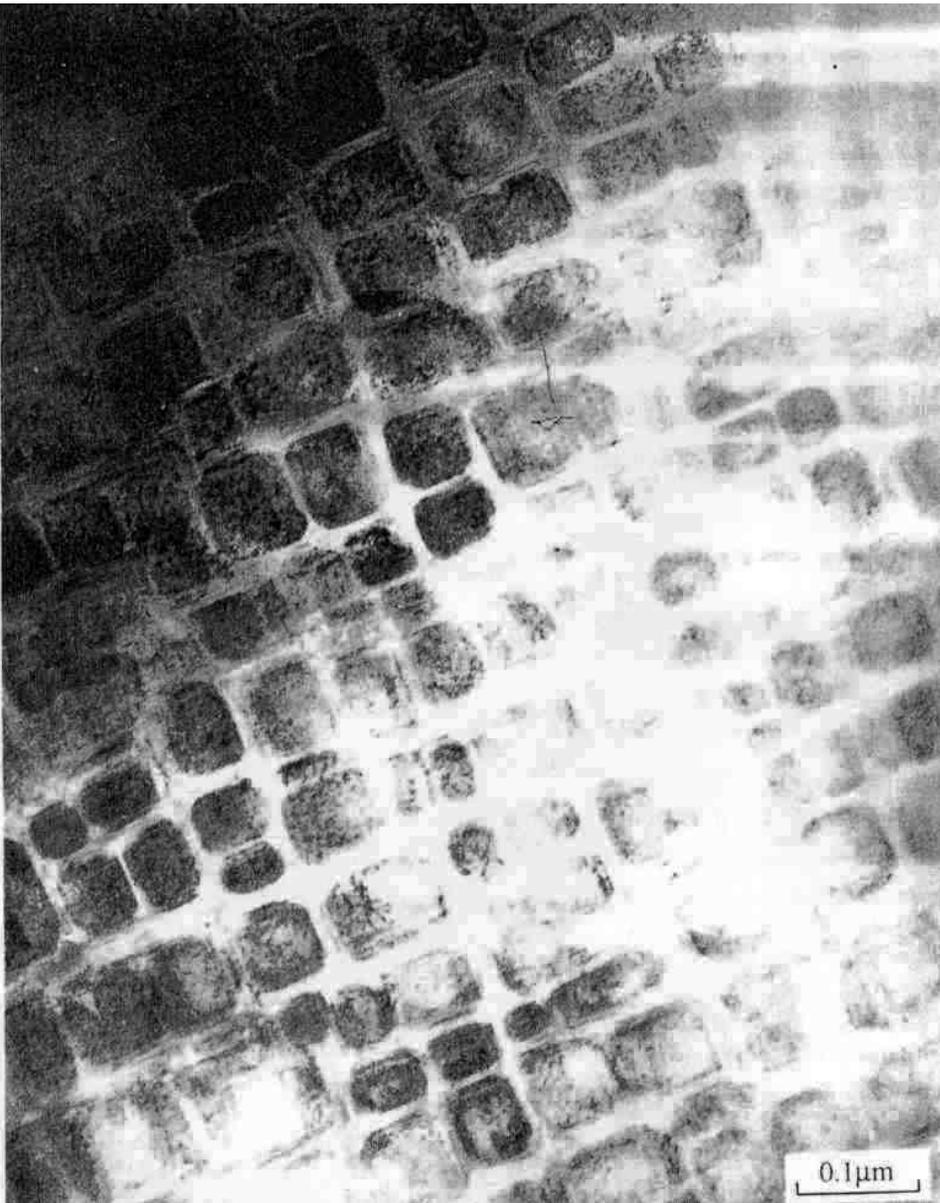
Поверхностная энергия границ, разделяющая две фазы, например, граней кварца с водой и раствором $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ различны, как различны поверхностные энергии граней призмы и ромбоэдра кварца в любой гомогенной жидкости.

Близки к этому представления о смачиваемости и несмачиваемости поверхностей.

Поверхностная энергия понижается тем интенсивнее, чем больше энергия взаимодействия частиц различных фаз.

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Гомогенное зарождение



До сих пор обсуждался специфический и мало распространенный в природе процесс гомогенного зародышеобразования, т.е. в гомогенной без поверхностей раздела среде.

Пожалуй, один из ярких примеров гомогенного зарождения – распад титаномагнетита на ульвошпинель + магнетит.

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Гетерогенное зарождение

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

Некоторые эмпирические закономерности: 1. зарождение на поверхности заряженных частиц энергетически выгоднее, чем на нейтральных. Поэтому зарождение, в том числе осаждение рудного вещества, активно происходит на свежих сколах кристаллов – там, где возникают не скомпенсированные заряды. Соответственно, нарастание вещества на собственные или родственные кристаллы наиболее интенсивно идёт на его вершину, далее на ребра, наименее интенсивно на грани кристалла; 2. кристаллизация вещества идет при меньших пересыщениях на частицах, структура которых ближе к этому веществу; 3. перегрев жидкости перед переохлаждением расширяет

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Гетерогенное зарождение

метастабильную область. Жидкости, особенно хорошо структурированные (водные, высококремнезёмистые...) обладают выраженной "памятью" на воздействия: магнитные, тепловые... Очевидно, что перегрев ведет к разрушению структуры раствора (расплава); 4. при росте кристаллов зародыши возникают при самопроизвольном растрескивании кристаллов. Для зарождения новых кристаллов бывает достаточно лёгкого прикосновения к поверхности растущего индивида.

Зарождение на чужой подложке



Галит, выросший на ветку.
Озеро Саки, Крым, Украина



Кубы галита до 20 мм на кристаллах
гипса. Иновроцлав, Польша

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Гетерогенное зарождение на чужой подложке



Плоский кристалл льда, выросший из водяного пара на травинках

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Гетерогенное зарождение на чужой подложке



Гипс на корке сферолитов
хризоколлы. 30 мм.
Copper Mountain

Гипс на корке халькантиста на гётите. Tyrone mine, New Mexico, США

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Процессы зарождения кристаллов минералов

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

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

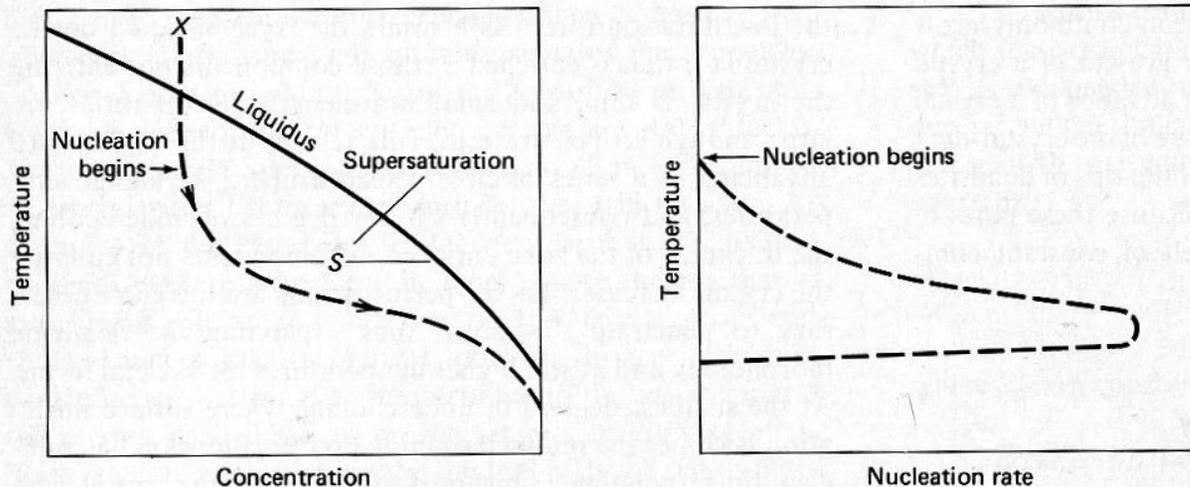
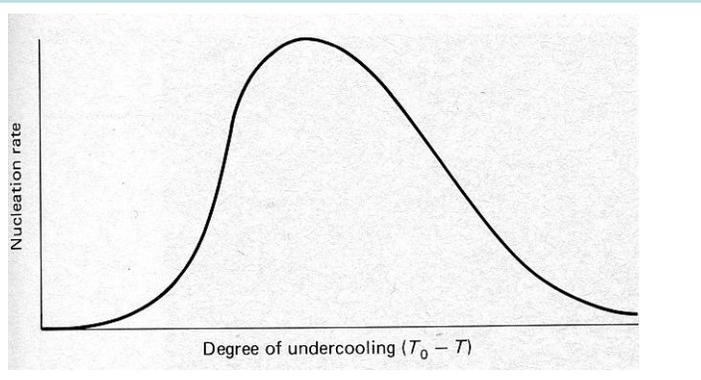


FIGURE 12-9 Temperature–composition diagram showing the path followed by a magma of initial composition *X* that cools below the liquidus of a mineral and becomes progressively more supersaturated (*s*) until nucleation occurs. Also shown is the rate of nucleation as a function of undercooling.

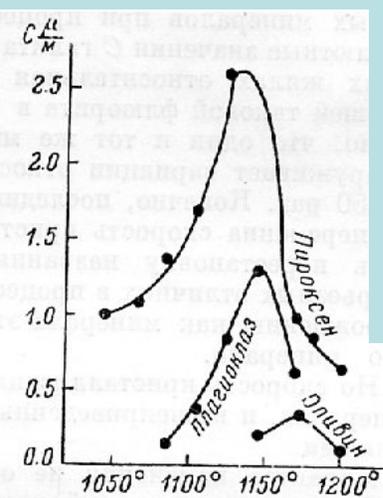
Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

1А. При кристаллизации расплавов



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

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



Экспериментальные скорости роста из расплавов

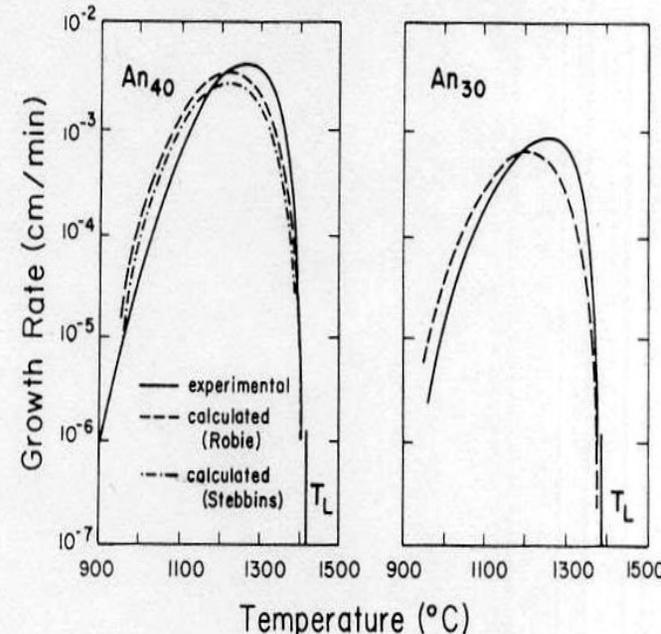
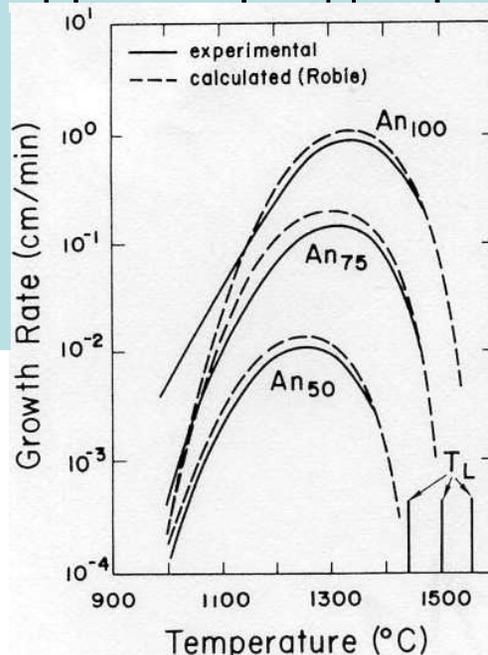


Рис. 9. Температурная зависимость линейной скорости кристаллизации пироксена, плагиоклаза и оливина в расплаве базальта. Камчатка.

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

1А. При кристаллизации расплавов

Форма кристаллов оливина, полученных при кристаллизации расплава базальтового состава при различных условиях

Изменение формы и состава оливина в зависимости от температуры закалки расплава оливинового габбро-норита

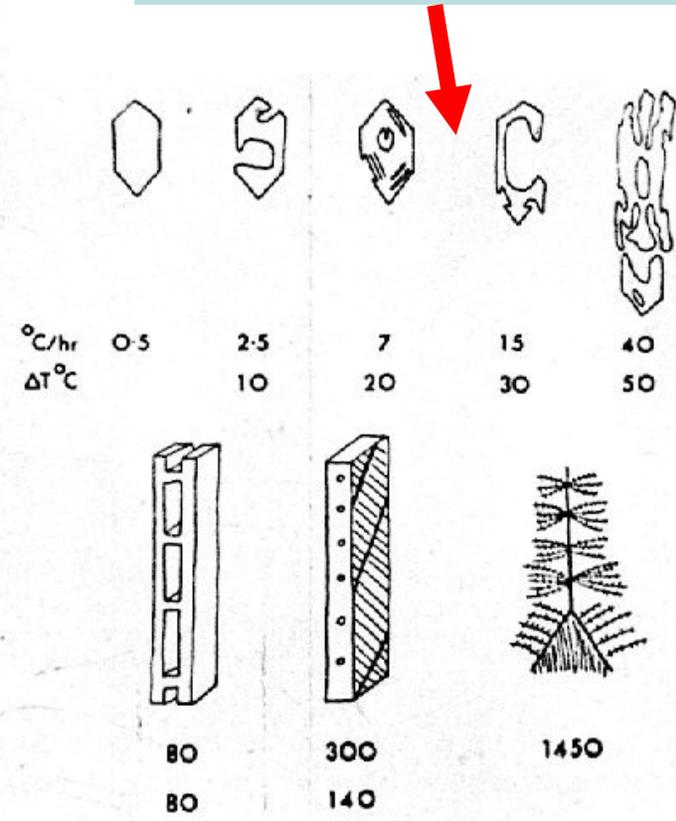
Температура, °C	Фазовый состав агрегата	Состав оливина		Форма выделения оливина
		2V	Содержание Fe ₂ SiO ₄ , %	
1250	Ст	—	—	Сплошные изометричные кристаллы
1225	Ол+Ст	+87	8	
1200	Ол+Ст	±90	12	
1170	Ол+Мп+Ст	—	—	Слабо удлинённые кристаллы, иногда с небольшими полостями
1150	Ол+Мп+Ст	-88	19	Толстостенные короткопризматические футлярообразные кристаллы
1130	Ол+Мп+Ст	—	—	
1100	Ол+Мп+Ст	-84	31	Тонкостенные, часто незамкнутые футлярообразные кристаллы длиннопризматического облика
1050	Ол+Мп+Ст	-79	40	Лейстовидные выделения

Сокращения: Ол — оливин, Мп — моноклиновый пироксен, Ст — стекло.



Зависимость от температуры закалки

Зависимость от скорости остывания, °C / час

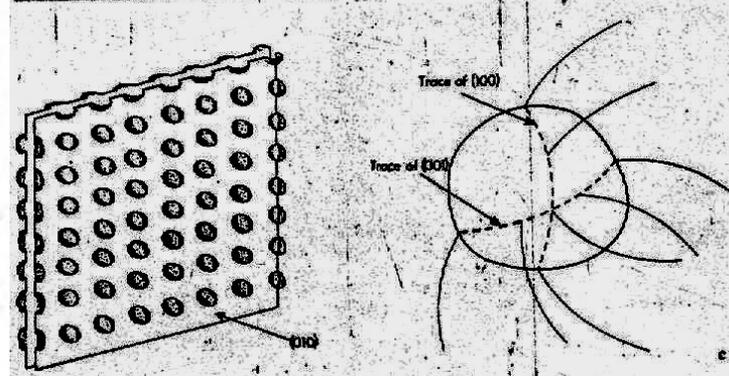
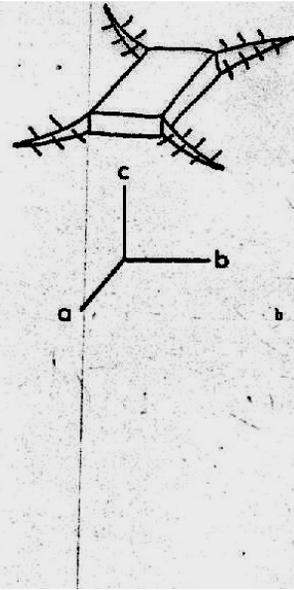
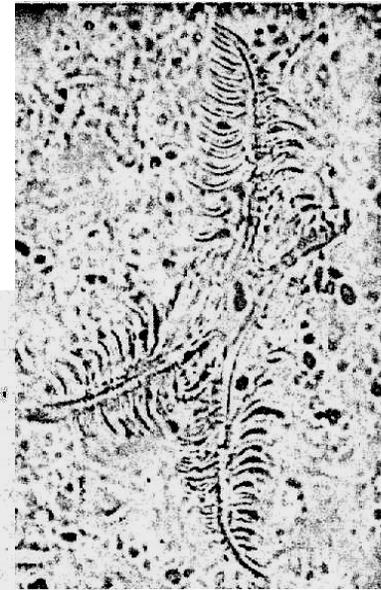
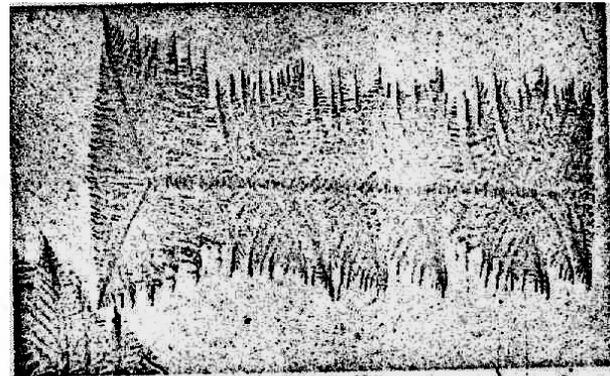


Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

1А. При кристаллизации расплавов

Форма кристаллов оливина, полученных при кристаллизации расплава базальтов при различных условиях

При
очень
быстром
остывании

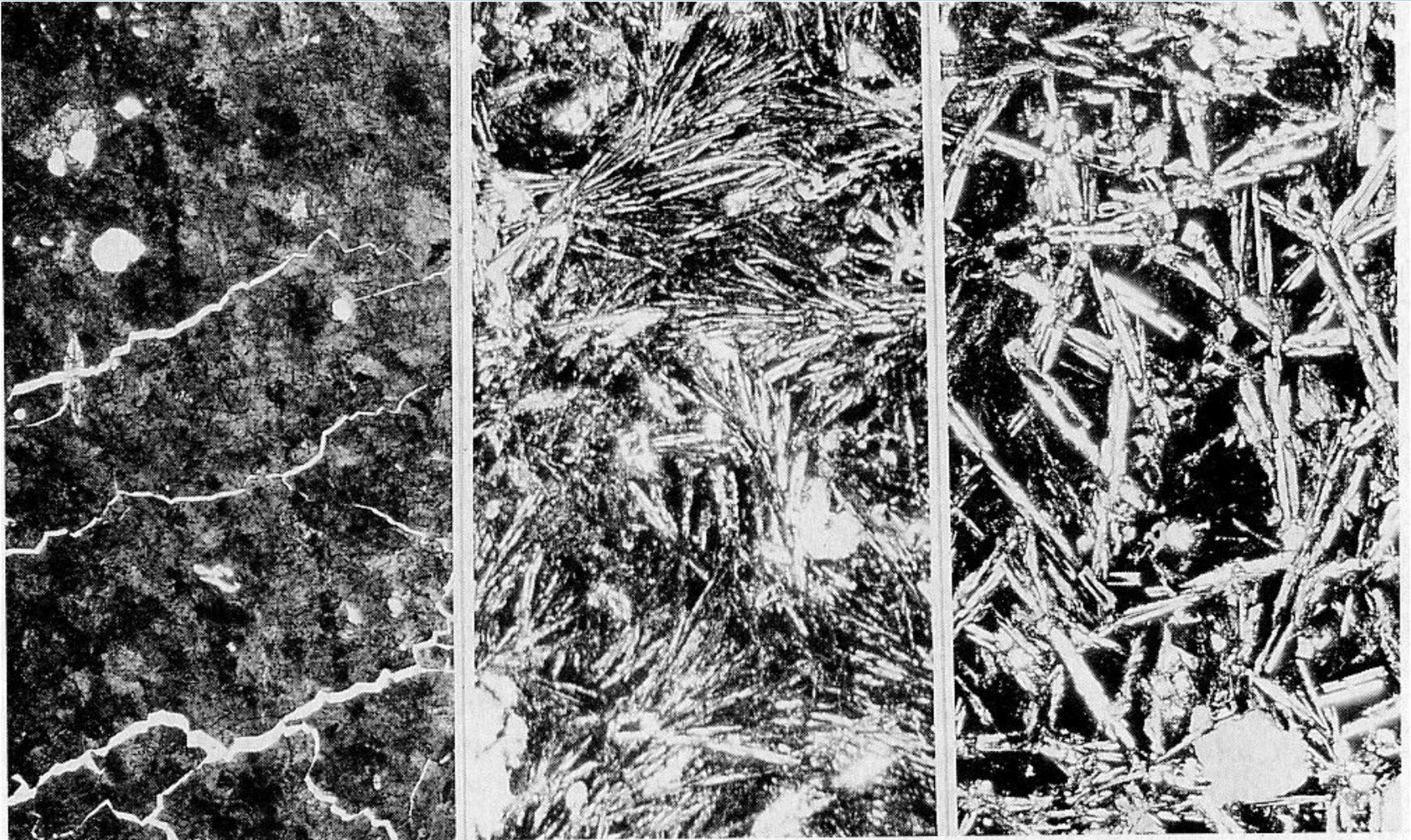


При крайне
быстром
остывании

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

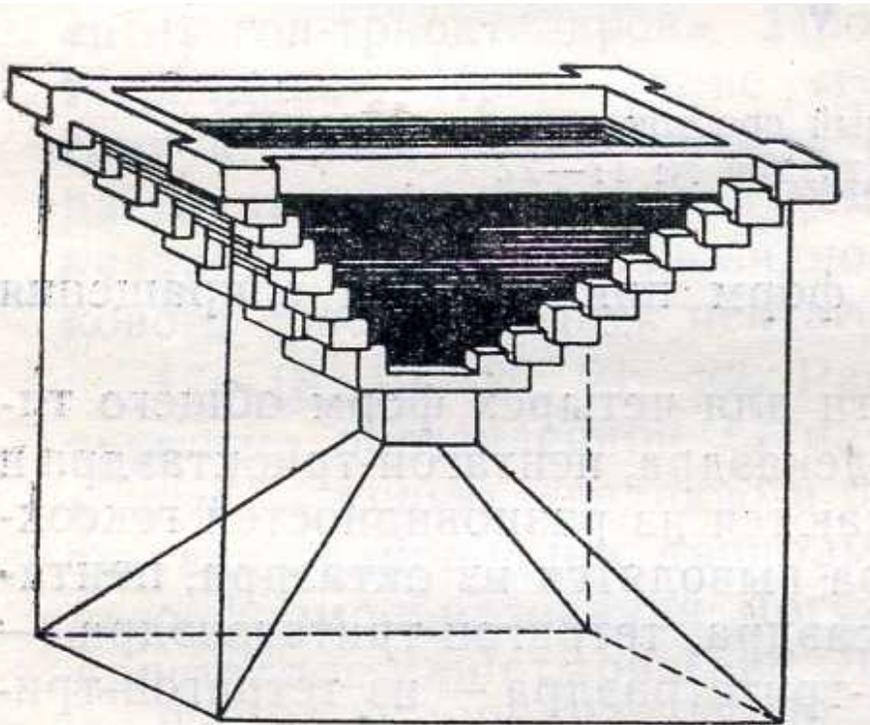
1А. При кристаллизации расплавов

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



Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

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



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

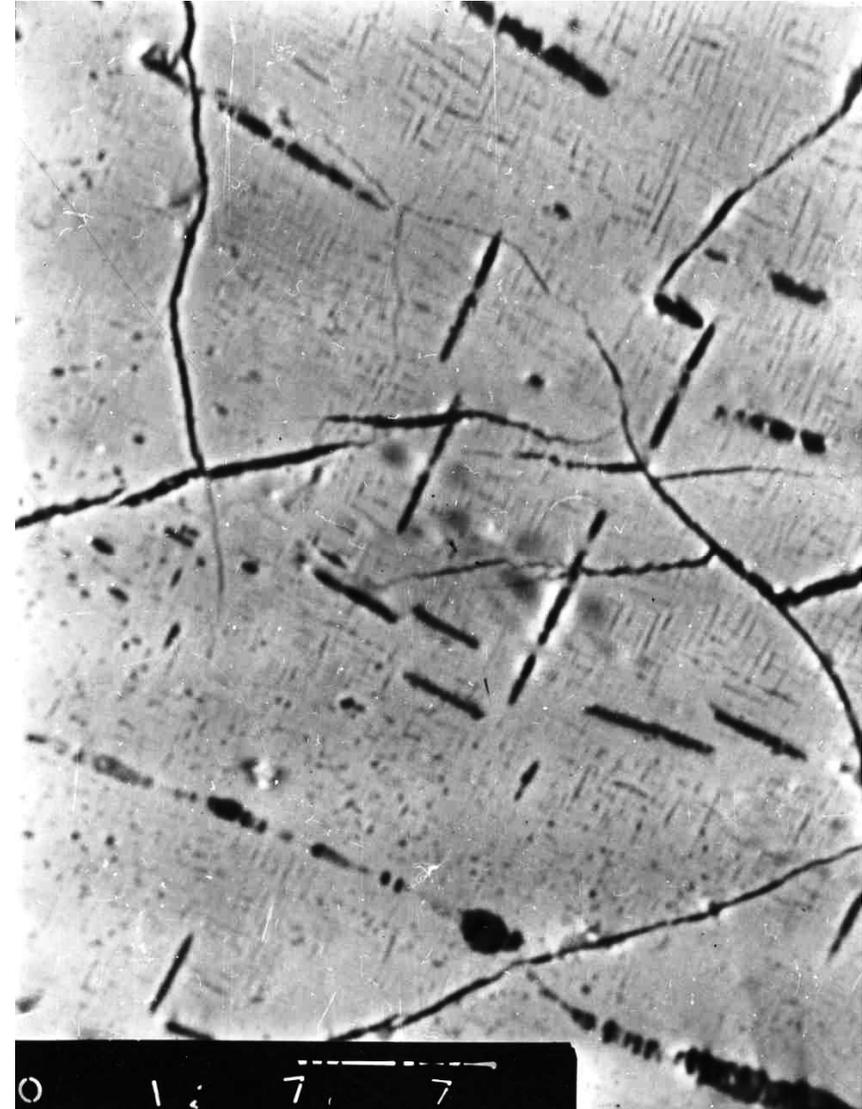
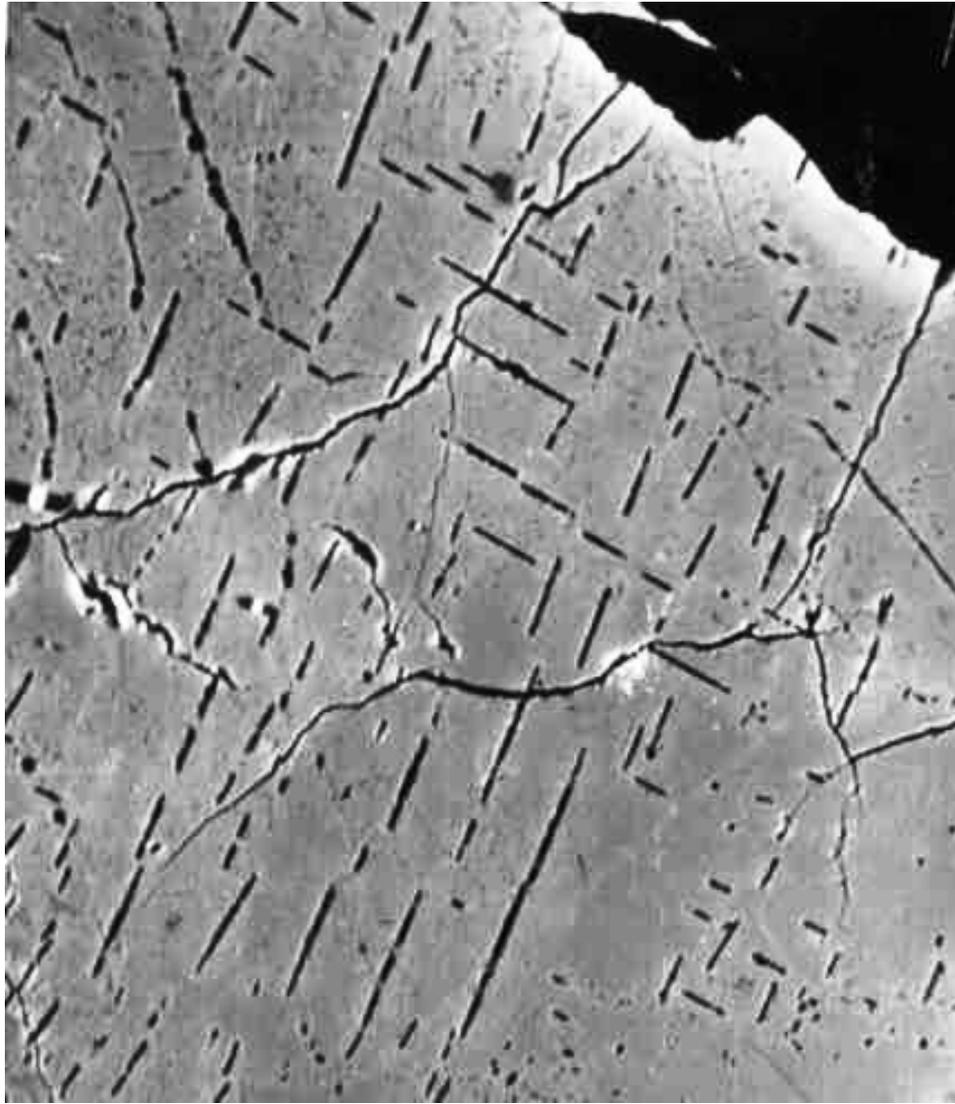
Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

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

1В. Более специфические случаи - самопроизвольное зарождение в твёрдых фазах = высокотемпературных твёрдых растворах. При их охлаждении возникает явление пересыщения и при благоприятных условиях происходит самопроизвольное зарождение новых фаз - продуктов распада твёрдого раствора. Зарождению новых фаз - ламеллей распада весьма способствует деформация твёрдых тел, хотя бы слабая. Причины: 1) дополнительный импульс энергии, который помогает микрочастицам преодолеть энергетический барьер и превратиться в зародыши; 2) появление ослабленных направлений в твёрдой фазе - отдельности, спайности, вдоль которых легче расти зародышам кристаллов. Рассмотрим высокотемпературные твёрдые растворы титаномагнетита FeFe_2O_4 - Fe_2TiO_4 - MgAl_2O_4 - характерные рудные и акцессорные минералы оливиновых габброидов, габбро-перидотитов, карбонатитов, камафоритов. Плутон Отайды - Карасу в Сев. Казахстане - в матрице магнетита тонкие ламелли ульвошпинели и пластины - ламелли шпинели; более крупномасштабные фото показывают, что пластины - скопления мельчайших полных октаэдров шпинели (относительно глубинные условия - переохлаждение, пересыщение умеренное).

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

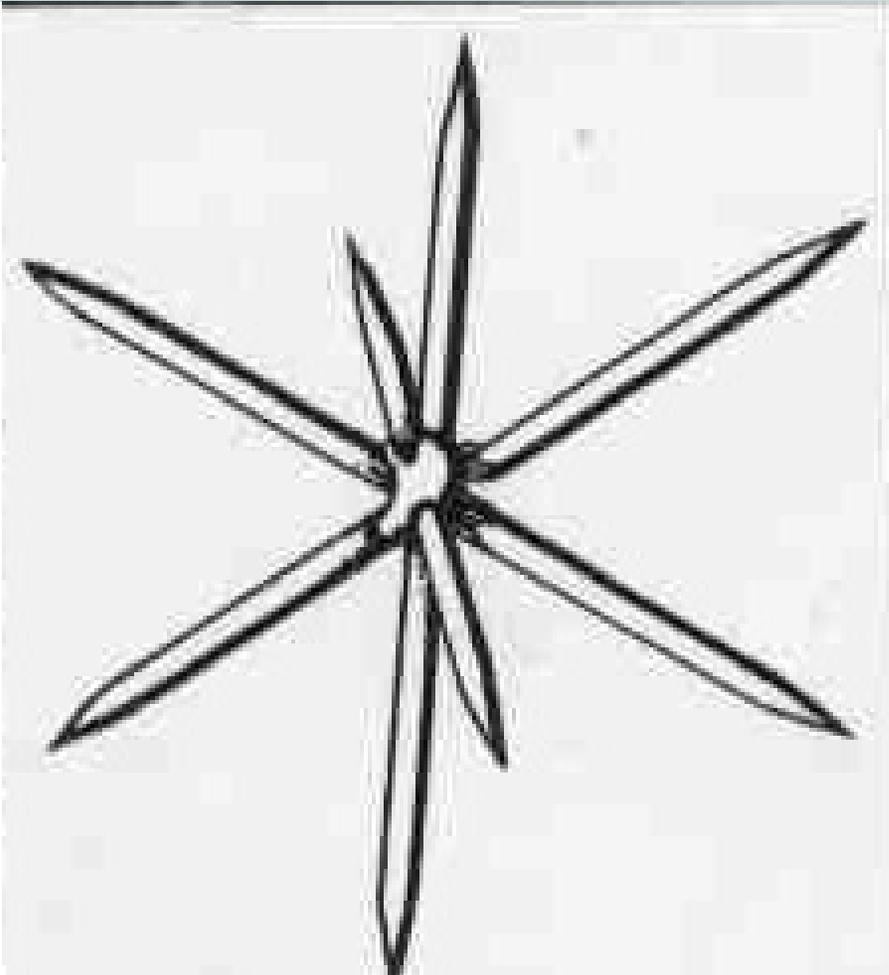
1В. Более специфические случаи - самопроизвольное зарождение в твёрдых фазах = высокотемпературных твёрдых растворах.
Титаномагнетит косьвитов. Отайды-Карасу, Северный Казахстан



Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

1В. Более специфические случаи - самопроизвольное зарождение в твёрдых фазах = высокотемпературных твёрдых растворах.

Камафориты и карбонатиты Ковдора - аналогичные образования содержат скелетные выделения шпинели (данные О.М. Римской-Корсаковой) (относительно малоглубинные условия - пересыщение значительное).



Скелетные кристаллы
шпинели.

Форма структур распада
высокоТ твёрдого раствора
титанистого магнетита
в камафоритах
Ковдорского плутона,
Кольский полуостров

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

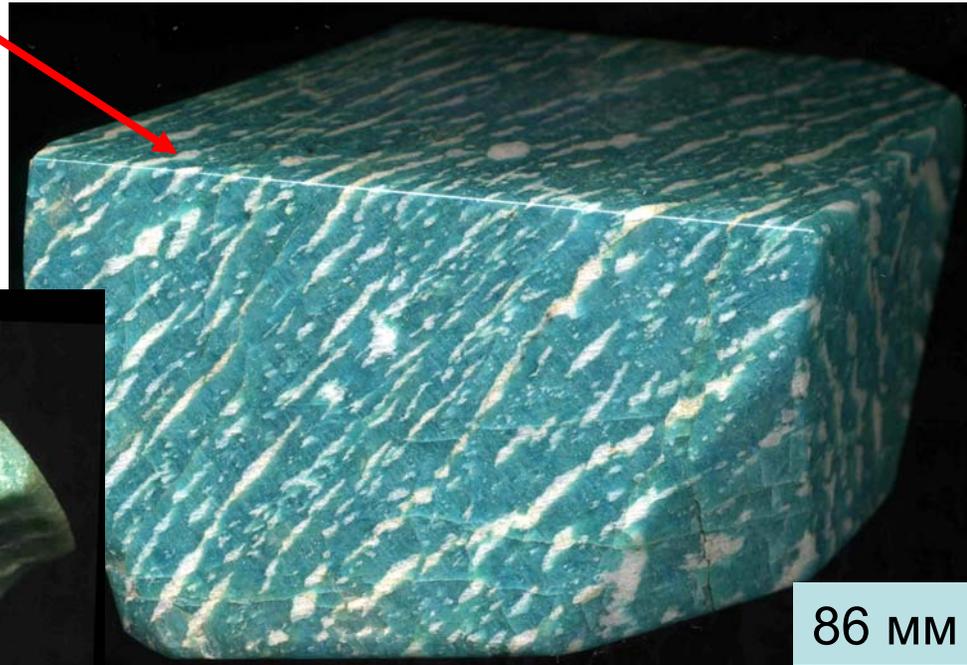
1В. Более специфические случаи - самопроизвольное зарождение в твёрдых фазах = высокотемпературных твёрдых растворах.

Сравним структуры распада – величину пластин альбита в амазонитовом К-На полевом шпате гранитных пегматитов Ильмен и Кольского полуострова: Ильменские формировались на глубинах 3-5 км, Кольские на глубине более 10 км.

Амазонитовый микроклин-пертит пегматитов Ильменских гор



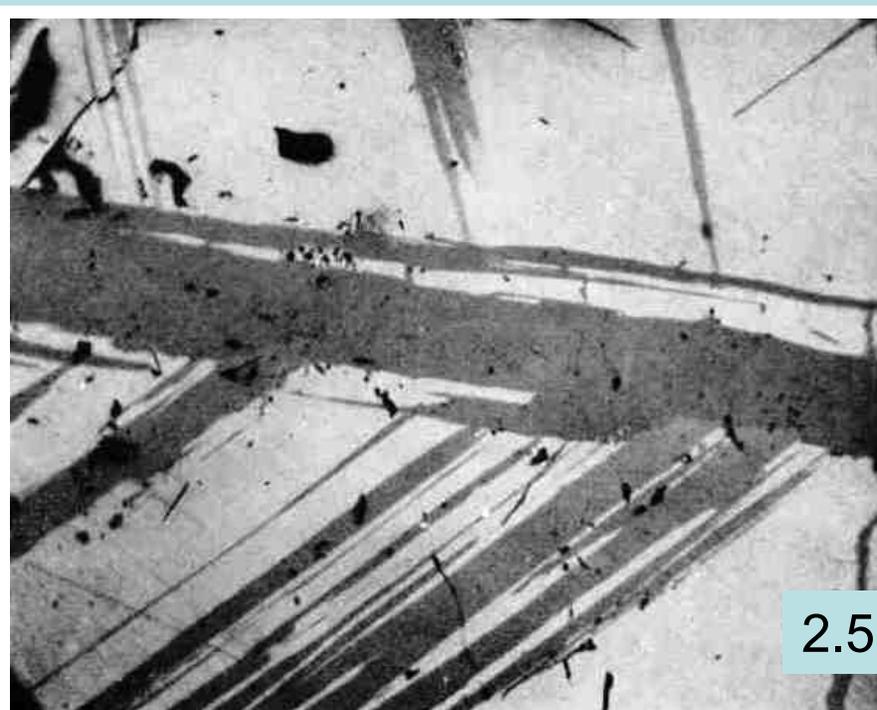
67 мм



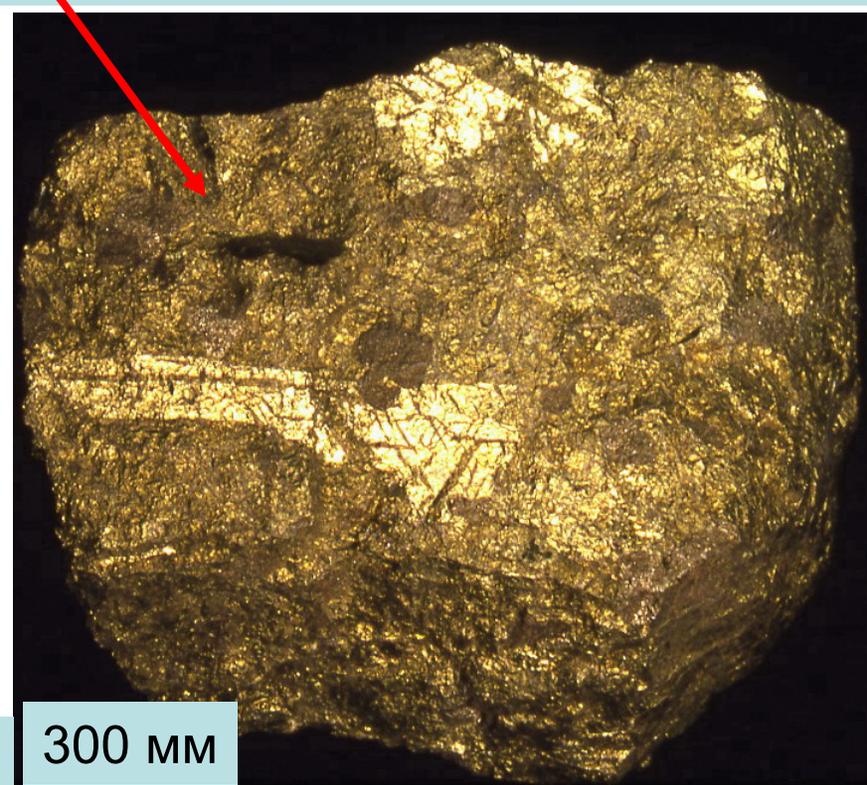
86 мм

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

1В. Более специфические случаи - самопроизвольное зарождение в твёрдых фазах = высокотемпературных твёрдых растворах. Сравним структуры распада моносльфидного Fe-Cu твёрдого раствора (кубанит + халькопирит): в маломощных сульфидных залежах Садбери масштаб структур распада микроскопический; в мощных сульфидных залежах Норильска - Талнаха масштаб структур распада кубанита и халькопирита макроскопический до гигантского - длина пластин распада достигает 25 см.



2.5 мм



300 мм

В отраж. свете. Николи х. Фруд, Садбери

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Процессы зарождения кристаллов минералов

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

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

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках

кристаллы нарастают на ранее возникшие ориентированно, поскольку структура тех и других одна. Возникают автоэпитаксические срастания. **Эпитаксия - закономерное кристаллохимически обусловленное нарастание минералов друг на друга.** Нередки кристаллы - скипетры и люстры - аметистовые или кварцевые головы на кварце, горном хрустале; сера на сере; лёд на льде (снежинки); кальцит на кальците; серебро на серебре... Автоэпитаксическое зарождение происходит и на рёбрах - для кварца зачастую это отрицательные рёбра призмы кристалла - затравки.

Эпитаксические нарастания позволяют понять структуру подложки – это монокристалл или срастания двух или более кристаллов.

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

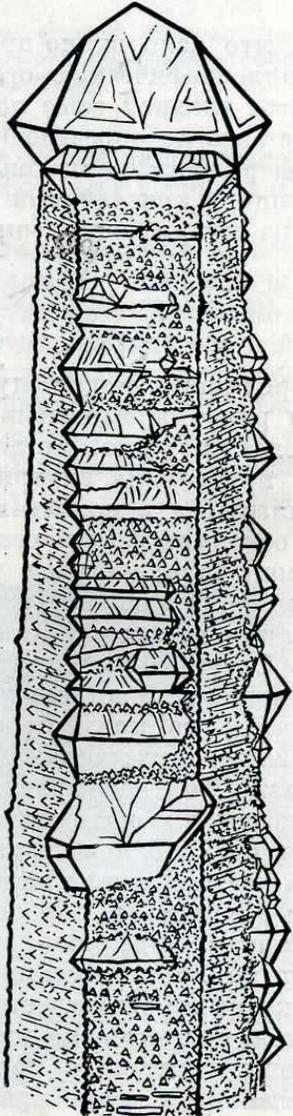
Скипетр аметиста на
молочном кварце 100 мм.
Мадагаскар



Скипетр аметиста
10 мм на горном
хрустале.
Brandberg,
Намибия

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - кварц



54x14 мм. Liliانا mine, Мексика



Скипетр аметиста на кварце. Намибия

Скипетр –
срастание
аметиста
и кварца
53 мм.
Holmestrand



Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

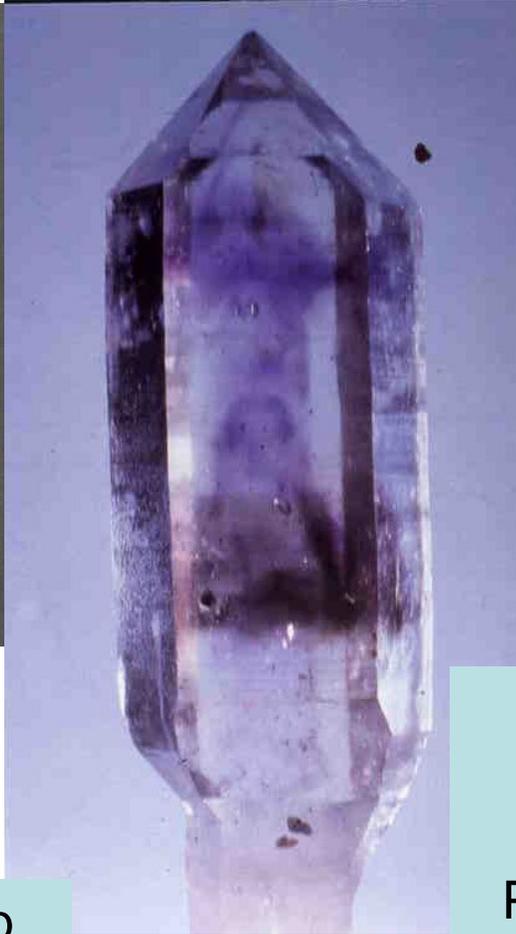
2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - кварц



Скипетр аметиста
на кварце 70 мм.
Адуй,
Средний Урал

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - кварц



Скипетр –
аметист
на молочном
кварце

Сложный скипетр
аметиста
35x25 мм.

Brandberg, Намибия

44x22 мм.
Santana da
Manguera,
Paraíba, Бразилия

Скипетры аметиста на кварце 83 мм.
Fat Jack mine, Yavapai county,
Аризона, США

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - кварц



Странной формы
скипетр аметиста на
дымчатом кварце.

Приполярный
Урал.

Причина –
отравленная
поверхность
большой части
кристалла - подложки

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - кварц



Скипетры горного хрусталя на кварце с массой включений битумоидов. Benchmar

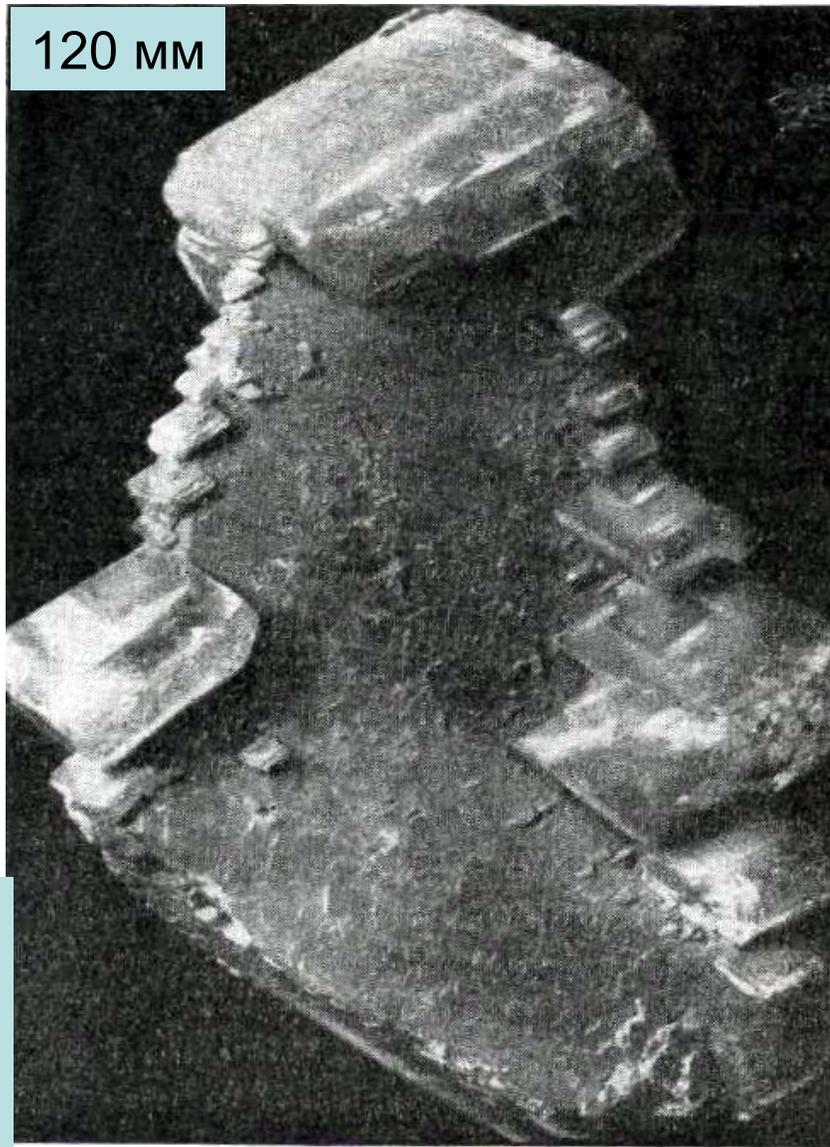
Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - кальцит



Скипетр 32 мм

Ромбоэдры на
вершине и на
рёбрах
скаленоэдра



120 мм



Скипетр
40 мм.
Тетюхе,
Дальний
Восток

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - кальцит



Плоские ромбоэдры на скаленоэдре 14 мм.
Идар-Оберштайн,
ЮЗ Германия



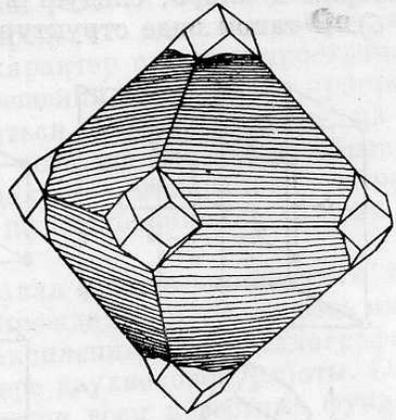
На
ладони

Игла
кальцита
наросла
на
сложный
скаленоэдр
кальцита

Тетюхе,
Дальний
Восток

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - флюорит



3
мм

Скипетр.
Эйфель,
Германия

Ромбододекаэдры
наросли на
октаэдр



Denton mine,
Иллинойс,
США



Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное
зарождение
на готовых
зародышах или
затравках.
Автоэпитаксия -
флюорит

Кубы флюорита,
наросшие на
шар флюорита.
Красно, Чехия



Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2 мм



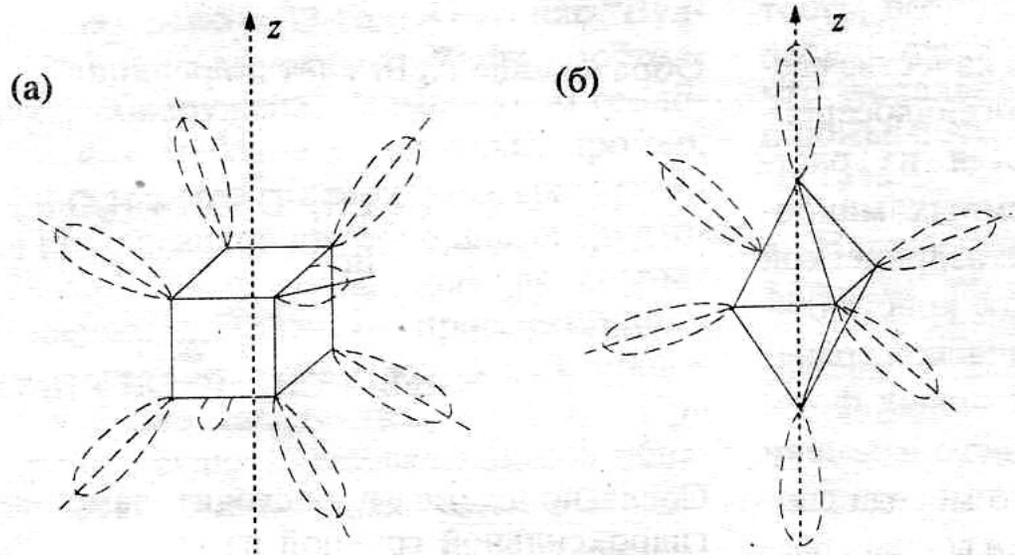
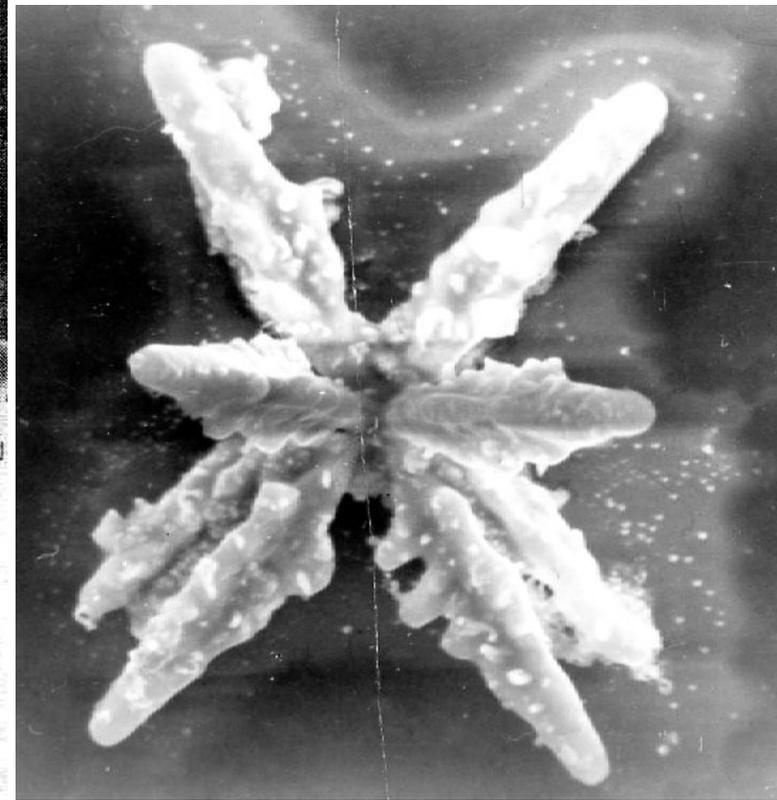
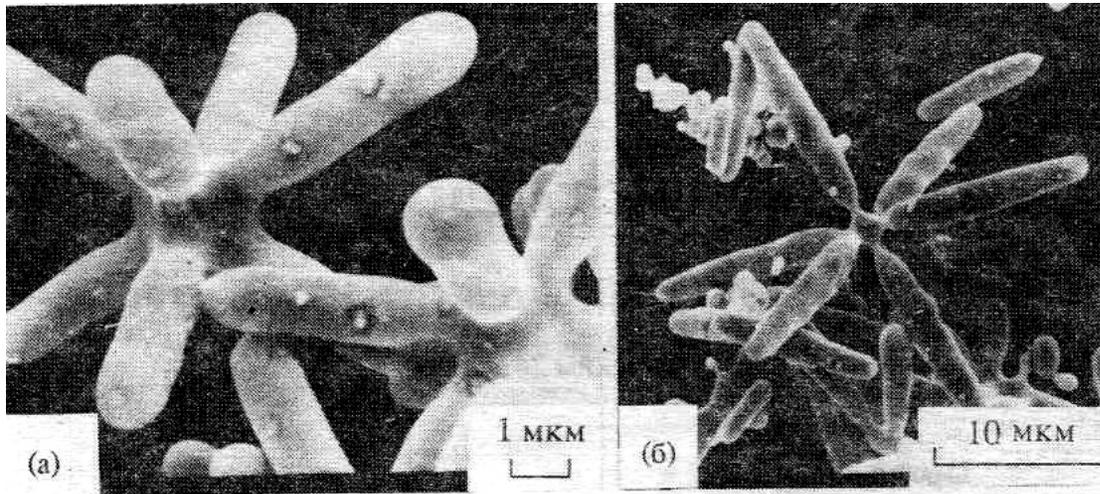
**2А. Гетерогенное зарождение
на готовых зародышах
или затравках.**

Автоэпитаксия - флюорит

На палочку флюорита вырос
кристалл флюорита.
Какова форма этого кристалла ?
Ответ дают эпитаксически
наросшие на вершины
этого кристалла
кристаллы флюорита
сложной формы.
Сколько их – вот и ответ

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия – бромаргирит AgBr



Поздние кристаллы
наросли на
вершины
кристаллов - подложек

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - галенит



Октаэдры выросли на кубический кристалл. Три-Стейт-Дистрикт, США

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - галенит

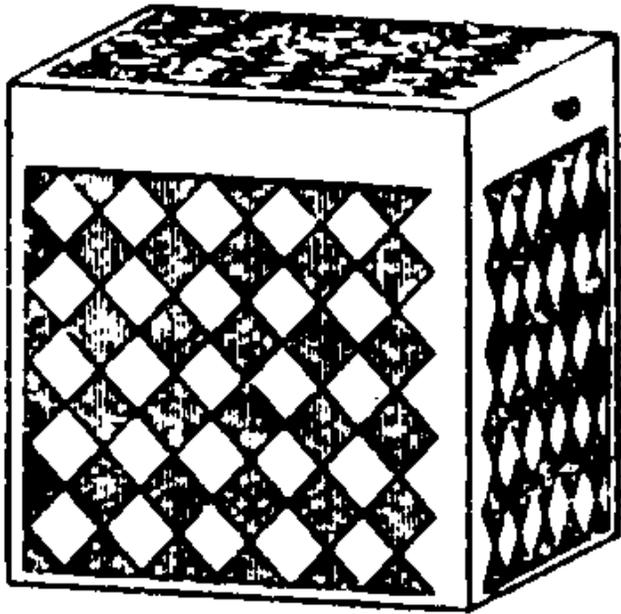


Октаэдры выросли на кубический кристалл. Ottawa, Oklahoma, США

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - галенит

Fig. 73.



lanz

Fig. 80.

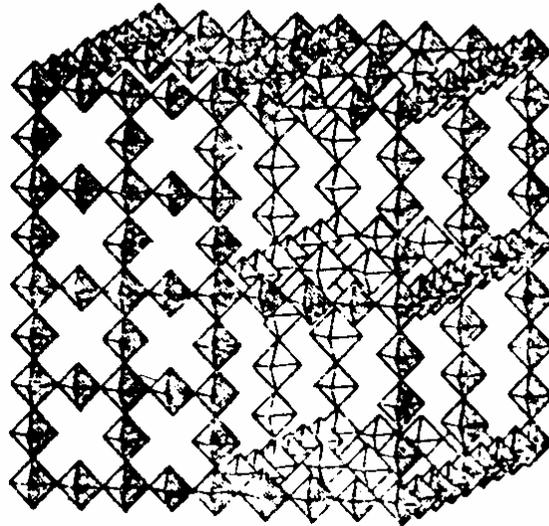
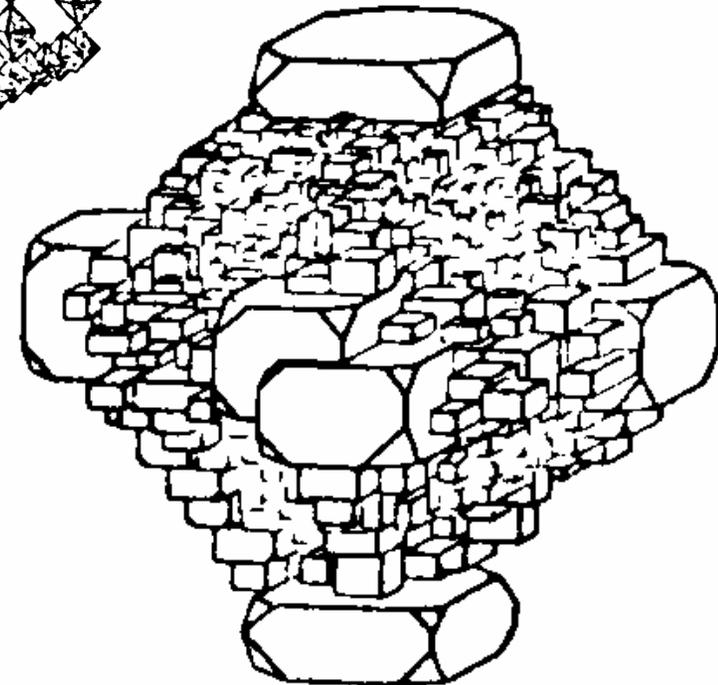


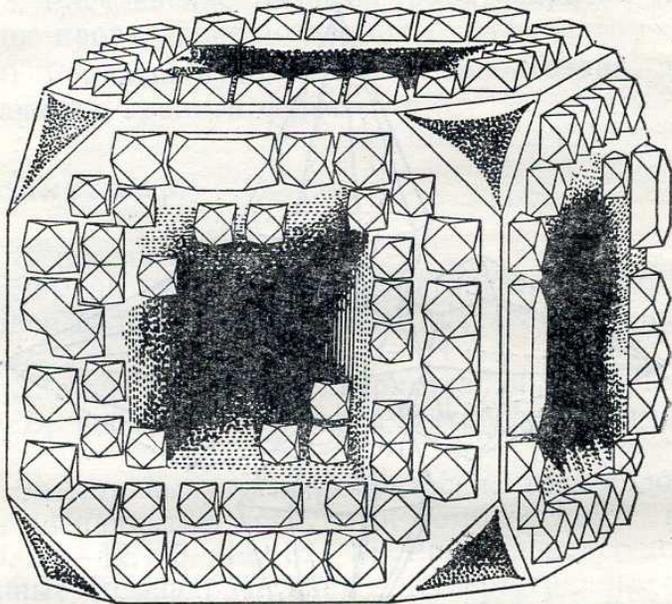
Fig. 93.



Рисунки в книге
V.M. Goldschmidt, 1918 - 1923

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - пирит



Масса кубооктаэдров
наросла на грани
куба
монокристалла –
кубооктаэдра

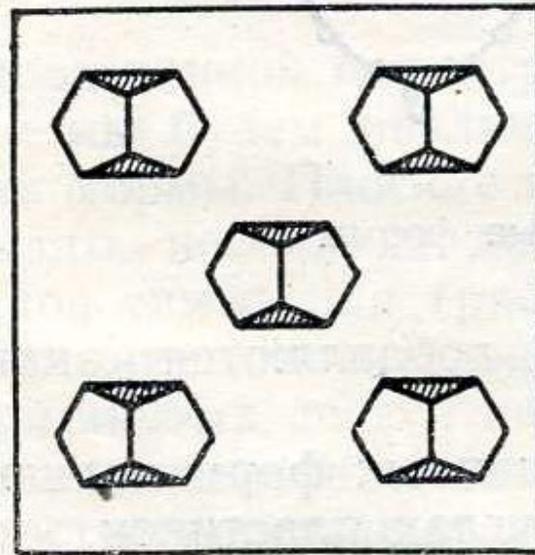
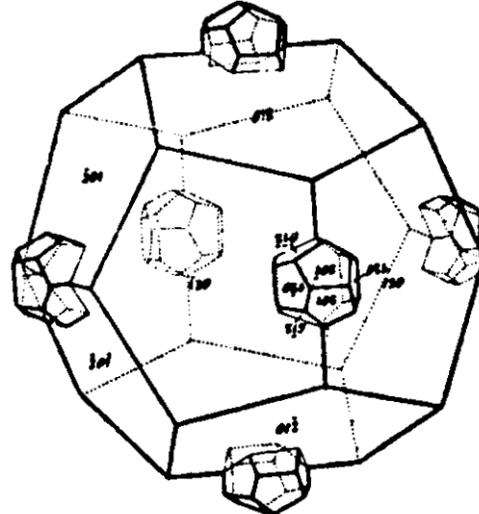


Fig. 97.

Пиритоэдры
(пентагондодекаэдры)
наросли на
грани
куба
монокристалла

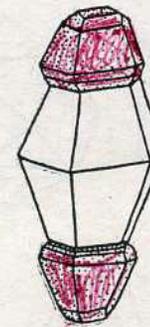
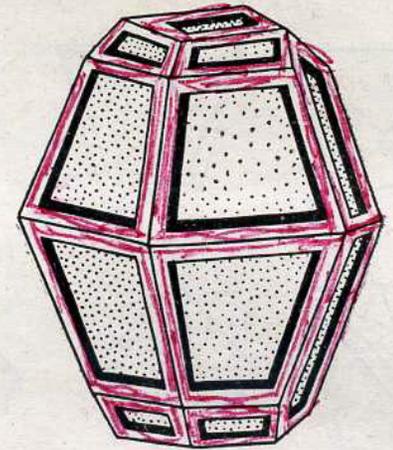
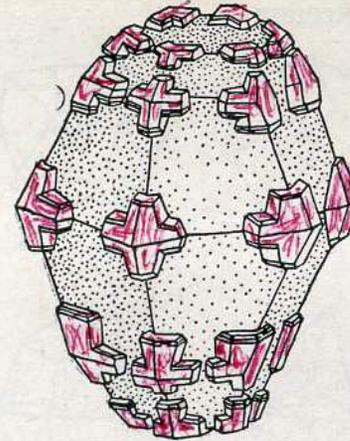


Пиритоэдры
наросли
на рёбра
монокристалла
- пиритоэдры

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия

Скипетр меди.
Верхнее Озеро



Серя

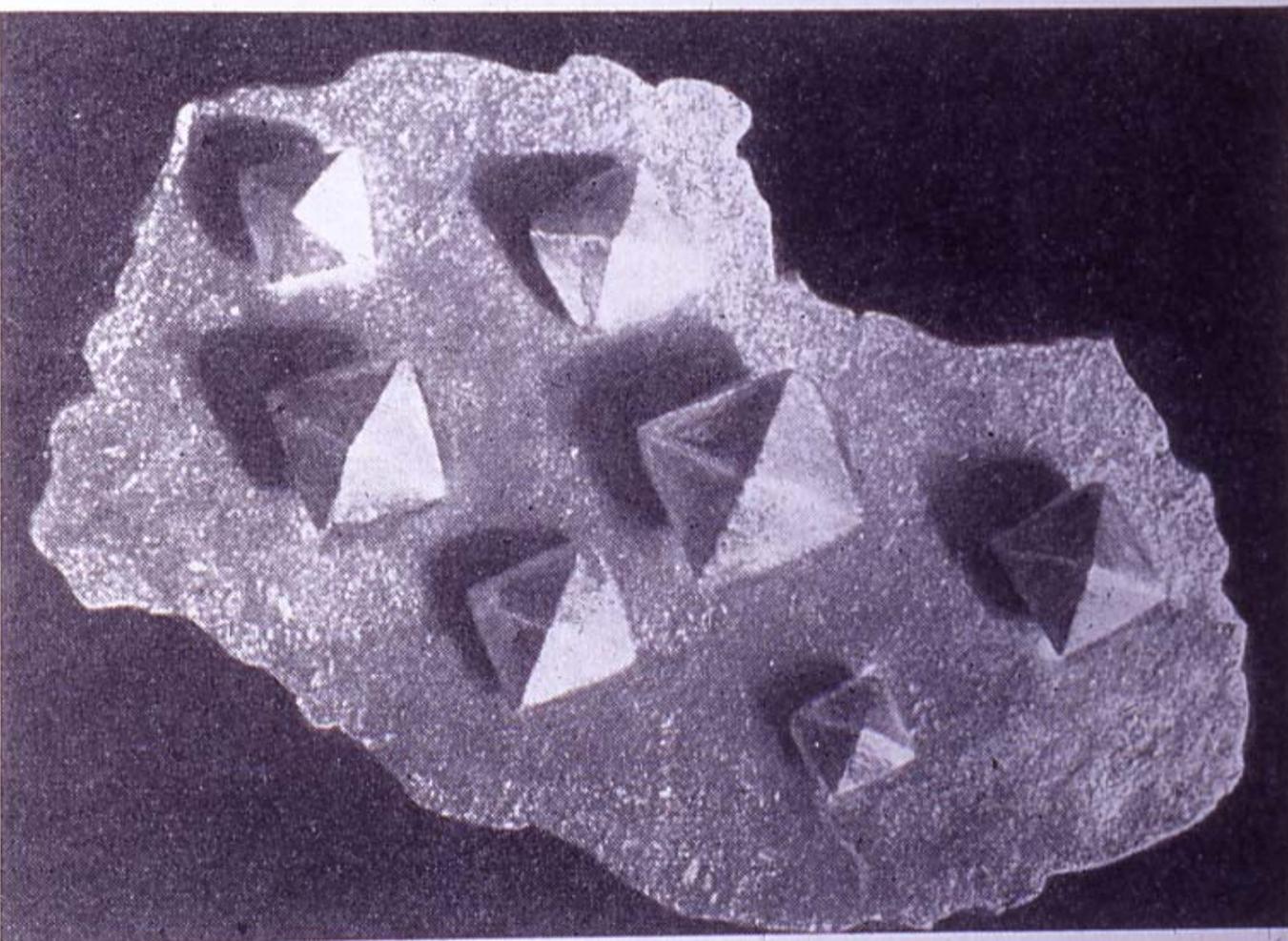
a

б

Рис. 14. Вершинные (*a*) и реберные (*б*) формы на кристаллах самородной серы. Шорсу, Узбекистан.

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - золото



Кристаллы -
октаэдр
на
пластине -
монокристалле
золота.

Южный
Урал

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - лёд

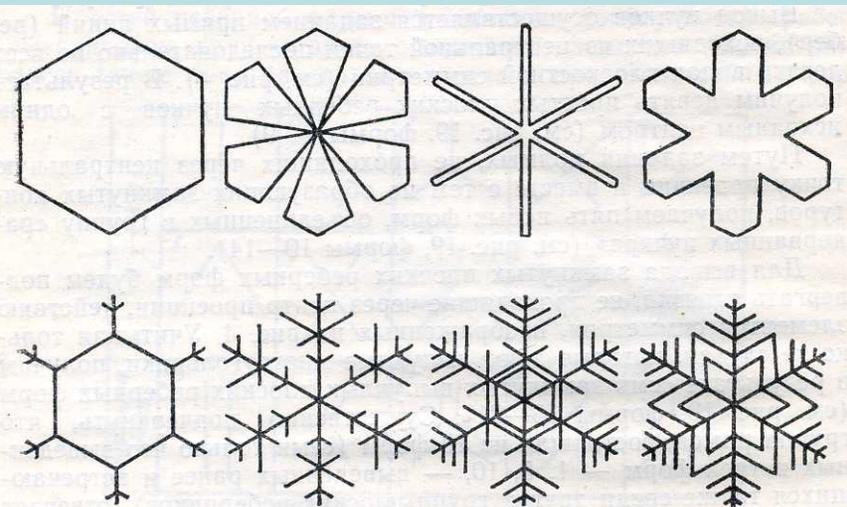


Рис. 20. Основные типы снежинок.
По У. Накайя

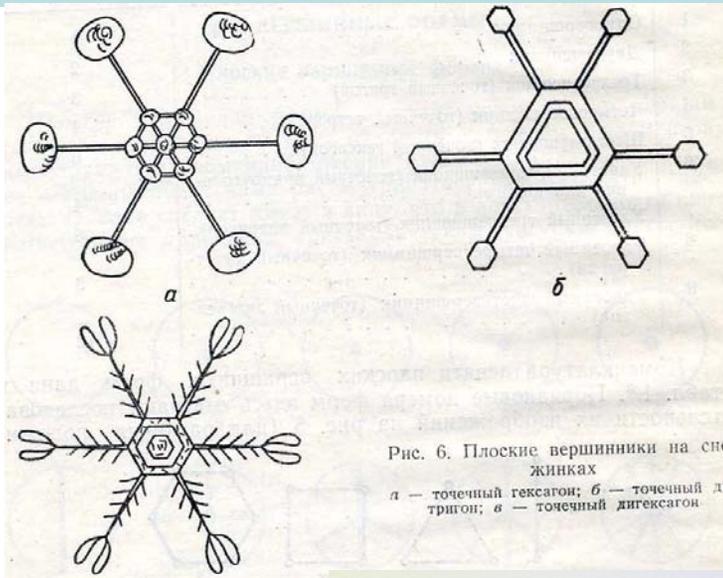
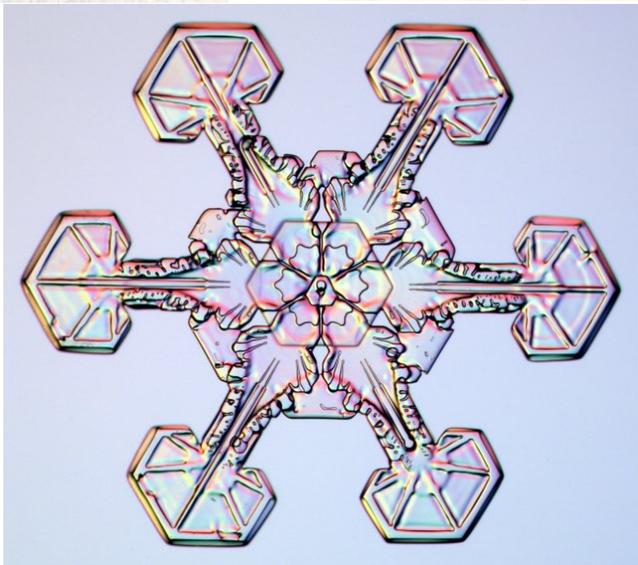
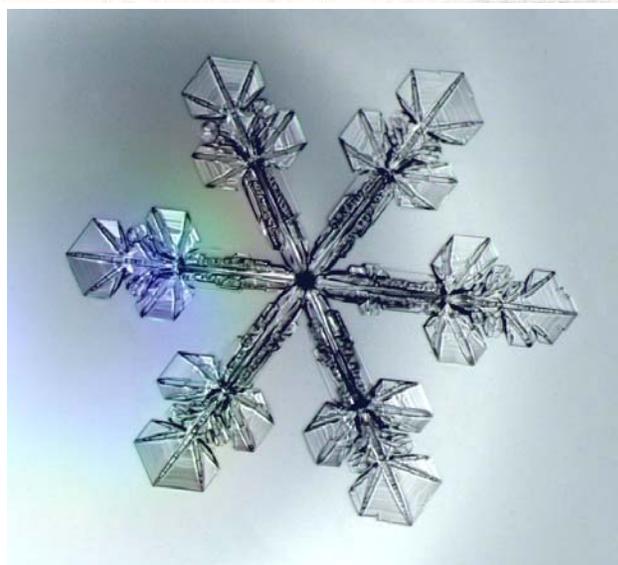


Рис. 6. Плоские вершинники на снежинках
а — точечный гексагон; б — точечный дигексагон; в — точечный додекагон.



Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - алмаз

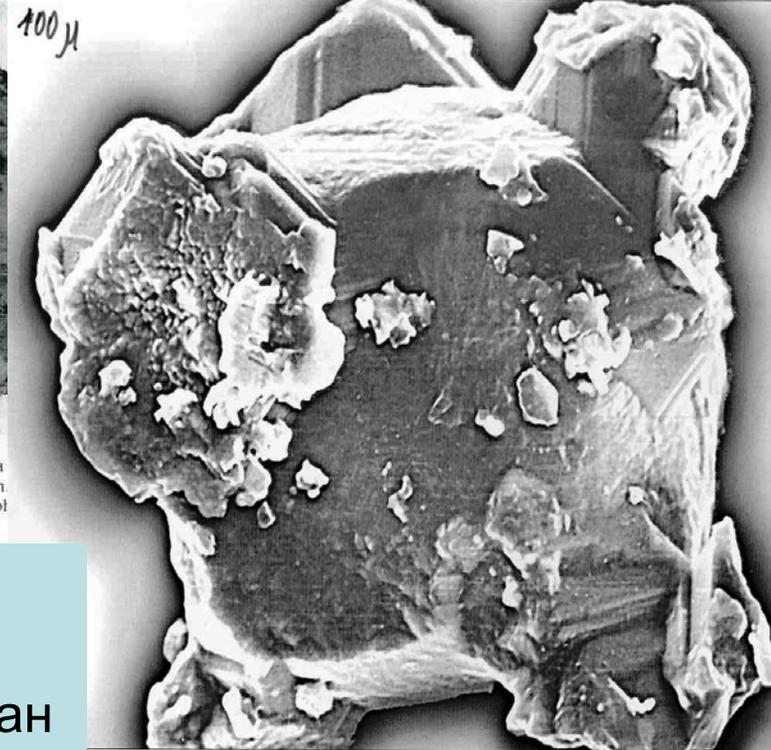
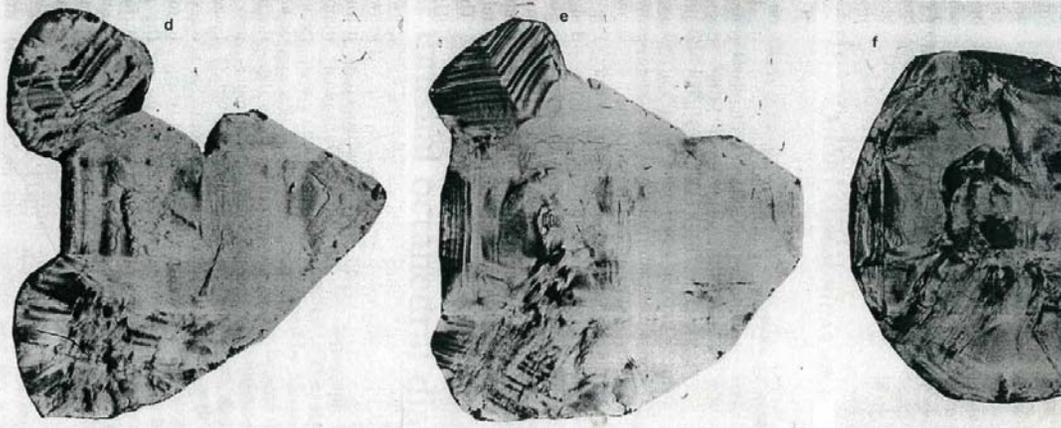
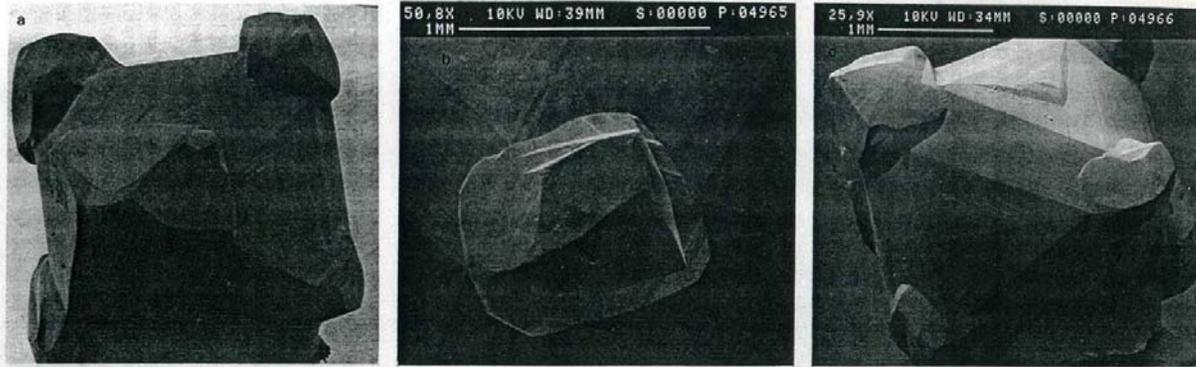


Fig. 1. (a) Scanning electron micrograph: general view of specimen. Image width = 3.5 mm. (b) A minor octahedron that has become a dodecahedron by dissolution. Scale make 1 mm. (c) SEM showing high-index facets and bevels on the body of the specimen. Scale mark 1 mm. topograph, 1 mm from the centre. Image width 3 mm (projection of diffraction vector pointing horizontally to the left). (e) X-ray section topograph

Кристалл 0.1 мм из
метаморфитов.
Кумдыколь, Северный Казахстан

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия

Fig. 48.

Роговая обманка

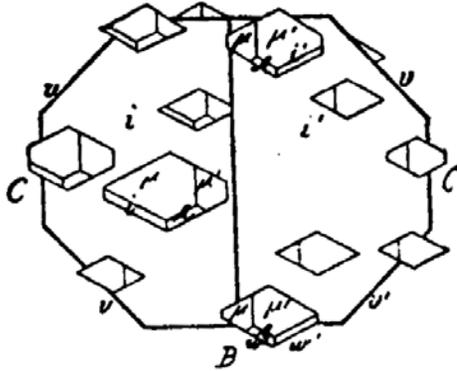
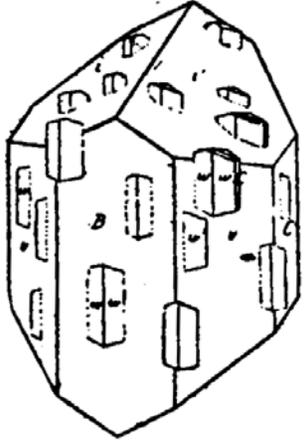
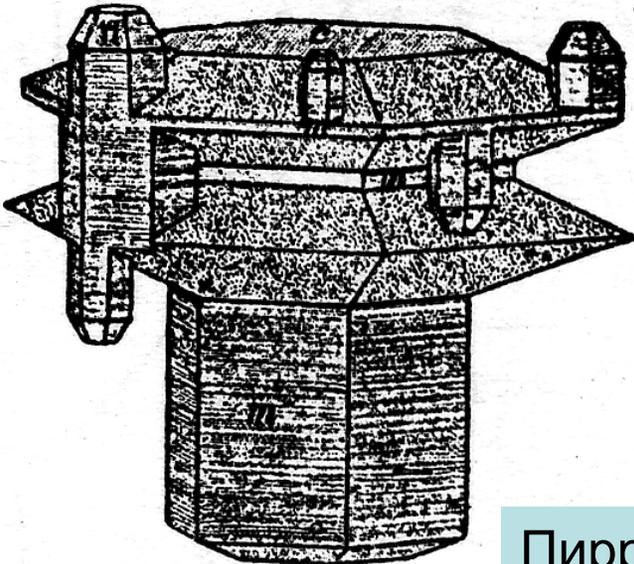
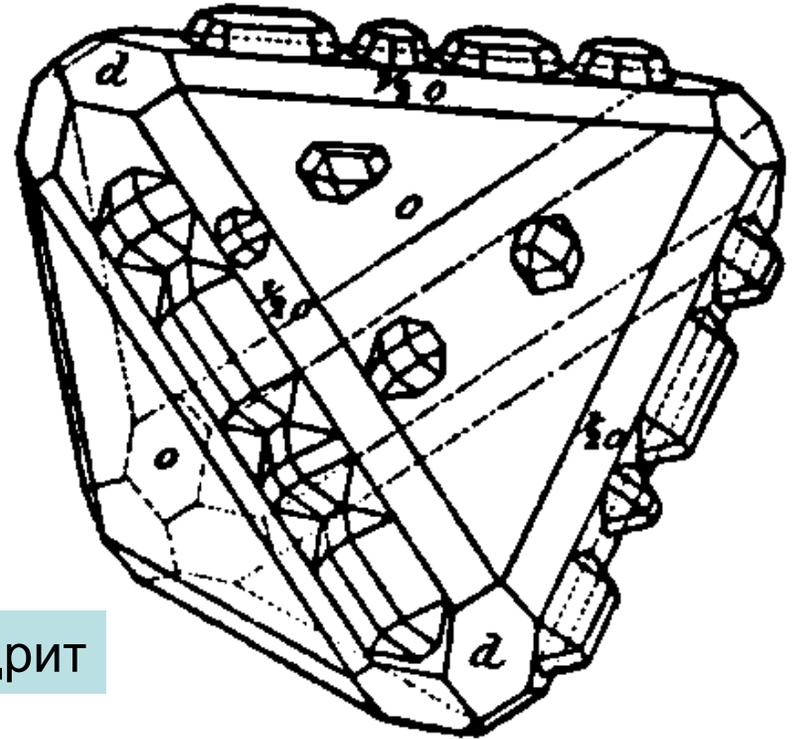


Fig. 31.

Тетраэдрит



Пирротин

Рисунки в книге
V.M. Goldschmidt, 1918 - 1923

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия - берилл



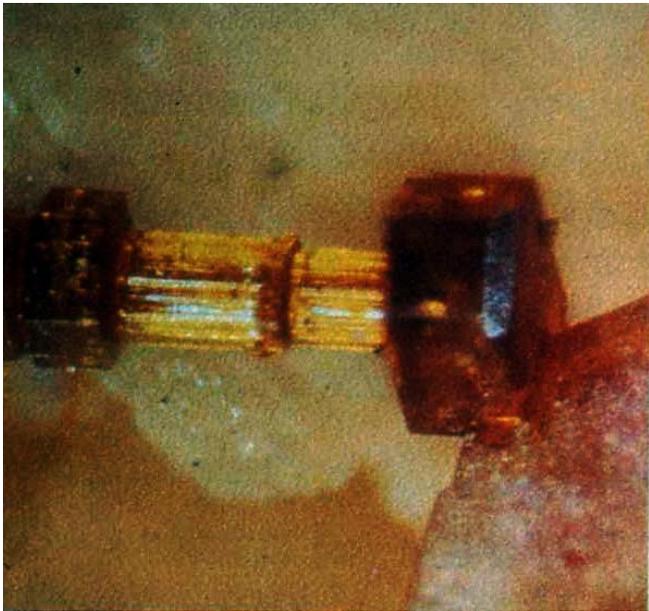
Скипетр –
шапка.
Забайкалье



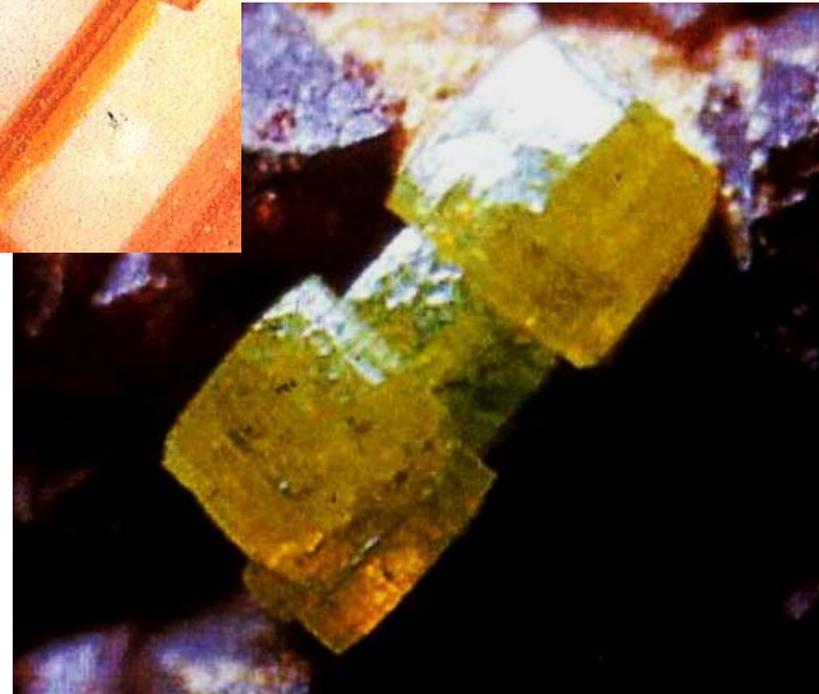
Скипетр. Shengus,
Scardu, Пакистан

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2А. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Автоэпитаксия – кристаллы-гантели



Ванадинит. Mibladen, Марокко



Миметизит 2 мм. Brandy Gill mine

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках

Эпитаксия - закономерное кристаллохимически обусловленное нарастание минералов друг на друга. Зарождение на кристаллах другого минерала с закономерной ориентировкой возможно в случае сходства их структур. Явления эпитаксии: нарастания одних тригональных карбонатов на другие, одних щелочных полевых шпатов на другие; одних полиморфов на другие - пирит на марказит, кальцит на арагонит; ставролит на кианит; пентландит на пирротин... При закономерном срастании осуществляется геометрическое подобие срастающихся плоских сеток. Признаки топохимического соответствия двух структур : а) наличие одно-, двух- или трехмерного подобия и сходства структурных мотивов; б) соизмеримость или кратность параметров элементарной ячейки; в) сходство элементов симметрии совмещающихся плоскостей; г) совмещение сил связи или полярности ионов. Часто для образования совершенных эпитаксиальных срастаний вполне достаточно двумерного подобия структур; не влияет даже сильное различие параметров решетки в направлении \perp плоскости эпитаксиального срастания. На эпитаксию и формы ее проявления влияют: 1) ведущий фактор - степень геометрического подобия структур. Допустимо расхождение во взаимном расположении отдельных узлов кристаллической решетки не $\geq 10-15\%$

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

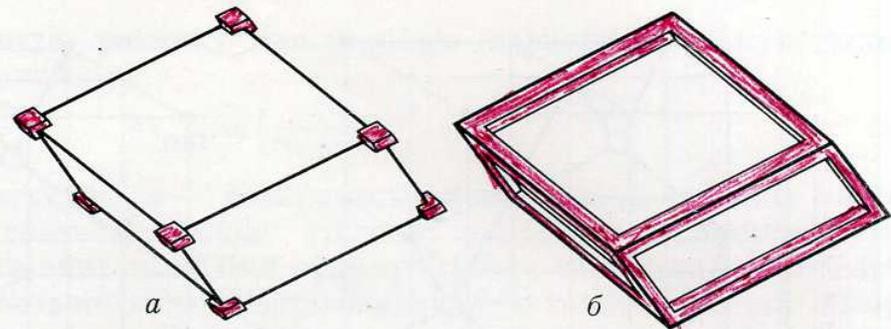
2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Эпитаксия

Для закономерных срастаний силикатов более важной причиной, чем простое подобие в размерах элементарных ячеек, обычно является совмещение цепочек или даже слоев SiO_4 тетраэдров или рядов плотных кислородных укладок в двух структурах, например, в кварце и олигоклазе. Это согласуется с представлениями Н.В.Белова о том, что плоскостями срастания разных кристаллов являются слои плотнейшей упаковки атомов; 2) повышение температуры расширяет возможности проявления эпитаксии у разнородных веществ; 3) для возникновения эпитаксиальных срастаний важна сила связи между узлами кристаллических решеток двух минералов. Характер (тип) связи в одном и в другом кристалле почти не имеют значения; 4) большое влияние на характер эпитаксии оказывает среда кристаллизации, диэлектрическая постоянная растворителя. Чем меньше эта константа, тем легче осуществляется эпитаксия. Этим объясняется расширение пределов эпитаксии при кристаллизации в спиртовых растворах по сравнению с водными; 5) эпитаксиальное нарастание обычно происходит в условиях невысокого пересыщения и в узком интервале его значений. Существует понятие - критическое пересыщение эпитаксиальной кристаллизации - выше него эпитаксии

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Эпитаксия

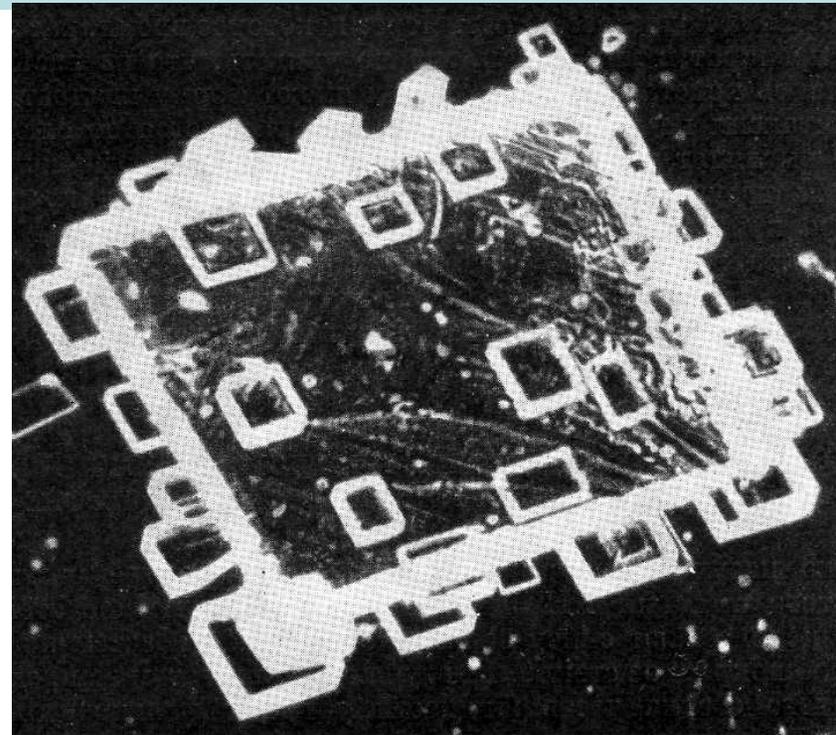
не наблюдается; б) на характер эпитаксических срастаний сильно влияет степень загрязнения (отравления) поверхности субстрата. Чем чище поверхность, тем легче происходит нарастание другого вещества.



Эпитаксия родохрозита на доломите



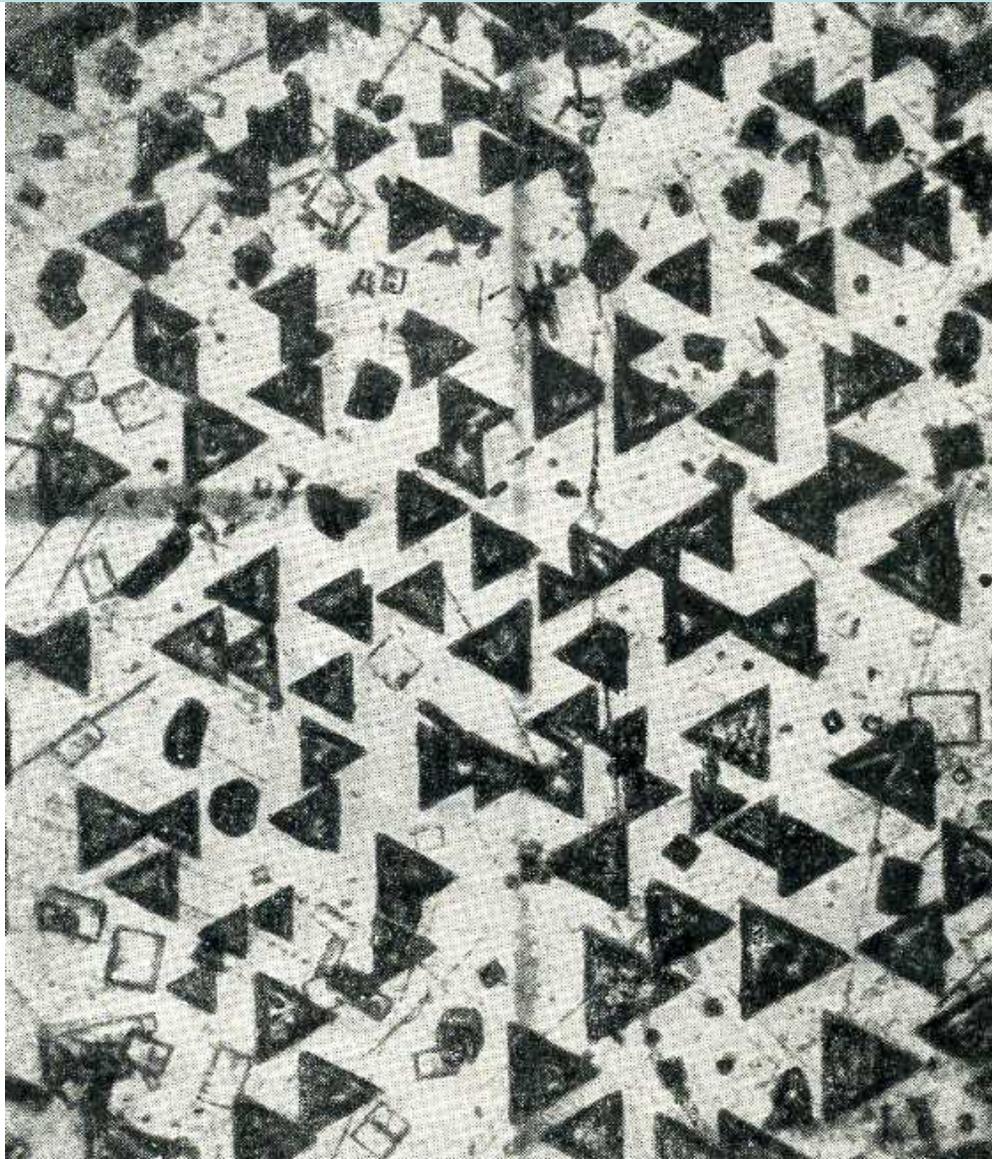
Эпитаксия гематита на корунде.
3 мм. Emmelberg, Эйфель



Эпитаксия
натровой селитры NaNO_3
на кальците CaCO_3

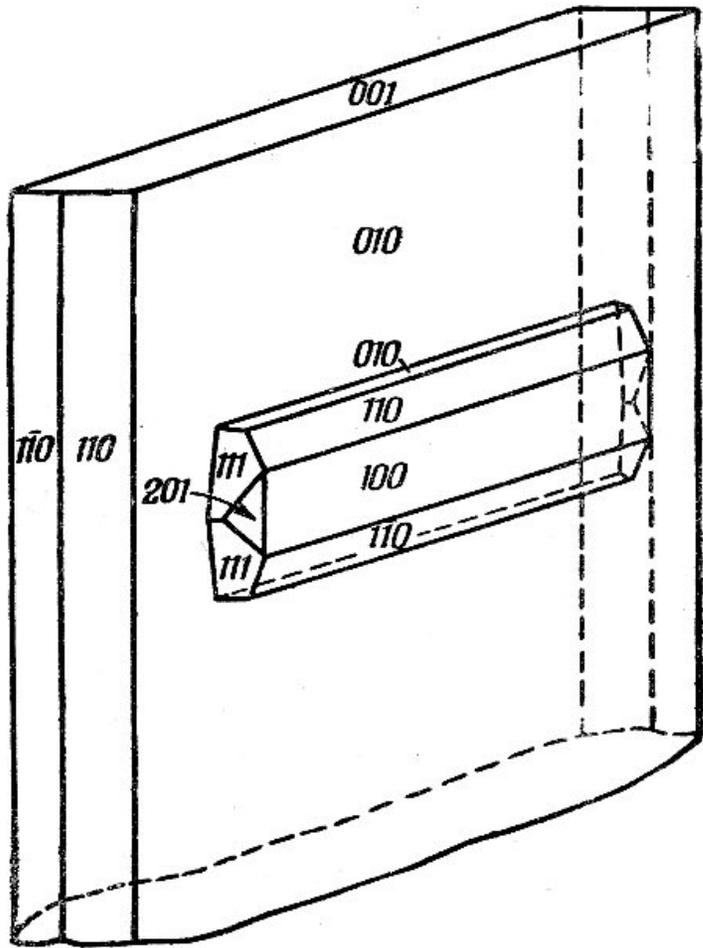
Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Эпитаксия: йодистый аммоний на мусковите

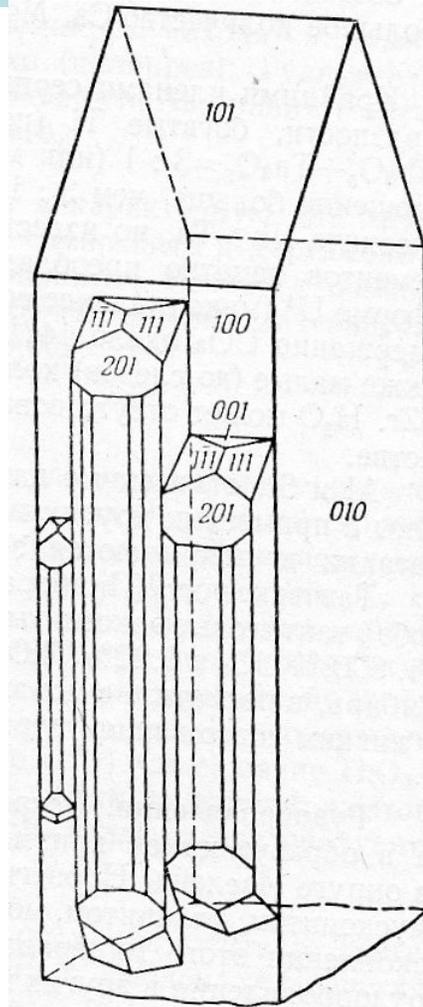


Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Эпитаксия



Ф и г. 20. Ориентированный нарост поликриста на эшините, из Хиттеро, Норвегия, по Брэггеру (Brögger, 1906).



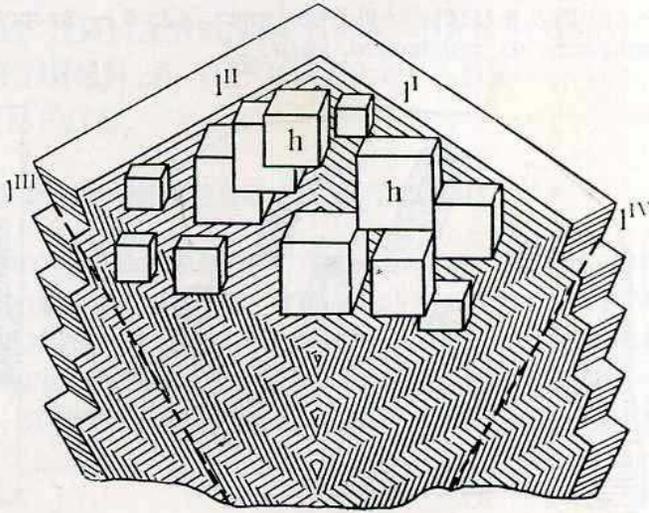
Ф и г. 17. Ориентированный нарост колумбита на самарските, Мосс, Аннерод, Норвегия, по Брэггеру (Brögger, 1906).



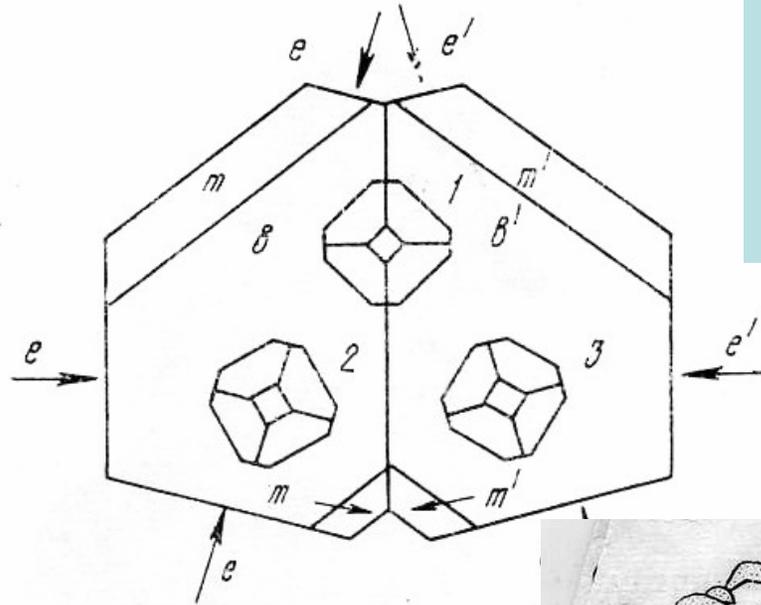
Прозрачный
клиноцоизит
на буром ортите.
Альпийские жилы.
Швейцарские Альпы

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Эпитаксия пирит - марказит

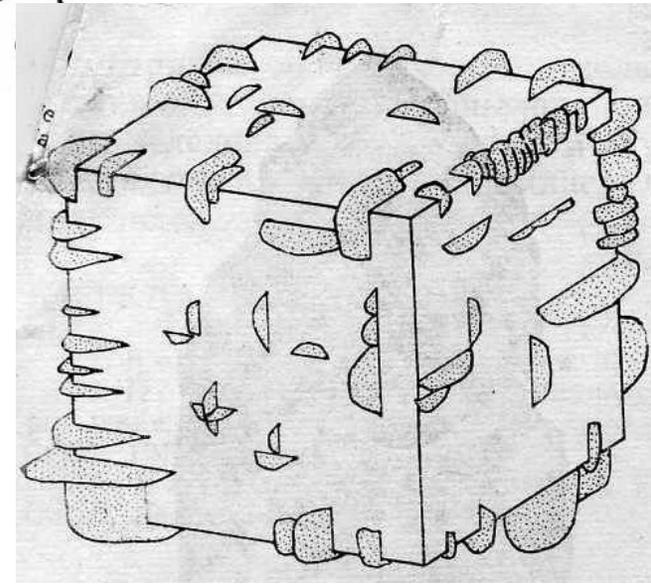


Кубы пирита на монокристалле марказита



Кубооктаэдры пирита на двойнике марказита

Пластины марказита на кубе пирита



Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Эпитаксия альбита (кристаллы удлинены параллельно «с») на ортоклазе - грани [110]



Гранитные пегматиты El Crillo, Pampean Range, Аргентина

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Эпитаксия

Fig. 73.

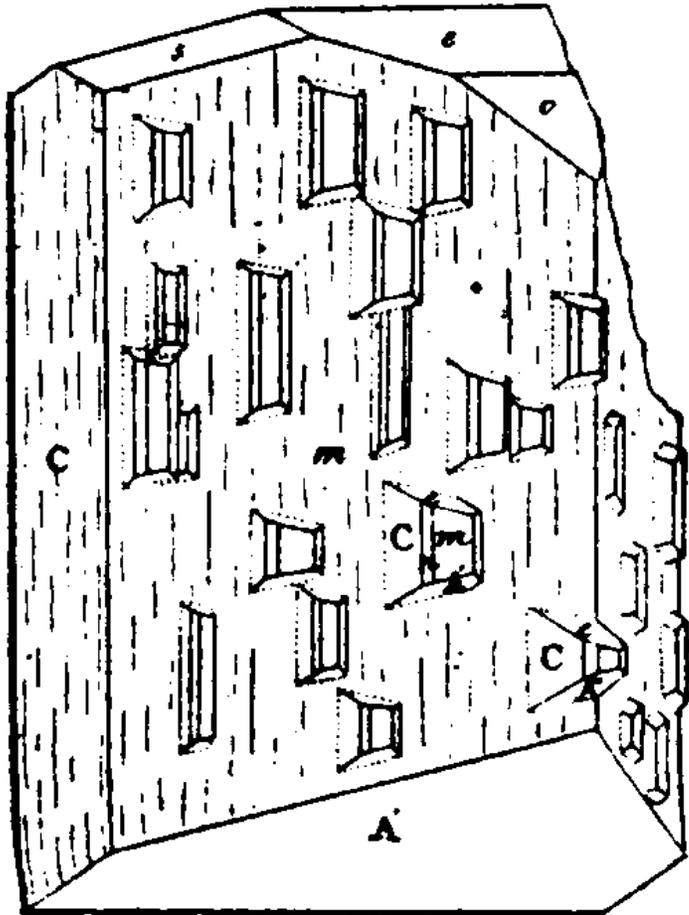
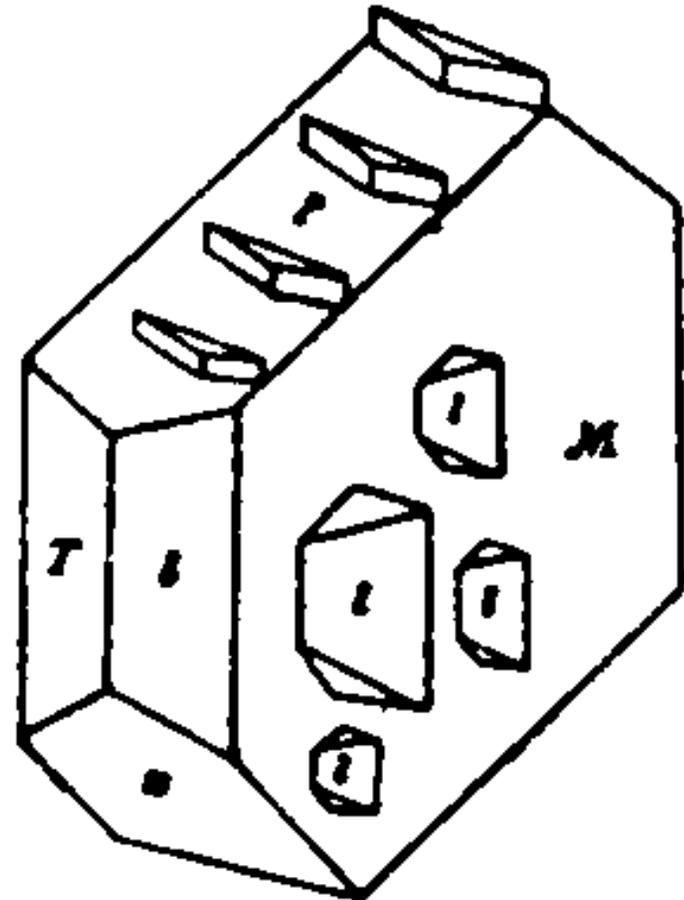


Fig. 251.

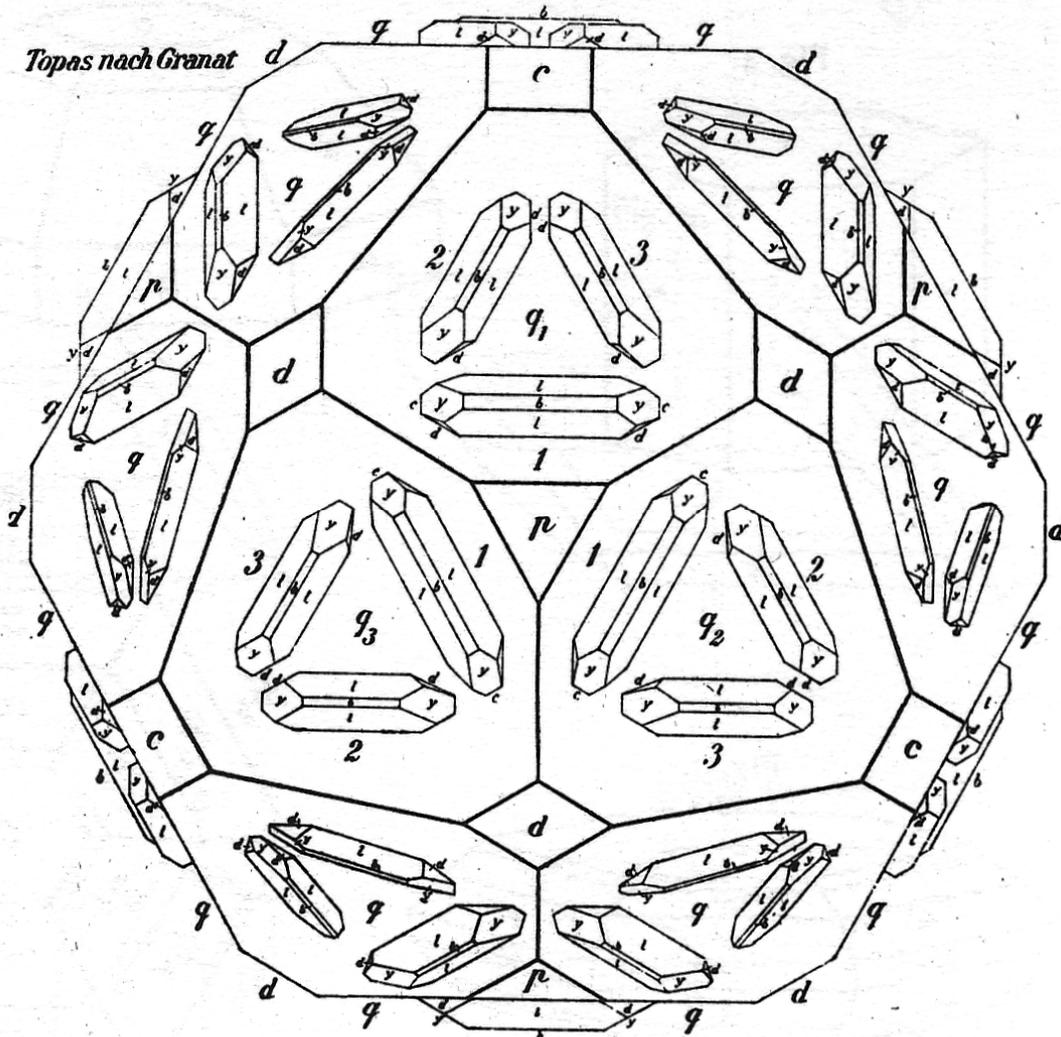


Эпитаксия альбита на ортоклазе

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Эпитаксия

Fig. 94.

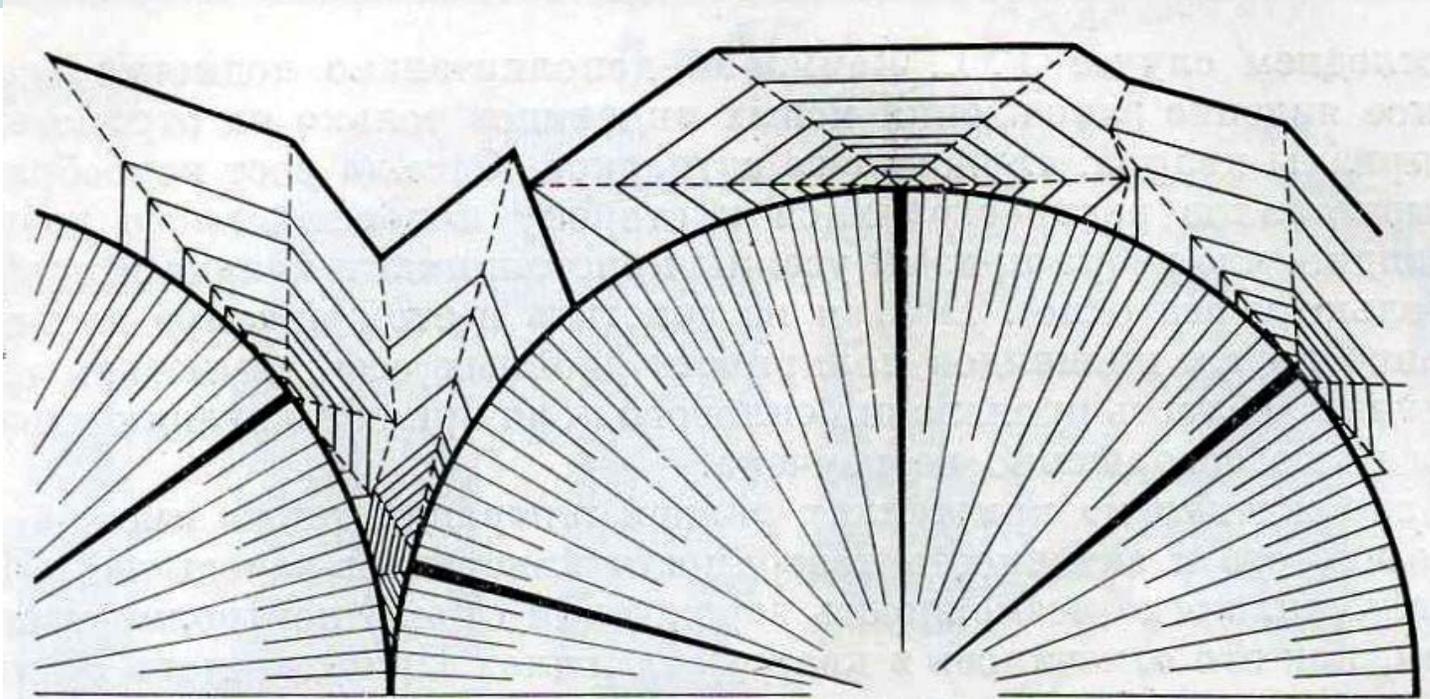


Эпитаксия
топаза на гранате

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Эпитаксия

О зарождении = эпитаксическом нарастании кварца на халцедон - классический пример, описанный во всех учебниках. Халцедон = тончайше волокнистый кварц образует обычно почковидные сферолиты с гладкой поверхностью. Волокна халцедона вытянуты вдоль оси 2 порядка. В структуре α -кварца оси 2 порядка расположены поперек удлинения. По этой причине кристаллы кварца нарастают на халцедон \perp к удлинению волокон халцедона, т.е. лежат на сферолитах и корках халцедона.



Кварц
«лежит»
на
халцедоне

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Б. Гетерогенное зарождение на готовых зародышах или затравках. Эпитаксия

О зарождении = эпитаксиальном нарастании кварца на кварцин. Кварцин - это широко употребляемое название разновидности люссатита (α -кристобалит), форма выделения которого аналогична халцедону. Кварцин довольно широко развит совместно с халцедоном в низкотемпературных агрегатах кремнезёма, в агатах. Тончайшие волокна кварцина вытянуты по [001], что совпадает с удлинением кристаллов α -кварца.



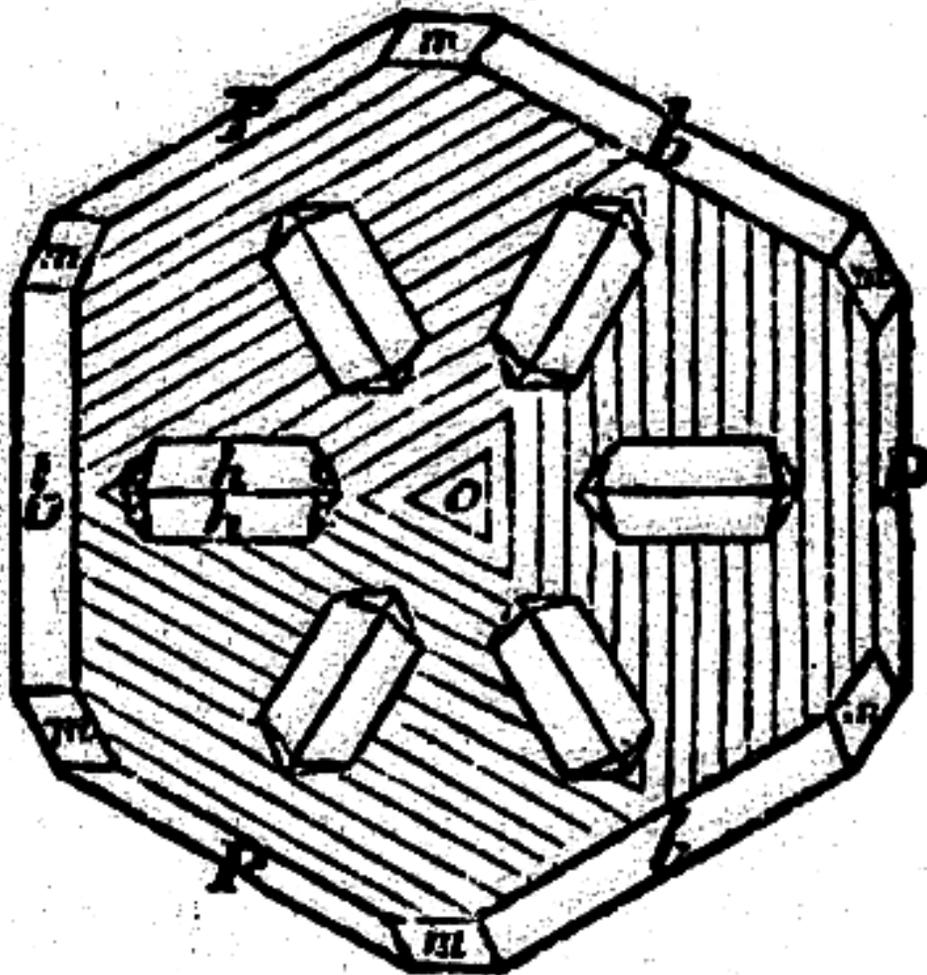
Поэтому эпитаксиальные нарастания кварца расположены параллельно удлинению волокон кварцина, т.е. «стоят» на сферолитах и сферолитовых корках кварцина

Голубоватые прослои – кварцин.
В центре – кварц. 180 мм.
Агат Голутвина, южное
Подмосковье

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

Псевдоэпитаксия (кажущаяся эпитаксия)

Fig. 24.



Призмы рутила на пластинчатом кристалле гематита. Ориентировка призм рутила обусловлена формой исходного кристалла ильменита, за счёт которого возник рутил

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2В. Гетерогенное зарождение на готовых затравках – на чужой подложке

Зарождение минералов на кристаллах другого минерала без определённой ориентировки с образованием незакономерных срастаний в природе распространено наиболее широко.



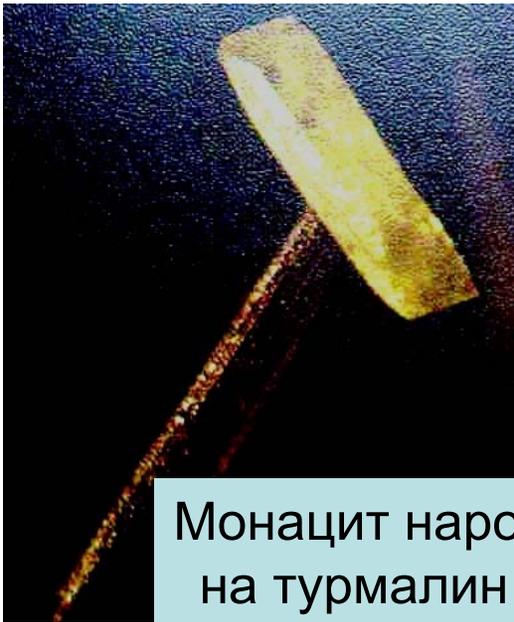
Ромбоэдры
родохрозита
наросли
на агрегат
серебра.
38 мм.
Ушис-
Часиа,
Перу



Октаэдры флюорита наросли на раухварц.
14 мм. Valser Tal, Швейцария

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

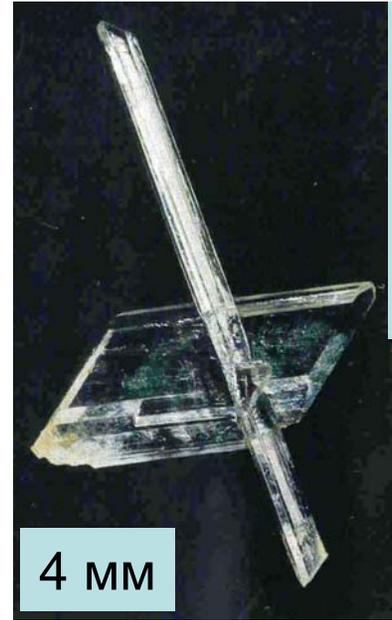
2В. Гетерогенное зарождение на чужой подложке



Монацит вырос на турмалин



Титанит вырос на эпидот



4 мм

Пластинчатый кристалл гипса вырос на иглу гипса. Колорадо



40 мм

Таблитчатый кристалл барита вырос на проволочное серебро. Дзезказган, Казахстан

63 мм



Кристалл кальцита вырос на агрегат доломита. Shangbao, пров. Хунань, Китай

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2В. Гетерогенное зарождение на чужой подложке



Пластины гематита
наросли на корку
кристаллов кварца

Wilkes County,
Джорджия, США

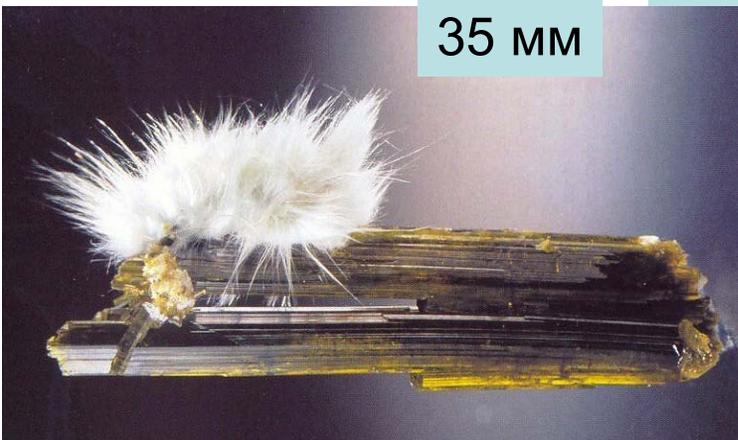


Кристаллы аметиста наросли
на агрегат кварца



Агрегат кристаллов
лепидолита
нарос
на кристалл
верделлита-эльбаита

35 мм



Игольчатые
кристаллы
тремолита
наросли на эпидот.
Монблан,
Швейцария

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение 2В. Гетерогенное зарождение на чужой подложке



Тонкопластинчатые кристаллы барита выросли на призму авгита 1 мм



Кристаллы филлипсита и красного смектита выросли на иглы авгита. 4 мм

Graulai, Эйфель, Германия

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2В. Гетерогенное зарождение на готовых затравках – на чужой подложке

Зарождение минералов на кристаллах другого минерала без определённой ориентировки с образованием незакономерных срастаний в природе распространено наиболее широко. Но даже в случае отсутствия ориентирующего воздействия кристаллической структуры субстрата на зарождающиеся индивиды, эти последние могут самоориентироваться на поверхности. Такое полярное взаимодействие с любым, даже полиминеральным субстратом характерно для гемиморфных кристаллов, т.е. тех у которых имеются полярные оси. Так, каламин = гемиморфит прирастает к субстрату отрицательным концом оси [001], кристаллы полевых шпатов обычно прикрепляются к основанию друз положительным концом оси [100], кристаллы турмалина как правило ориентированы вверх отрицательным концом оси L_3 , т.е. аналогичным полюсом (это тот конец кристалла, который при нагреве заряжается +, антилогичный заряжается -; при охлаждении заряды на полюсах меняются). Кристаллы флюорита, галенита, галита, сильвина в большинстве случаев прикрепляются к поверхностям гранью октаэдра [111].

Нередко зарождение происходит вдоль дислокаций кристалла-подложки, в том числе вдоль изломов и расколов кристаллов.

Весьма распространено зарождение на присыпках – кристаллах, а нередко обломках кристаллов, упавших сверху и лежащих на верхних поверхностях растущих кристаллов. Естественно присыпки характерны для условий роста в полостях. Иногда течение раствора может «прибить» небольшие кристаллы к боковым и к нижним граням больших кристаллов.

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Г. Гетерогенное зарождение на чужой подложке.

Присыпки



Присыпки кварца на кварце

Присыпки халькопирита на кварце



Кварц с присыпками гематита. 95 мм. Оранжевая река. Намибия



Присыпки – шапочки кальцита на раухкварце



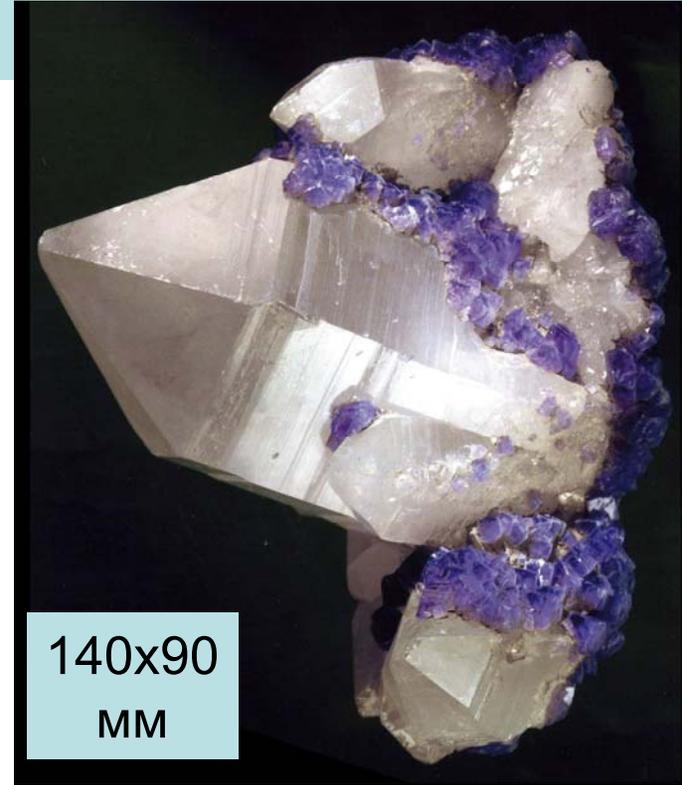
Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Г. Гетерогенное зарождение на чужой подложке.



Присыпки

Присыпки
анатаза на
горном
хрустале
24 мм.
Val Bedretto,
Тессин



140x90
мм

Присыпки флюорита на
кристаллах кварца.
Piaotang, Китай



155
мм

Присыпки – шапочки кальцита на хромамезите.
Сарановское, Западный Урал

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Г. Гетерогенное зарождение на чужой подложке.

Присыпки

Присыпки куприта
на куприте



50
мм

Рубцовское,
Алтай



Присыпки
клинохлора на
титаните.
Альпийские жилы

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Г. Гетерогенное зарождение на чужой подложке.

Присыпки



Присыпки клинохлора
на ангидрите.
Альпийские жилы.
Тоннель под
перевалом
Сен-Готтард.
Швейцария

Иногда количество присыпок так велико, что они полностью отравляют отдельные участки граней или целые грани кристаллов. Дальнейший рост таких участков кристалла прекращается. В результате, кристалл может приобрести весьма своеобразные формы

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

2Д. Гетерогенное зарождение на чужой подложке - на пузырьках газа в расплаве

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

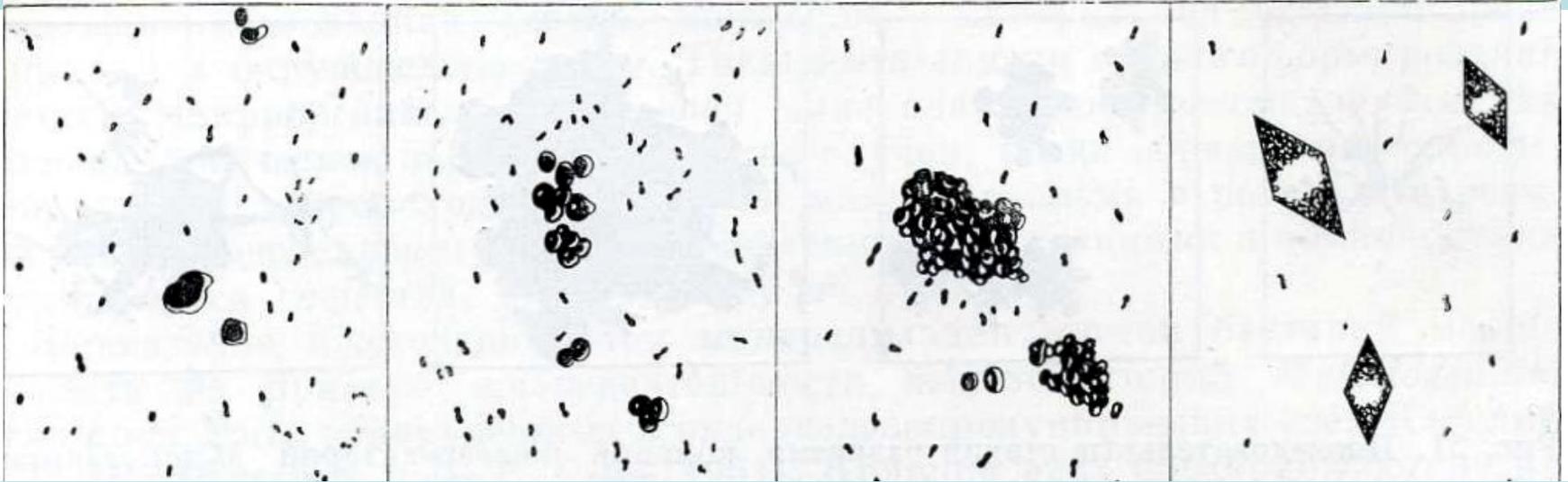
3. Зарождение при участии живых организмов и в них самих

К гетерогенному зарождению можно отнести зарождение кристаллических фаз при участии живых организмов и в них самих, т.е. биохимическое образование минералов. Зарождение микрокристаллов некоторых минералов происходит внутри клеток особых видов бактерий, которые в результате своей жизнедеятельности либо выделяют эти кристаллики в окружающую среду, либо полностью замещаются ими. Тионовые бактерии выделяют кристаллики S_8 : среда их обитания подземные воды с H_2S и углеводородами нефтяного происхождения.

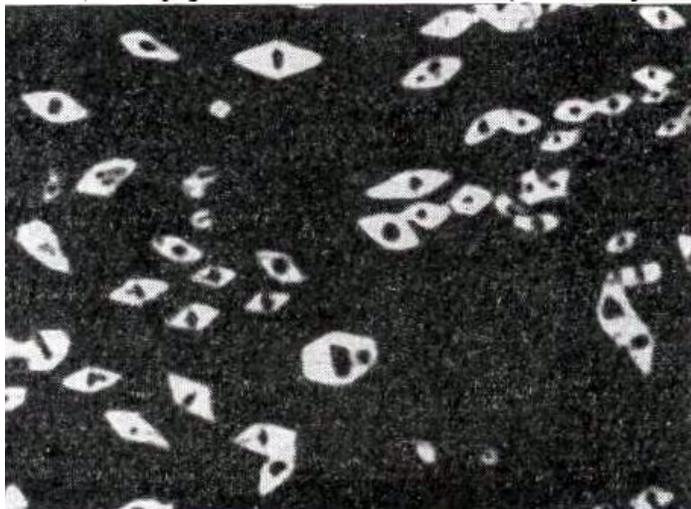
Электронно-микроскопические исследования показали, что бактерии *Aquaspirillum magnetotacticum* в морской воде в анаэробных условиях генерируют внутри клетки цепочки примерно из 10 кристалликов магнетита, удлиненные по [111]. Мельчайшие кристаллики магнетита и их цепочки генерируются и в головном мозгу птиц; именно поэтому сезонная миграция птиц обычно проходит вдоль магнитных силовых линий Земли. Есть подобные образования и в мозгу человека. Но человек (мы с Вами в том числе) утратил способность ориентироваться по магнитным силовым линиям Земли.

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

3. Зарождение при участии живых организмов и в них самих



Стадии развития кристалликов серы на палочковых тиобактериях



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

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

3. Зарождение при участии живых организмов и в них самих

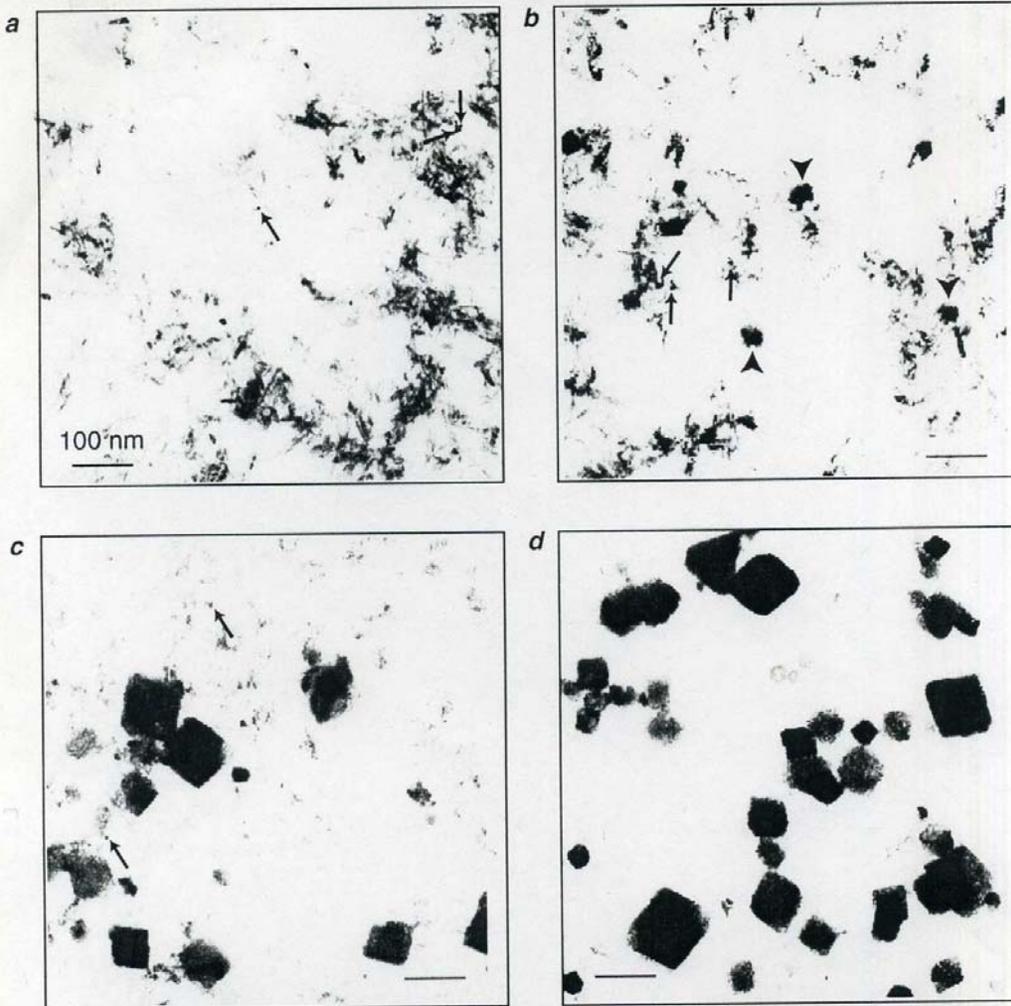


FIGURE 4. TEM images of magnetite formation in TOR-39 cultures at different times of incubation at 65 °C. (a) 10.33 h. (b) 11.5 h. (c) 24 h. (d) 22 d (528 h). Thin arrows in a, b, and c point to magnetite nuclei; large arrow heads in b point to growing magnetite crystals. Scale is 100 nm for all images. Note changes in individual particle size, the range of sizes, and the decrease of Fe³⁺ oxyhydroxide with time.

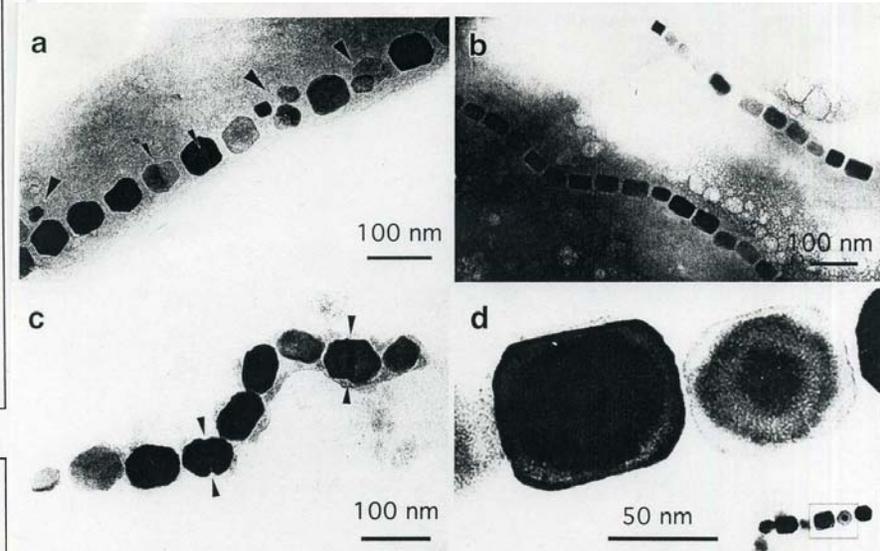


FIGURE 1. Low-magnification TEM micrographs of chains of magnetosomes, showing various morphologies. (a) Cuboctahedral crystals, twinned crystals (small arrows), and clusters of small crystals (large arrows) in *M. magnetotacticum*. (b) Rectangular crystals in strain MV-1. (c) Elongated crystals, some with re-entrant angles characteristic of twinning (arrowed), in strain MV-4; (d) Rectangular crystals with thickness fringes in strain MC-1.

Нанокристаллы магнетита
в теле магнетотакт. бактерий

Индивиды. Рост кристаллов. Зарождение

3. Зарождение при участии живых организмов и в них самих



Микрокристаллы
магнетита
в мозгу
человека

Судя по их наличию,
люди, как и птицы,
могли быть в
состоянии
ориентироваться
по магнитным
силовым линиям
Земли.

Возможно, в древности
так и было

