

«Видом как деревце»

Растения и минералы порой обнаруживают поразительное внешнее сходство. В прошлом это толкало естествоиспытателей на смелые обобщения. Саксонский профессор И.Ф.Генкель (1679–1744), учитель молодого Михаила Ломоносова, в сочинении «Сатурническая флора. О родстве растений с царством минералов» утверждал, что между растительным и каменным царствами существует изначальное родство, что растения подражают рудным жилам, а руды и минералы «произрастают» подобно растениям. По-видимому, подобные идеи не были чужды и К.Линнею, когда он пытался распространить на минералы принципы своей номенклатуры растений и приписывал кристаллам «отцовское и материнское начала». Против такого подхода протестовал много сделавший в минералогии и других естественных науках И.В.Гете, который опубликовал в 1789 году письмо к коллеге «О кристаллизации и произрастании». Попытки представить некоторые минеральные формы как переходные от кристаллов к растениям предпринимались вплоть до конца XIX столетия. Что же послужило поводом искать — и находить — сходство между «косным» минералом и живым организмом, традиционно противопоставляемыми друг другу?

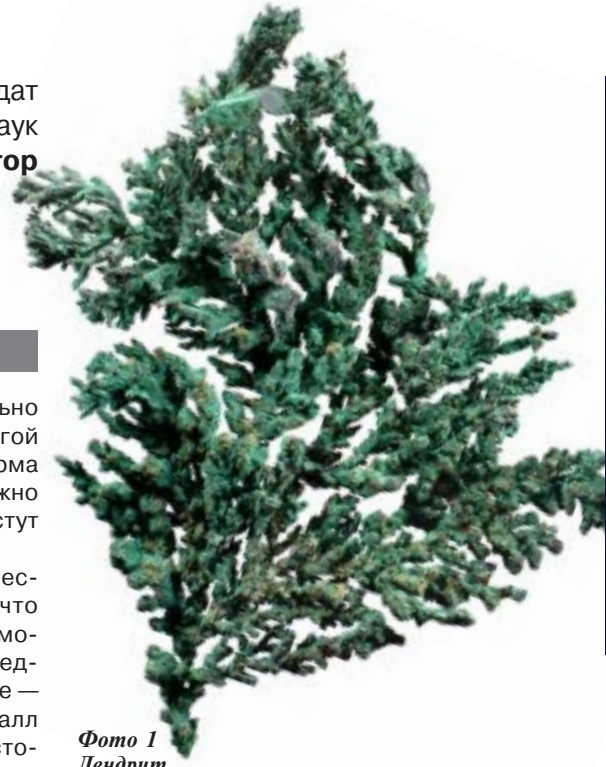
Работая в 1741 году над «Каталогом камней и окаменелостей минерального кабинета Кунсткамеры Академии наук» (будущего Минералогического музея РАН им. А.Е.Ферсмана), М.В.Ломоносов включил в него, в числе всякого рода «монстрозитов», описания «железных цветов» меди и серебра «видом как деревце». Сегодня подобные экспонаты можно видеть и в минералогических музеях, и в частных коллекциях (фото 1). Минералогии именуют их «дендритами», что как раз и означает «видом как деревце» — в переводе на греческий язык, согласно традиции минералогической номенклатуры. Дендриты самородной меди часто покрыты зелеными налетами «вторичных» минералов — малахита $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ и атакамита $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_2$. Почему кристаллы минералов принимают столь

причудливую форму, действительно напоминающую растения? И с другой стороны, какой должна быть форма кристалла? Чтобы узнать это, нужно понять, как и, главное, почему растут кристаллы.

Ответ на последний вопрос известен: кристаллы растут потому, что этого требует второе начало термодинамики. Точнее, одно из его следствий: процессы во всякой системе — в данном случае в системе «кристалл + питающая его среда» — идут в сторону уменьшения свободной энергии (той части энергии системы, которая может совершать работу). Носители свободной энергии — это главным образом некомпенсированные химические связи частиц кристаллизующегося вещества, хаотично распределенных в питающей среде — растворе, расплаве или газе. Когда эти частицы объединяются в кристалле, связи взаимно компенсируются, а их свободная энергия переходит в теплоту и рассеивается. Кристалл растет постольку, поскольку уменьшается свободная энергия системы.

На поверхности кристалла все же остаются свободные связи, так как у наружного слоя частиц они компенсированы только изнутри, со стороны тела кристалла. Поэтому поверхность тоже несет свободную энергию, создавая вокруг кристалла силовое поле — именно оно и берет на себя «механику» кристаллизации. Более того, с ростом кристалла растет и эта часть свободной энергии, поскольку увеличивается поверхность. Но количество компенсированных связей растет быстрее — как куб линейного размера, тогда как поверхность — лишь как квадрат размера. В результате свободная энергия системы уменьшается, что и служит с энергетической точки зрения побудительной причиной кристаллизации.

Но раз поверхность кристалла — носитель свободной энергии, то принцип минимизации следует распространить и на нее: наращивая массу, кристалл одновременно стремится обрести наиболее компактную форму с минимальной, при данной массе, поверхностью. Такая форма назы-



*Фото 1
Дендрит
самородной меди (покрыт налетом
малахита и атакамита). Джезказган,
Центральный Казахстан
(все фото — автора)*

вается равновесной. Казалось бы, здесь и ответ на поставленный вопрос: именно равновесной должна быть форма кристалла. Но откуда же в таком случае берутся «монстрозиты» видом как деревце? И вообще: равновесная форма — единственная для каждого минерала, тогда как любой минерал известен в разных формах. Например, для кальцита CaCO_3 их насчитано около полутора тысяч.

Насколько важен внешний облик кристалла? Выяснить это можно, оценив вклад внешности кристалла в энергетический баланс кристаллизации. Примем упрощающие допущения: форма кристалла — куб; плотность поверхностной энергии на всех гранях одинакова. Переход 1 моля вещества в кристаллическое состояние высвобождает энергию в десятки килоджоулей. Для меди 1 моль составляет 64 г; для большинства других минералов 50–250 г. При плотности меди $8,6 \text{ г/см}^3$ объем кристалла равен $7,44 \text{ см}^3$, ребро куба $1,95 \text{ см}$, общая поверхность граней $1,95^2 \cdot 6 \approx 23 \text{ см}^2$. Плотность поверхностной энергии кристаллических тел обычно не превышает 10^{-7} кДж/см^2 . Получается, что вся поверхностная энергия нашего кристалла составляет величину порядка 10^{-6} кДж , то есть очень малую долю общего энергетического итога процесса кристаллизации. Даже если по какой-либо причине форма кристалла отклонится от равновесной настолько, что его поверхность раз-



Фото 2
Дендрит нашатыря. Рават, Таджикистан

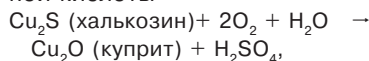
растет в тысячу раз, вклад ее в энергетический баланс все еще остается весьма скромным.

Другое дело, если кристаллизация идет вблизи состояния равновесия, то есть при весьма малом пересыщении питающего раствора. В этом случае энергетический эффект от наращивания массы кристалла также весьма мал, и влияние формы кристалла становится более ощутимым. Поэтому малое пересыщение энергетически стимулирует приближение к равновесной форме. Но чтобы получить ее в чистом виде, свободной от любых несовершенств, необходимо, чтобы в процессе кристаллизации пересыщение было не «весьма малым», а бесконечно малым, и рост кристалла, следовательно, бесконечно медленным. Иными словами, равновесная форма кристалла — это такая же абстракция, как, скажем, понятие идеального газа. Она необходима для теоретических построений, а также для изображения абстрактных абсолютно совершенных кристаллов. Энергетический вклад формы существует лишь на начальной стадии роста, когда масса кристалла еще мала. Поэтому мелкие кристаллики, как правило, совершеннее крупных.

Чем дальше от состояния равновесия, то есть чем выше степень пересыщения питающего раствора, а значит, и возможная скорость роста, тем безразличнее к форме система в целом и сам растущий кристалл. Кристалл в таких условиях стремится поскорее набрать массу и не особенно заботится о своей внешности. Облик его диктуется не столько стремлением к равновесной форме, сколько приспособлением к конкретной об-

становке. И это — счастливое обстоятельство: оно не только порождает разнообразие форм природных кристаллов, но и снабжает кристаллы «автобиографиями» — персональными признаками собственного происхождения.

Вернемся к нашему дендриту меди (фото 1). Большей частью самородная медь образуется при окислении рудных минералов — медных сульфидов. Под действием воды, обогащенной атмосферным кислородом, сульфид меди (например, халькозин) окисляется до оксида (куприта) и серной кислоты



а те, в свою очередь, реагируют между собой с образованием самородной меди:



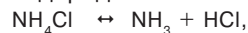
Таким образом, кристаллизация самородной меди идет одновременно с продуцированием самого ее вещества, а кристаллизатор — полость или щель в горной породе — выполняет роль реакционного котла. Но если бы мы захотели разобраться в энергетическом раскладе процесса, то следовало бы условно разделить его на две фазы: реакцию продуцирования частиц меди и отдельно — сборку из этих частиц кристалла самородной меди.

Питающий раствор застаивается в трещине, где растет медный самородок. Питание он получает только за счет диффузии реагентов. Пересыщение достаточно велико, чтобы обеспечить высокую скорость роста, но вялый массоперенос к поверхности самородка обрекает его на голодный режим. И наш кристалл сам берется за дело: он растет навстречу источнику питания. Огибая препятствия, проникая в промежутки между сосед-

ними кристаллами, он разрастается отдельными ветвями, каждая из которых стремится в сторону более крепкого раствора и подальше от конкурирующих соседних ветвей. Вопреки требованию минимизации, поверхность развита чрезвычайно, цель достигнута за кратчайшее время, энергетическая же цена такого компромисса невелика: это та мелочная дополнительная плата, которую можно было бы получить, по всем правилам дожидаясь достижения равновесной формы. Так образуется дендрит.

Но ведь именно так растут дерево и кустарник, и их ветви разрастаются в разные стороны тоже в стремлении к источникам питания — к свету и воздуху. Можно понять чувства И.Ф.Генкеля: между минералами и растениями в самом деле есть что-то общее — не только внешнее сходство, но и способность к примитивной приспособительной реакции.

Вот еще один представитель дендритов — природный нашатырь NH_4Cl (фото 2). В отличие от медного, ветви этого дендрита параллельны, что дает основание считать его, пусть с некоторой натяжкой, монокристаллом. Образовался он при подземном пожаре залежи каменного угля. Нашатырь встречается также среди продуктов извержения вулканов. Нашатырь знаком каждому, кому приходилось заниматься пайкой. Это лучшее средство для чистки паяльника: нашатырь мигом удаляет окалину с погруженного в него нагретого жала. При этом часть нашатыря «возгоняется», образуя белый дым. На самом деле под действием высокой температуры он разлагается на аммиак и хлористый водород:



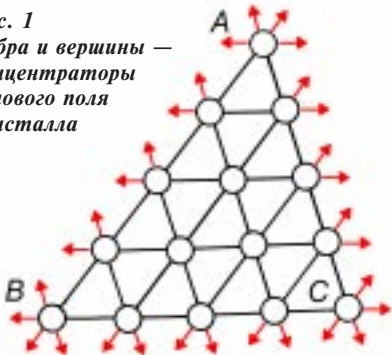
которые тут же реагируют друг с другом, и реакция идет в обратном направлении с образованием дыма из кристаллических частиц нашатыря. Разложение происходит на контакте с жалом паяльника при высокой температуре, а синтез — при относительно низкой, дальше от источника тепла. При 335°C наступило бы равновесие и содержание участвующих в процессе веществ не менялось бы.



Аналогично пересыщению при кристаллизации из раствора, действующей силой кристаллизации в газовой фазе служит переохлаждение — отклонение температуры системы от температуры равновесия. Если оно очень мало, то медленно растут совершенные кристаллы, а форма их приближается к равновесной. На фотографии нашатыря она показана в верхнем левом углу; это ромбический двенадцатигранник, или, как его называют в кристаллографии, ромбододекаэдр. С увеличением переохлаждения скорость роста лимитируется массопереносом, и могут возникнуть проблемы с питанием растущих кристаллов. Тогда форма их все более усложняется и отклоняется от равновесной. Резкое, глубокое переохлаждение приводит к быстрому образованию множества микроскопических кристалликов — дыма. Таким образом, по виду кристаллов можно судить об условиях их образования.

Поскольку наш кристалл имеет значительную величину, следует предположить, что вырос он не очень далеко от источника тепла. Но и не слишком близко, о чем говорит сложная, явно неравновесная форма. Значит, скорость роста могла быть сравнительно высокой, но, как в примере с медью, ее ограничивал медленный темп подачи «строительных материалов». В застойной атмосфере непрветриваемой полости рост кристалла происходил в диффузионном режиме. Вблизи граней концентрация строительных материалов была очень низкой, так как они быстро усваивались растущим кристаллом, а диффузия не справлялась с подачей новых частиц. В лучшем положении находились выступающие части кристалла — ребра и в особенности вершины. Они глубже проникали в питающую среду, да и внешнее силовое поле кристалла здесь было сильнее, так как на ребрах и вершинах больше остаточных свободных связей (рис. 1). В таких условиях ребра и вершины растут быстрее граней. Возникают специфические формы, именуемые скелетными

Рис. 1
Ребра и вершины — концентраторы силового поля кристалла



(кристалл напоминает рыбий скелет), — «реберники» и «вершинники». Идеализированный, абстрактный скелетный кристалл — это в самом деле просто «скелет», не более чем примитивная картинка из плоскостей или линий — траекторий перемещения ребер или вершин кристалла во время его роста. Реальный же кристалл не может состоять из одно- или двумерных геометрических образов: его элементы несут ограничение, свойственное данному веществу.

Если в диффузионном режиме переохлаждение (или пересыщение) велико, то в отдельных выступающих точках реберного скелетного кристалла зарождаются дополнительные центры роста. Такие точки и неровности постоянно возникают на фронте роста из-за неравномерности питания и разного рода флуктуаций, и картина немедленно усложняется благодаря

Рис. 2
Скелет дендрита нашатыря

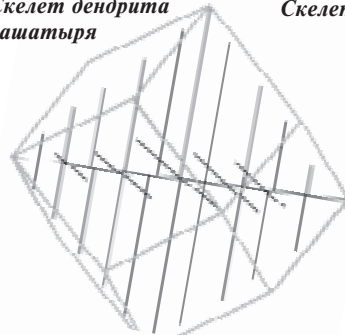


Рис. 3
Схема дендрита нашатыря

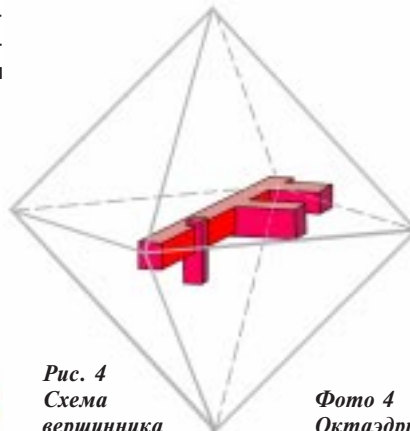
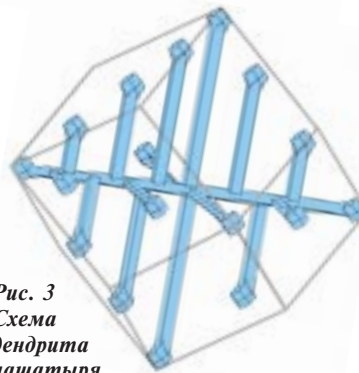


Рис. 4
Схема вершинника кунрита

положительной обратной связи. Фронт роста ребра разрывается — начинается рост отдельными точками. Плоскость — траектория ребра — разделяется на параллельные траектории, и каждая получает собственное ограничение: реберник превращается в батарею вершинников. Наш дендрит нашатыря (фото 2) — как раз такой случай. Его скелет составляют траектории отдельных точек (рис. 2), и каждая траектория обросла плотью кристаллического тела. Внимательно разглядев снимок и призвав на помощь пространственное воображение, обнаружим, что ось дендрита ориентирована по пространственной диагонали ромбододекаэдра, а каждая совокупность параллельных траекторий лежит в диагональной плоскости. Каждая веточка ограничена гранями ромбододекаэдров (рис. 3); правда, форма их почти до неузнаваемости искажена, од-

Фото 3
Скелетный кристалл куприта. Гора Высокая, Средний Урал



Фото 4
Октаэдрический вершинник гроссуляра $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ — кальцево-алюминиевого граната. Река Вилюй, Якутия

нако на свободном конце веточки сохранилась почти идеально — это хорошо видно на фотографии.

После этого не совсем простого упреждения уже нетрудно представить, что кристалл куприта на фото 3 — не что иное, как вершинник-октаэдр. Скелет кристалла состоит из траекторий вершин октаэдра, и таким образом ветви вершинника расположились вдоль его пространственных диагоналей (рис. 4). А огранены они участками граней куба (прямые углы между гранями). Обе формы — октаэдр и куб — конечно же для данного минерала «родные».

Беглый обзор дендритных и скелетных форм минералов дополним, с одной стороны, ярко выраженным, но весьма редким октаэдрическим вершинником граната (фото 4), и с другой — едва намечившейся тенденцией реберного роста галенита — сульфида свинца (фото 5).

Происхождение «кварцевых скипетров» (фото 6) связано с «отравлени-

кварца. Оказавшись в теле кварцевого кристалла в качестве структурных дефектов, ионы железа придают ему аметистовую окраску. Вот почему скипетровидная форма так характерна для аметиста — фиолетовой разновидности кварца. На фото 7 видно, что дымчатые кристаллики кварца, будучи заблокированы примесями,

образуют нормальные полногранные кристаллы. При достаточном массопереносе к поверхности кристалла пустые промежутки скелетного кристалла постепенно зарастают. Скелетный дендрит нашатыря становится все более похожим на ромбододекаэдр, вершинник куприта — на октаэдр и т.д.

Итак, природные кристаллы представляют собой продукты компромисса между двумя ведущими тенденциями — минимизацией свободной энергии системы и минимизацией продолжительности процесса. Такие компромиссы неизбежны,

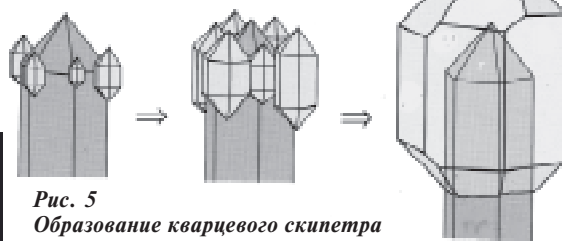


Рис. 5
Образование кварцевого скипетра



Фото 5
Кристалл галенита PbS с признаками реберного роста. Дальнегорск, Приморский край



Фото 6
Скипетровидный кварц. Ватиха, Средний Урал



Фото 7
Скипетровидные кристаллы аметиста. Прибалхашье, Казахстан

ем» роста посторонними примесями, обычно железистыми веществами или органикой (битумами). Появившись в растворе, примесь адсорбируется на поверхности кристалла и блокирует его рост. Однако выступающие части кристалла, главным образом вершины его головки, и здесь оказываются в преимущественном положении. Там кристаллу удается пробиться сквозь экран, и с течением времени наросты на вершинах сростаются в одно скипетровидное утолщение (рис. 5). В процессе образования скипетра небольшое количество железа захватывается кристаллической решеткой

так и остались мелкими и серыми, тогда как самые «пробивные» получили шанс и развились в крупные, красиво окрашенные скипетры аметиста.

В дендритных и скелетных формах известны разные минералы, а для некоторых эти формы особенно характерны. Но это не значит, что дендритный или скелетный рост — специфика тех или иных конкретных минералов. Специфика состоит в условиях образования. В иных условиях куприт, нашатырь, самородная медь, кварц и другие минералы, известные в дендритных или скелетных формах,

поскольку реальные процессы кристаллизации конечны, а «бескомпромиссный» равновесный продукт возможен лишь гипотетически — при бесконечном росте. В природе прекращение роста происходит из-за заполнения имеющегося для кристаллизации пространства, истощения питающего раствора, изменения геологических или физико-химических условий. И если бы не стремление «сделать дело как можно скорее», то вместо прекрасного и бесконечно разнообразного мира природных кристаллов мы имели бы скудный набор образцово-показательных одинаковых кристаллических многогранников.

