

ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛА КАК ДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

В. И. Ракин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, rakin@geo.komisc.ru

Мир кристаллических форм как нечто целое, согласно А. Е. Ферсману [Ферсман, 1955] включает плоскогранные формы роста и кривогранные формы растворения. Для соблюдения строгости мир, по существу, динамических кристаллических форм А. Е. Ферсмана должен быть дополнен множеством статических равновесных форм, а формы роста расширить, включив в них наблюдаемые в природе и эксперименте макроскопически кривогранные формы роста, такие как, например, поверхности пинакоида {0001} на искусственных кристаллах кварца, или скрученные грани кварца, гематита, ряда карбонатов.

Общепризнанно, что форма кристалла отражает не только его структуру [Donnay, Harker, 1937; Hartman, Perdok, 1955], но и условия роста в некотором обобщенном виде, фиксируя совокупные изменения параметров кристаллогенетической системы. Формы растворения аналогично формам роста должны также отражать не только структуру, но и условия растворения. Ситуация осложняется тем, что плоские грани кристалла трансформируются при растворении в округлые поверхности, а такие поверхности на кристаллах, интерпретируются часто как результат истирания и механической полировки. Однако для алмаза, как наиболее износоустойчивого минерала, обычно делается исключение и некоторые типы округлых поверхностей на россыпных алмазах признаются формами растворения [Шафрановский, 1948; Кухаренко, 1955]. Надо признать, что во-первых, нет четких критериев различия поверхностей растворения от поверхностей механического истирания; во-вторых, для округлых поверхностей растворения кристаллов нет общепризнанной системы количественного описания формы и в том числе среднестатистической формы растворения; в-третьих, не установлены физико-химические причины ответственные за образование той или иной поверхности на кристалле.

Поверхность реального кристалла всегда сложна, тем не менее, полярный комплекс нормалей к естественным поверхностям кристалла, отображенный с помощью любой кристаллографической проекции, может выглядеть очень просто, и именно он позволяет наиболее точно охарактеризовать кристаллографическую сущность формы кристалла, которая «записывает» процесс взаимодействия кристалла со средой.

Существование криволинейных поверхностей на кристаллах в ходе неравновесного процесса растворения можно теоретически обосновать использованием особой динамической характеристики кристалла – тензора устойчивости химических связей между атомами (молекулами, строительными единицами) на поверхности кристалла при нормальном растворении [Ракин, 2010].

Будем считать, что в кристаллорастворяющей среде нет конвективных течений, и все процессы массопереноса происходят за счет диффузии. Поток вещества, растворяющегося с кристалла J , в этих условиях можно связать с диффузионным потоком в среде J_D уравнением

$$J = T J_D, \quad (1)$$

где T – тензор устойчивости, выражающий связь между заданным вектором (плотностью потока диффузии – J_D) и индуцированным вектором (плотностью потока растворения – J). Вектор потока диффузии определяется градиентом концентрации в среде

согласно закону Фика, а вектор потока растворения направлен по нормали к поверхности кристалла. Компоненты векторов и тензора связаны уравнениями $J_i = \sum_j T_{ij} J_{Dj}$.

Одновременно с уравнением (1) на поверхности кристалла должно выполняться скалярное уравнение баланса вещества

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_D = P, \quad (2)$$

где $\nabla \cdot \mathbf{J}_D$ – дивергенция плотности потока диффузии. В правой части выражения (2) записано производство вещества, которое должно представлять собой скаляр, полученный из производной потока растворения \mathbf{J} по направлению нормали к поверхности кристалла $P = \nabla_n \cdot \mathbf{J}$.

Вдали от кристалла в растворяющей среде выполняются: уравнение диффузии Фика

$$\mathbf{J}_D = -D\nabla c, \quad (3)$$

и уравнение баланса вещества

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_D = 0, \quad (4)$$

с равной нулю правой частью, которые при удалении от кристалла описывают центрально-симметричное диффузионное поле. Система четырех дифференциальных уравнений, записанных для поверхности кристалла и для среды, определяет процесс растворения в системе «кристалл–среда» в диффузионных условиях.

В компонентах тензора фиксируется не только различие в энергетических характеристиках химических связей между атомами, находящимися внутри кристалла и на его поверхности, но и в ориентации этой поверхности относительно структуры кристалла. Тензор представляет особую динамическую кристаллофизическую характеристику, реализующуюся только на поверхности кристалла и в неравновесных условиях. Например, для алмаза, обладающего высокой симметрией структуры, кристаллофизический тензор второго ранга T_{ij} должен быть симметричным и полярным с шестью независимыми компонентами [Современная кристаллография, 1981]. Однако не все шесть компонентов тензора устойчивости алмаза будут фактически независимы.

Для тензора второго ранга можно построить его характеристическую поверхность, являющуюся поверхностью второго порядка

$$\sum_{i,j} T_{ij} x_i x_j = 1. \quad (5)$$

Среди всех возможных поверхностей второго порядка в декартовом трехмерном пространстве выражением (5) можно описать пять типов поверхностей: эллипсоид, однополосный гиперboloид, эллиптический и гиперболический цилиндры, а также пару параллельных плоскостей. В общем случае, если компоненты тензора выражаются мнимыми числами, то к перечисленным типам поверхностей добавляются еще четыре: двухполосный гиперboloид, мнимый эллипсоид, мнимый эллиптический цилиндр и пара мнимых параллельных плоскостей. Однако последние три типа поверхностей нельзя представить геометрически.

Учитывая, что вектор плотности потока растворения \mathbf{J} всегда направлен по нормали к поверхности, форма кристалла должна совпадать с характеристической поверхностью тензора устойчивости (5). Таким образом, округлые формы растворения также как и плоскогранные формы роста можно описать соответствующими тензорами. Число независимых компонентов тензора может варьировать от одного до шести.

Применяя теорию тензора устойчивости для алмаза бразильско-уральского типа удается решить проблему описания криволинейных форм растворения алмаза. Для проведения морфологических измерений был использован параболический гониометр конструкции А. И. Глазова [Глазов, 1981]. Для удобства работы на гониометре апробирована новая конструкция юстируемого кристаллодержателя, создана настраиваемая гномоническая градусная сетка и две ее разновидности: алмазная и шпинелевая, позволяющие измерять не только углы между рефлексами, но и различать рефлексы двойников, сростков и кристаллов в неправильной кристаллографической установке.

При изучении коллекций округлых якутских, бразильских и уральских алмазов на параболическом гониометре установлен ряд закономерностей в распределениях среднестатистических форм кристаллов. Фактор естественной механической обработки кристалла естественно можно связать с теми поверхностями на кристалле, которые не могут относиться к поверхностям второго порядка.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы ОНЗ РАН (09-С-5-1022).

Литература

- Глазов А. И. Методы морфометрии кристаллов. Л.: Недра, 1981. 147 с.
- Кухаренко А. А. Алмазы Урала. М.: Госгеоиздат, 1955. 510 с.
- Ракин В. И. Формирование криволинейных поверхностей кристаллов алмаза при их растворении // Доклады РАН. 2010. Т. 432. № 4. С. 528–532.
- Современная кристаллография (в 4 томах). Физические свойства кристаллов / Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С. и др. М.: Наука, 1981. Т. 4. 496 с.
- Ферсман А. Е. Кристаллография алмаза. Изд-во АН СССР, 1955. 566 с.
- Шафрановский И. И. Кристаллография округлых алмазов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1948. 132 с.
- Donnay I. D. H., Harker D. A new law of crystal morphology extending the law of Bravais // Amer. Mineral. 1937. V. 23. P. 446–467.
- Hartman P., Perdok W. G. On the relation between structure and morphology of crystal. I. // Acta Cryst. 1955 V. 8. P. 49–52
- Hartman P., Perdok W. G. On the relation between structure and morphology of crystal. II. // Acta Cryst. 1955. V. 8. P. 525–529.