

## ОБРАЗОВАНИЕ ПОР В КРИСТАЛЛАХ

А. М. КУЗЬМИН

Какими бы методами не получались кристаллы, как бы медленно не старались выращивать их, желая получить наиболее совершенные многогранники, полученные кристаллы в той или иной степени оказываются пористыми. Природные кристаллы, будут ли они своим происхождением обязаны магматическим расплавам, газообразным и гидротермальным процессам, образуются ли они в условиях поверхностной части земной коры, в наших лабораториях они всегда несут то или иное количество пор.

Имеющиеся в кристаллах поры всегда оказываются выполненными газовыми, газоводными и водными продуктами. Подобные включения в кристаллах частично сохраняются, частично испаряются, и на месте их остаются пустотки. В одних случаях поры возникают одновременно с рождающимся кристаллом — сингенетические (первичные) поры; в других — поры создаются в уже готовом кристалле спустя некоторое время после его формирования как эпигенетические (вторичные) образования.

Методы декрепитации и гомогенизации основываются на положении Сорби, что газовые, газовидные и жидкие включения захватываются кристаллом в период его роста при определенных физико-химических условиях температуры и давления и что камеры непроницаемы для газообразных и жидких включений. Названные методы, в сущности, позволяют в известной мере решить обратную задачу: определить те физико-химические условия, при которых произошел захват кристаллом газоводных продуктов. Отсюда, естественно, для исследователя не безразлична природа образования пор, их положение в кристалле, что должно соответственным образом помочь исследователю выяснить, являются ли поры по своему происхождению сингенетическими (первичными) или эпигенетическими (вторичными).

В основу учения о пористости кристаллов следует положить утверждение академика А. В. Шубникова (1935), что степень совершенства кристаллов определяется всецело величиной агрегатов — молекул (субмикрон, кристаллитов), которые, отличаясь друг от друга в своих размерах хотя бы на весьма малую величину и откладываясь не особенно строго параллельно, не могут образовать идеально ровного слоя даже на первоначальной плоской грани и не могут на ней уложиться плотно. Следующий слой также из нестрогих одинаковых по размерам «субмикрон» формируется на предыдущем слое, несущем микронеровности, и сам

оказывается еще более неровным. Дефектами в укладке подобных субмикронных на грани будут различной величины выступы и углубления, щели и лабиринты каналов и пустоты на формирующейся грани, не занятые кристаллитами, равные 1—2—4 и более молекулам — субмикронам. Сказанное достаточно хорошо подтверждается (рис. 1).

В связи с только что сказанным можно привести примеры из экспериментальных работ по кристаллизации квасцов, кристаллов хлористого натрия и калия. В первом случае были получены проф. А. В. Лаврским и мной кристаллы калиевых и аммиачных квасцов в присутствии 5%

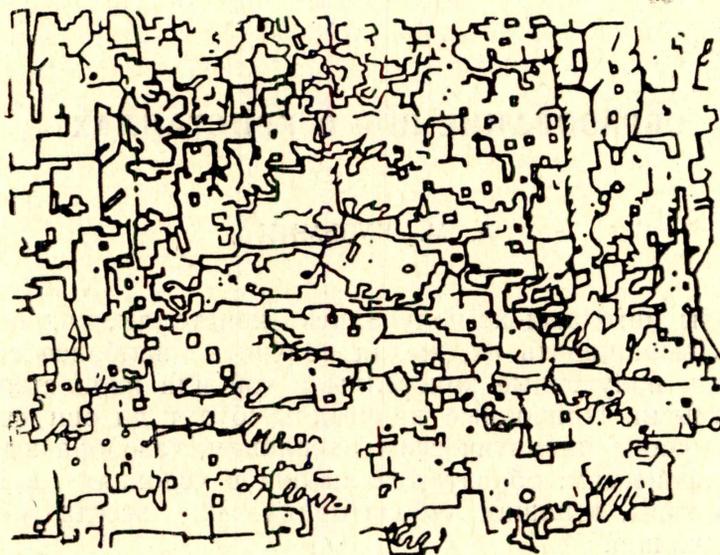


Рис. 1. Поры и каналы, различимые под микроскопом по поверхности кристалла хлористого натрия. Увеличение 120X

раствора буры в форме кубиков размером до одного куб. сантиметра. Особенностью этих кристаллов было то, что они слагались кубиками-кристаллитами величиной от 0,05 до 0,1 мм. Характер укладки кристаллитов-кубиков в полученных кристаллах наглядно подтверждает идею А. В. Шубникова о строении и росте кристаллов (Кузьмин, 1969). Блочное (мозаичное) строение подобных кристаллов квасцов, отсутствие плотной и строгой параллельности в укладке кристаллитов, наличие впадин, щелей, каналов и объемных пустот в каждом отложенном слое,— и все это настолько очевидно, что не требует более детального описания самого факта (Кузьмин, 1969).

Что касается кристаллов хлористого натрия и хлористого калия, то они, надо сказать, дают богатый материал для суждения о природе пористости. Грани призматических кристаллов<sup>1)</sup> и поверхности их торцевых частей несут сложное скульптурное строение. Последнее обусловлено отложением на их поверхности большого числа уплощенных кубических кристалликов, в укладке которых нет строгой параллельности, а сами кристаллы неодинаковой величины и высоты. Кроме того, относительно крупные кристаллы при рассмотрении их под микроскопом оказываются сросшимися из 2, 3, 4 и более очень мелких кристаллитов, которые при укладке их на новую поверхность выступают в сростке то вершинами, то ребрами, то тот или другой кубик-кристаллит несколько поднимается над своими соседями, то по сравнению с ними

<sup>1)</sup> Призматические и пластинчатые кристаллы галондов, полученные из водных насыщенных растворов в присутствии спирта.

отстает в росте и образует в этом случае западинку, равную 1—2—3 кристаллитам. Неравномерное и несплошное покрытие поверхности кристаллов изученных галоидов приводит к возникновению на поверхности их большого числа различной величины и формы выступов и западин, щелей и лабиринта каналов.

Как видно под микроскопом, овальные, округлые, квадратные пустотки — углубления возникают на границе двух, трех, четырех сросшихся кристаллитов, выполненные газоводными продуктами из маточного раствора. В точке соприкосновения 4 кристаллитов часто можно встретить пустотку, которая при больших увеличениях имеет характер четырехгранной пирамиды с вершиной, обращенной вниз. Овальные и круглые пустоты нередко представляют собой канал квадратного сечения, уходящий в глубину кристалла. Прямоугольного сечения каналы, уходя на глубину, то выклиниваются, то расширяются, ветвятся, образуя сложный лабиринт с тупиками и сложными ходами.

При изучении пор, кажущихся округлыми, четко видно, что поры на поверхности грани с глубиной ведут себя двояко: один из них с глубиной выклиниваются или тупо оканчиваются, другие протягиваются на глубину, но вместе с тем на различных уровнях появляются свои, не выходя на поверхность, поры, присущие тому или другому уровню.

На следующем этапе роста только что описанные особенности грани с ее сложной скульптурой будут перекрыты следующим новым слоем соли. При этом частично заравниваются дефекты и вместе с тем происходит захлопывание предыдущих пор с находящимся в них маточным раствором, вновь формирующиеся грани будут нести свои скульптурные особенности и свои дефекты.

В качестве иллюстрации роли пористости кристалла при его выветривании можно привести следующий пример. В музее кафедры Минералогии ТПИ имелся крупный кристалл хромовых квасцов  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  в форме октаэдра с ребром в 12 см. На гранях кристалла имелось достаточно много дефектов в виде очень узких коротких щелей, различимых в 10X лупу, поры; сами грани октаэдра не были идеально гладкими. С течением времени в местах дефектов появилось небольшое число (около 30) оспин в 2—5 мм с ясно концентрически-лучистым строением светло-фиолетового цвета, отвечающие квасцам с меньшим числом кристаллизационной воды. Оспины на поверхности кристалла медленно увеличивались в своих размерах. Появились новые оспины. Однако поверхность кристалла в целом оставалась такой же, какой она была в течение 40 лет. При демонстрации студентам при легком ударе он рассыпался в порошок светло-фиолетового цвета, в котором имелись обломки черно-фиолетовых квасцов. Ясно, испарение части кристаллизационной воды происходило через имеющиеся в кристалле каналы, сообщающиеся с поверхностью.

В дополнение только что сказанного заметим, что в спайных кусках кристаллов каменной соли поры и каналы, которые могли быть выполнены жидкими продуктами, под микроскопом в проходящем свете не видны. Но стоит подобный кусок одной гранью положить на смоченный водой фильтровальный лист бумаги, а затем снова рассматривать смоченную поверхность под микроскопом, будет видно сравнительно большое число пор и каналов, параллельных  $\{100\}$ , выполненных жидкостью. Поднимая и опуская тубус микроскопа, можно наглядно убедиться, что поры — отрицательные кристаллы находятся на различных уровнях. Данный факт может говорить о том, что имеющиеся в кристаллах поры могут между собой сообщаться через систему весьма тонких каналов. В деформированных кристаллах хлористого натрия утрата газоводных включений могла способствовать сама система спайности по  $\{100\}$ .

Поры в кристаллах располагаются закономерно в связи с их ростом. Так, кристаллы галоидов натрия и калия часто оказываются зональными. Число зон в них может быть велико. В кристаллах в 5—4 мм толщины насчитывалось иногда до 40 зон, которые отстоят друг от друга на 0,01—0,001 мм. Сами зоны подчеркиваются наличием в кристалле пор, расположенных параллельно нарастающим граням. Поры имеют характер отрицательных кристаллов. Их размеры колеблются в широких пределах от 0,008—0,0005 мм и меньше в поперечном сечении и от 0,001—0,004 до 0,008—0,02 мм в длину, иногда даже до 0,5—1 мм.

Только что указанные поры, первоначально выполненные маточным раствором, являются теми скульптурными дефектами грани, которые представлены на рис. 1. Число пор вдоль зон определяется размерами отрицательных кристаллов. В их расположении вдоль плоскости зоны можно различать: 1) сближенно-точечные, при малых увеличениях кажущихся сплошной линией; при увеличениях в 200X линия распадается на отдельные разобщенные точечные дефекты, отделенные друг от друга промежутком; 2) точечные, различимые при увеличениях в 50—60X; 3) сближеннопунктирные, пунктирные и разряженнопунктирные, 4) «трубчатые». Кроме того, параллельно граням кристалла в нем имеются пустоты, которые описываются как свили, линзы, петли. Подобных примеров в царстве минералов можно было бы привести большее число.

О пористости минералов в известной мере можно судить по удельному весу. Это особенно характерно для экспериментально полученных галоидных кристаллов. Так, для хлористого натрия вместо 2,168 г/см<sup>3</sup> плотность снизилась до 2,0—1,89 г/см<sup>3</sup>; для хлористого калия вместо 1,99 определена в 1,90—1,8 г/см<sup>3</sup>, а для бромистого калия 2,5 г/см<sup>3</sup> вместо 2,75. Галоиды с пониженным удельным весом содержали обильные жидкие включения. По истечении некоторого времени жидкость испарилась и кристаллы приобрели четко выраженный перламутровый блеск, свидетельствующий о пористости кристаллов.

До сих пор речь шла о пористости кристаллов, образующейся в них в период их роста, т. е. о порах, которые автор относит к сингенетическим. Другая группа пор по отношению к кристаллам является поздней — эпигенетической, возникающая в нем в результате различных причин, обуславливающих появление в кристалле деформаций и различных дефектов в них. Эпигенетические (вторичные) дефекты возникают в результате полиморфных превращений, пластических деформаций в минералах и породах при участии тектонических процессов в результате сжатия и растяжения. Поры в минералах могут возникнуть в результате химических и физико-химических процессов.

Дефекты кристаллов, возникающие в результате полиморфных превращений, тесно связаны с перестройкой внутреннего их строения. Подобный характер полиморфных превращений соответственным образом оказывается на внешней форме кристаллов, на его первичной целостности, на внутреннем строении кристалла, на геометрических константах решетки, на его плотности и на ряде других физических свойств.

Из примеров образования дефектов в результате полиморфных превращений приведем полиморфный ряд кремнезема, из него рассмотрим фазовое превращение  $\beta$ -кварца (870—573°) в  $\alpha$ -кварц (ниже 573°) с температурой инверсии 573°. При этом превращении объем кварца сокращается минимум на 5,5%, отношение его осей  $c_0 : a_0$  для первого равно 1,0934, а для второго — 1.100. Сжатие кристалла при этом фазовом переходе сопровождается сжатием по оси  $a_0$  на 0,0854 А и укорачиванием оси  $c_0 = 0,0517$  А, т. е. сжатие объема происходит неравномерно. Плотность, свойственная для  $\beta$ -кварца, равная 2,51, для  $\alpha$ -кварца увеличивается до 2,655 г/см<sup>3</sup>.

Из приведенного примера ясно, что при фазовых превращениях из одной модификации в другую кристалл испытывает в различной степени деформации в связи с его объемным расширением или сжатием. Эти последние явления по скорости своего развития во много раз опережают скорость процесса перестройки решетки, которая в кристаллах начинается во многих точках и охотнее всего в точках различного рода дефектов. Это неравномерное сжатие кварца при его полиморфном превращении из  $\beta$ -модификации в  $\alpha$ -разновидность приводит первичный кварц в микроблочное строение, обуславливающее в нем при скрещенных николях появление волнистого погасания. Границы блоков и залеченные в кварце трещины являются местом появления микропор с газоводными в них включениями. В этих условиях первичные газоводные включения едва ли сохраняются. Поэтому декрепитация магматического кварца с волнистым погасанием показывает, что взрывание газоводных включений происходит в пределах 200—580°C.

Фазовые превращения перовскитов ( $\text{CaTiO}_3$ ), титанобаров ( $\text{BaTiO}_3$ ), лейцита ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) приводят сначала к блоковому строению, а в пределах каждого блока развивается доменное строение и образование большого числа пор, едва заметные при увеличении в 200X.

Пластические деформации также благоприятствуют возникновению в кристаллах пор любого количества. Например, минералы, обладающие спайностью, пластично деформируются вдоль спайности. При деформации кристаллов по плоскости ясной и особенно несовершенной спайности поры охотно развиваются в плоскости этих направлений. В кристаллах каменной соли скольжения в направлении одной из плоскостей  $\{110\}$  развиваются с большим трением, чем скольжения по плоскости совершенной спайности  $\{100\}$ . Поэтому в каменной соли сингенетические жидкие включения ориентируются в плоскости граней куба, тогда как в плоскости  $\{110\}$  преимущественно развиваются эпигенетические поры. Многократные наблюдения говорят о том, что воды проникают по плоскости скольжения по  $\{110\}$ , производят частичное выщелачивание галита с образованием кубических, прямоугольных параллелепипедов со сторонами, параллельными гранями куба. О том, что эти поры в плоскости  $\{110\}$  являются эпигенетическими, говорит и то, что в некоторых из них имеются осадки гидрата окиси железа и в большинстве случаев за редким исключением оказываются пустыми.

Обильные поры можно встретить в слюдах, подвергая деформации путем изгибания. В этом случае параллельно спайности по  $\{001\}$  происходит расщепление минерала на очень тонкие пластинки. При неравномерном сжатии в них появляются линзовидные пустотки с явно выраженными вокруг них цветами интерференции типа ньютоновых колец. Подобные пустотки, как правило, содержат газы.

Имеется ряд кристаллогидратов, например  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и другие, которые содержат кристаллизационную воду. Кроме того, в кристаллах этих солей нередко содержатся включения маточного раствора. Естественным порядком или вынужденно они теряют воду, что приводит к разрушению кристаллов. Кристаллы галита, барита, содержащие жидкие включения, при нагревании растрескиваются преимущественно по плоскости спайности. Изучение только что указанных кристаллов наглядно показывает, что выветривание и потеря части воды начинается в отдельных точках, затем испарение распространяется на массу. Первоначально прозрачные кристаллы при этом начинают мутнеть и становятся непрозрачными, а при дальнейшем выветривании они легко рассыпаются в порошок.

Итак, кристаллы, с которыми нам приходится иметь дело, далеки от совершенства. В них имеются поры различной формы и величины. В этих порах имеются газы и жидкость или только жидкость; подобные включения могли быть одновременны с образованием кристалла. В этом последнем случае они могли сохраниться в кристалле, если отрицательный кристалл оказался непроницаем для них. Рядом с этим имеются поры, возникшие в кристаллах позже их формирования вследствие различных причин. Подобные поры составляют часть тех пор, каналов, которые могут быть выполнены газовыми продуктами. Пути проникновения газовых или жидких продуктов в поры кристаллов являются путями их испарения, если физико-химическая обстановка неблагоприятна для их сохранения в форме включения.

---