

## ПРИРОДА НЕСОВЕРШЕНСТВА КРИСТАЛЛОВ

### II. Эпигенетические дислокации кристаллов в связи с полиморфными их превращениями

А. М. КУЗЬМИН

Все нарушения, обуславливающие появление различных видов несовершенств в кристаллической постройке, по времени их образования были разделены на сингенетические и эпигенетические [2]. Сингенетические несовершенства кристаллов в их дислокации были рассмотрены в другой статье. Здесь же остановимся на несовершенствах кристаллов, которые своим происхождением связаны с эпигенетическими условиями жизни. По сравнению с сингенетическими дислокациями эпигенетические по своему характеру проявления также разнообразны и пользуются широким распространением. К эпигенетическим дислокациям или нарушениям однородности строения кристаллов, как было отмечено выше, относятся несовершенства, которые развиваются в кристаллах после того, как полностью завершилось их формирование, после чего готовые кристаллы в течение последующей своей жизни оказываются в иных далеко непостоянных физико-химических условиях и подвергаются полиморфным изменениям.

Полиморфные превращения, как известно, тесно связаны с изменением физико-химических условий существования кристалла. Е. С. Федоров обратил внимание на то, что «при температурных изменениях большинство кристаллов, если вообще не все, испытывают существенные изменения, которые превращают данное тело в совершенно другое». Подобные полиморфные превращения, как он писал, тесно связаны с новыми перегруппировками молекул или частей молекул [6]<sup>1</sup>).

Полиморфные превращения могут быть монотропными и энантиотропными. Классическим примером монотропного превращения считается переход алмаза в графит.

Таблица 1

	Структура	Симметрия	Параметры решетки, Å		Плотность	Твердость	Показатель преломления
			$c_0$	$a_0$			
Алмаз	$O^T-Fd3m$	$4G_33G_26P$		3,5597	3,511	10	2,4195
Графит	$D_{6h}^4-P6_3mmc$	$G_66G_27PC$	6,701	2,462	2,23	1—2	1,93—2,07

Для алмаза характерна совершенная спайность по {111}. Оптически изотропен, чаще анизотропен, обнаруживая аномальное двупрелом-

ление, полисинтетическое двойникование и астеризм. Переход алмаза в графит сопровождается удлинением диагонали кубической ячейки алмаза, равной  $6,166 \text{ \AA}$ , вдоль оси третьего порядка до  $C_0 = 6,701$  графита и некоторым сжатием в направлении, перпендикулярном к этой оси, что вместе взятое приводит к увеличению элементарной ячейки и созданию более рыхлой структуры, резкому уменьшению плотности и показателя преломления, появлению весьма совершенной спайности по  $\{0001\}$ , в плоскости которой пачки графита относительно друг друга способны скользить; кристаллы алмаза по той же причине нередко обнаруживают оптическую аномалию, а скольжение [5] по  $\{111\}$  приводит к образованию полисинтетического доменного двойникования. Алмаз в нормальных условиях метастабилен, однако благодаря большому внутреннему трению в этом состоянии может существовать неопределенно долгое время. При  $1400^\circ$  в вакууме или в инертной среде алмаз с поверхности графитизируется. При  $2000^\circ\text{C}$  полностью превращается в графит. По Бонди в настоящее время экспериментально найдены пути прямого превращения графита в алмаз в установке с высоким статическим давлением. При этом полное самопроизвольное превращение графита в алмаз совершается при 125 кб и температуре порядка  $3000^\circ\text{K}$ . Полученный таким путем алмаз с понижением температуры может быть возвращен в исходное положение.

Примером аниотропного превращения является сера. Последняя встречается в 6 полиморфных модификациях, из которых  $\alpha$ -сера и  $\beta$ -сера являются наиболее известными.

Таблица 2

Наименование	Сингония	Геометрические константы $a : b : c$	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Плотность $\text{г/см}^3$
$\alpha$ -сера	ромбическая	0,8131 : 1 : 1,903	112,8	2,07
$\beta$ -сера	моноклинная	0,9958 : 1 : 0,9998 = $95^\circ 46'$	119	1,982 1,958

Ромбическая сера при нагревании до  $95,5^\circ\text{C}$  сначала медленно расширяется. Выше этой температуры, растрескиваясь в порошок, она переходит в моноклинную, а затем около  $119^\circ$  плавится. При обратном процессе из расплавленной массы ниже температуры  $119^\circ$  сера кристаллизуется в форме тонко-призматических и шестоватых кристаллов моноклинной симметрии, которые ниже  $95,5^\circ$  с хорошо различным шумом растрескиваются и превращаются в порошок кристаллов ромбической сингонии. Таким образом, кристаллы серы при своих энантиотропных превращениях подвергаются деформации.

Только что рассмотренные два примера наглядно показывают, что полиморфные превращения кристаллического вещества при переходе из одной модификации в другую сопровождаются деформацией кристаллов, которые приводят как необходимость к разрушению старой фазы и образованию на ее месте новой. Однако перестройка одной модификации в кристаллы другой совершается в различных точках прежнего, особенно в местах его дефектов, с различной скоростью, и, естественно, кристаллическая решетка новой модификации является блоковой, несущей ряд свойственных ей дефектов. Многочисленны случаи, подобных кварцу, лейциту, борациту и многим другим минералам, когда они оказываются по форме кристаллов псевдоморфозами по исходной форме и доменно-блоковыми во внутреннем своем строении.

Из металлов с ярковыраженными полиморфными свойствами приведем олово, встречающееся в природных условиях в самородном состоянии. Олово плавится при температуре 231,9°C. При охлаждении в интервале 231,9—161° оно как  $\gamma$ -модификация имеет ромбическую решетку, обладает очень хрупкими свойствами, легко растирается в порошок с удельным весом, равным 6,6 г/см<sup>3</sup>. В интервале 161—13,2°C олово известно как  $\beta$ -полиморфная разновидность, как белое олово. Его кристаллическое строение отвечает тетрагирной сингонии и обладает плотностью в 7,30 г/см<sup>3</sup>. При изгибании прутьев подобного олова ясно слышен треск, появление которого объясняют трением отдельных кристаллов при деформации. Причинами этого треска могут быть те напряжения, которые возникают в результате быстрого охлаждения олова в изложнице, что в известной мере затормаживает переход его из фазы  $\gamma$  Sn в фазу  $\beta$  Sn. Деформация же способствует «бурному» переходу одной модификации в другую, которая несет на себе ясные следы дислокаций в виде скользящих по ясно выраженной спайности.

Ниже 13,2° белое олово переходит в серую модификацию  $\alpha$  Sn, плотность которой равна 5,7—5,8 г/см<sup>3</sup>, а решетка его кубическая типа алмаза. Переход  $\beta$  Sn в  $\alpha$  Sn при 13,2° совершается медленно, но ускоряется с понижением температуры и достигает максимум при (—) 30°C. Превращение белого олова в серое сопровождается увеличением объема на 25,6%. Этот переход начинается с появления на поверхности белого олова серой разновидности «оловянной чумы» в виде различной величины пятен, бороздок, которые с течением времени увеличиваются в размерах. Оловянная чума развивается не только на поверхности олова, но проникает внутрь металла по порам и трещинам, которые возникают в нем как в период перехода  $\gamma$ -олова в  $\beta$ -олова, так и во время перехода  $\beta$ -олова в  $\alpha$ -олово.

Само белое олово при 13,2° и ниже становится неустойчивым, и достаточно прикосновения к нему серого олова, чтобы ускорить переход  $\beta$  Sn в  $\alpha$  Sn. В наших, например, сибирских условиях зимой модификация белого олова легко превращается в тонко дисперсное состояние, в котором оно физически и химически рассеивается.

Из боромagneзиальных солей приведем барацит —  $Mg_3V_7O_{13}Cl$ , который образует две полиморфные модификации, а полиморфные превращения сопровождаются появлением новых элементов дислокации кристаллов. Модификация  $\beta$ -борацита устойчива выше 265°C, его кристаллы с параметром  $a_0 = 12,10 \text{ \AA}$  [9] относятся к полигирнопланальному классу симметрии. Вторая модификация  $\alpha$ -борацита, устойчивая ниже 265°, относится к дигирной, вероятно, тетрагирной сингонии с константами  $a_0 = 8,54 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 8,54 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 12,07 \text{ \AA}$ , а их отношение  $a_0 : b_0 : c_0 = 1 : 1 : 1,413$ . Исходным материалом для образования  $\beta$ -борацита служит волокнистый стассфуртит, состав и свойства которого отвечают  $\alpha$ -борациту. Перекристаллизация последнего в условиях повышенной температуры и давления [9] приводит к образованию  $\beta$ -борацита<sup>1)</sup>, который в форме хорошо образованных кристаллов с гранями {100}, {110}, {111} встречается вкрапленным в ангидрид. Однако подобные кристаллы представляют собой параморфозу вторичного  $\alpha$ -борацита по  $\beta$ -борациту [9]. Поэтому кристаллы имеют блоковое строение, часто состоят из 12 неправильно огранных ребристых пирамид, которые своими вершинами обращены к центру кристалла, а плоскости ограничения кристалла являются основаниями пирамид. Каждая пирамида блока

<sup>1)</sup> Возможность образования  $\beta$ -борацита при 265° и выше в условиях формирования Стассфуртского месторождения солей вызывает сомнение.

в свою очередь, как и у многих параморфоз, распадается на систему параллельных брусков (доменов).

М. Мемель [10] пишет, что при нагревании  $\alpha$ -борацита по мере повышения температуры увеличиваются линейно размеры ячейки, а около точки перехода в  $265^\circ$  изменение анизотропной  $\alpha$ -модификации в изотропную  $\beta$ -модификацию происходит скачкообразно. Отсюда естественно полагать, что обратный переход кубического борацита в ромбический будет сопровождаться структурными изменениями: распадом на блоки — пирамиды, каждый из которых к тому же становится полисинтетически сдвойникованным (доменным) параллельно основанию, т. е.  $\alpha$ -борацит как параморфоза физически становится неоднородно построенным. Образование блоков и доменной структуры в блоке ведет одновременно к появлению новых дислокаций в кристалле.

Примером полиморфных изменений с многоступенчатыми превращениями может быть кремнезем. Ряд его основных полиморфных модификаций и взаимоотношения между ними проиллюстрируем табл. 3.

Т а б л и ц а

Ряды	Кристаллитовый	Тридимитовый	Кварцевый
Высокотемпературный Низкотемпературный	1470° 1710° $\beta$ -кристобалит	$\beta$ -тридилит 810°	$\beta$ -кварц
	$\beta_1$ -кристобалит	$\beta_1$ -тридимит	573
	270°—180° $\alpha$ -кристобалит	163—117° $\alpha$ -тридилит	$\alpha$ -кварц
	<180°	<117°	<573°

Однако в плане данной работы остановимся на рассмотрении двух достаточно хорошо изученных модификациях  $\beta$ - и  $\alpha$ -кварца, основные особенности которых нашли соответствующие отражения в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

	Температура образования, °C	Симметрия	Параметры решетки Å		$c_0 : a_0$	Плотность
			$c_0$	$a_0$		
$\beta$ -кварц	1000—573	$G_6 6G_2$	5,446	4,989	1,0934	2,51
$\alpha$ -кварц	<573	$G_3 3G_2$	5,3943	4,9036	1,100	2,655

Из данной таблицы следует, что превращение  $\beta$ -модификации кварца в  $\alpha$ -модификацию в связи с понижением температуры ведет к понижению симметрии кристалла, к уменьшению размеров решетки и уплотнению  $\alpha$ -кварца по сравнению с  $\beta$ -разностью на 5,8%. При этом параметр  $c_0$  в направлении главной кристаллической оси укорачивается на 0,052 Å или на 0,97%, а в перпендикулярном к нему направлении параметр  $a_0$  уменьшается на 0,086 Å или на 1,79%, т. е. при переходе  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц ячейки решетки и сама решетка в целом испытывают неравномерное сжатие, которое в относительно большем размере имеет место в направлении  $a_0$ .

Такое сжатие кристаллов приводит к деформации, которая в кристаллах магматического кварца обуславливает появление в нем различно выраженного волнистого погасания. Ось волны подобного погасания в общем параллельна направлению оптической оси  $N_g$ , т. е. волнистое погасание кварца в поляризованном свете является следствием закономерного изменения структуры кристалла при его полиморфных изменениях. Волнистое погасание в одних случаях выражено четко, в других — часто имеет расплывчатый характер и проявляется в форме пятнистого или мозаичного, облачного и дисперсионного и в форме кальцевого погасания от периферии к центру или наоборот, иногда в форме секториального, напоминающего погасание по типу песочных часов.

А. Е. Ферсман, ссылаясь на Сосмана, указывает [7], что при падении температуры с 1000 до 575° объем кварца увеличивается не более, чем на 0,3%, но в момент перехода  $\beta$ -модификации кварца в  $\alpha$ -модификацию происходит сокращение объема на 0,86% по сравнению с первоначальным. При охлаждении в пределах 600—300°С кристаллы кварца претерпевают дальнейшее сжатие на 4,5—5%; ниже 300° сокращение объема  $\alpha$ -кварца продолжается очень медленно. Подобное сжатие пространственной решетки в пределах 1000—25°С вполне достаточно, чтобы вызвать соответствующую деформацию в массе кристалла. При этом сокращение объема кварца происходит в более краткие сроки (по А. Е. Ферсману «катастрофически» быстро), чем это требуется для перестройки решетки  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц. Данное противоречие между необходимостью относительно быстро сократить объем в соответствии с понижением температуры и с относительно медленным темпом перестройки решетки разрешается деформацией кварца в появлении нарушения однородности и в возникновении волнистого погасания.

Что касается фактора тектонического давления, обуславливающего появление механической деформации, которому обычно приписывается возникновение волнистого погасания кварца, то оно само по себе едва ли способно создать подобное явление<sup>1)</sup>, кроме его раздробления. Однако в силу торможения и отсюда запаздывания развития перехода одной модификации в другую волнистое погасание может проявиться в слабовыраженных формах. В этом случае давление извне может ускорить начавшийся процесс деформации и перестройки решетки и тем самым как бы способствовать возникновению волнистого погасания кварца. Так, при переходе  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц нередко выявляется его блоковое строение, которое при тектонических давлениях сплошь и рядом подчеркивается, а сами блоки испытывают некоторое смещение относительно друг друга.

Более четкую картину полиморфного превращения можно показать на лейците —  $KAlSi_2O_6$ , который, например, в достаточно хорошо образованных кристаллах встречаются в лавах и туфах Везувия. При температурах выше 620°С  $\beta$ -лейцит явно кубический, для него характерен тетрагонтриодкгаэдрический облик кристаллов, его геометрическая константа  $a_0 = 13,40 \text{ \AA}$ , оптически изотропный. При температурах ниже 600° и в обычных условиях он анизотропен; в поляризованном свете при скрещенных николях, он распадается на отдельные блоки<sup>1)</sup>, а каждый блок состоит из параллельных квадратных брусков (доменов). Брусочки соседних блоков располагаются взаимно перпендикулярно (рис. 1). В разрезах  $[111]$  картина строения лейцита, как видно из рис. 2, являет-

<sup>1)</sup> Впрочем, в случае проявления общей пластической деформации, например, гранитов, волнистое погасание имеет место одинаково как в кварце, так и в полевых шпатах, слюде, роговой обманке.

<sup>1)</sup> Отметим, что кристаллы лейцита Везувия довольно часто оказываются макродеформированными.

ся очень сложной и меняется с поворотом предметного столика микроскопа (рис. 2, б). Таким образом,  $\beta$ -лейцит с понижением температуры переходит в  $\alpha$ -лейцит квадратной сингонии с геометрическими константами  $a_0 = 12,95 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 13,65 \text{ \AA}$ , т. е. подобное превращение сопровождается сжатием в направлении  $[100]$  и  $[010]$  и расширение вдоль  $[001]$ .

Группа титанатов Ca, Ba, Pb в общем ведет себя аналогично лейциту. Так, перовскит —  $\text{CaTiO}_3$  при обычных условиях слагается из блоков, а каждый блок оказывается полисинтетически с двойниковым [6]. Так же ведут себя титанаты бария —  $\text{BaTiO}_3$ , которые выше  $120^\circ\text{C}$  — точки полиморфного превращения обладают свойствами кубических кристаллов. Ниже этой точки превращения ось зоны  $[001]$  удлиняется на 1%,

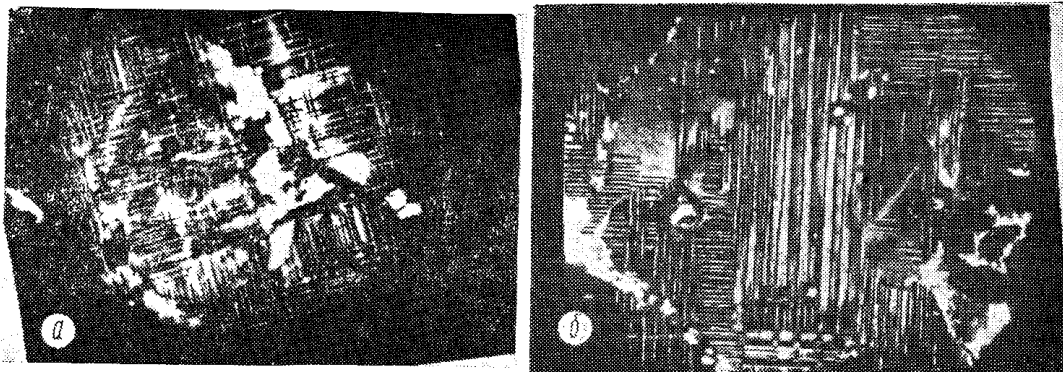


Рис. 1. Оптически аномальный лейцит в разрезе  $[001]$ . *a* — кристалл из большого числа блоков с доменным строением. Увеличение 15 X; *б* — доменное строение одного из блоков того же кристалла лейцита при увеличении в 30 X

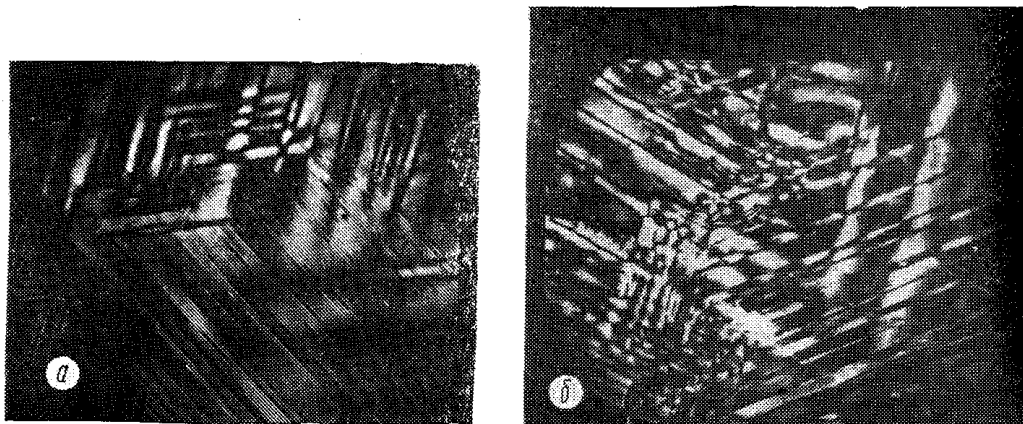


Рис. 2. Оптически аномальный лейцит в разрезе  $[111]$ . *a* — домены пересекаются под углом  $60^\circ$ ,  $120^\circ$ . Увеличение 60 X; *б* — в том же шлифе при повороте на  $30^\circ$  картина доменного строения становится более сложной. Увеличение 60 X

кристаллы становятся квадратными и распадаются при этом на блоки, а каждый блок на домены — систему параллельных брусков, аналогичных лейциту. Кристаллы, подобные титанобару, обладают свойствами

ферроэлектрика. Новое фазовое превращение с понижением температуры для этого соединения наступает при  $+10^{\circ}\text{C}$  и ниже.

Таким же характером изменений при полиморфных превращениях обладают и все прочие аналоги титанабара и перовскита.

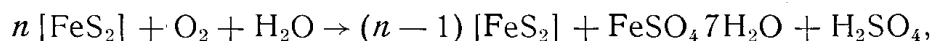
Приведем еще один случай полиморфных превращений, проявление которого зависит от качественных особенностей среды, в частности, имеются в виду минералы сернистого железа, пирит и марказит.

Пирит кристаллизуется из нейтральных или слабокислых растворов, тогда как марказит из более кислых. Поэтому, естественно, если кислая среда нейтрализуется, то образовавшийся марказит оказывается в неустойчивом состоянии и, приспособляясь к новым условиям, претерпевает ряд соответствующих деформаций, связанных с его превращением в пирит. Это превращение сопровождается обычно разрыхлением марказита.

Т а б л и ц а 5

Название минерала	Симметрия	Структура	Размер ячейки	Плотность
Пирит	кубическая	$Ra\bar{3}-T_h^0$	$a_0=5,4176$	5,013
Марказит	ромбическая	$R\bar{m}mm-D_{2h}^{12}$	$\begin{cases} a_0=4,445 \\ b_0=5,425 \\ c_0=3,388 \end{cases}$	4,87

Однако марказит имеет возможность на некоторое время сохранить себя, пожертвовав часть себя. Так, при доступе кислорода и водорода марказит, жертвуя одну частицу  $\text{FeS}_2$ ,



создает вокруг себя необходимую для его существования кислую среду. Поэтому вполне естественно марказиты покрываются белесоватым налетом порошка железного купороса и разрыхляются. Марказиты в музеех, претерпевших длительное охлаждение при увеличении в помещениях влаги, также покрываются игольчатым порошком железного купороса, а дно картонных коробок становится бурым от  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Приведем еще один пример многоступенчатого полиморфизма для аммиачной селитры ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

Т а б л и ц а 6

Фазовые превращения	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Изменение удельного объема, $\text{г}/\text{см}^3$	Теплота превращения		Сингония кристалла
			калор. $\text{г}/\text{м}$	калор. $\text{г}$	
Расплавленная соль $\rightleftharpoons$ I( $\epsilon - \text{NH}_4\text{NO}_3$ )	$169,1 \pm 0,5$	$-0,0542$	1341	16,75	кубическая
I( $\epsilon$ ) II( $\delta - \text{NH}_4\text{NO}_3$ )	$125,6 \pm 0,1$	$-0,013$	981	12,24	тетрагональная
II( $\delta$ ) III( $\gamma_1 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ )	$85,1 \pm 0,1$	$+0,008$	334	4,17	дигирная
II( $\delta$ ) III( $\gamma - \text{NH}_4\text{NO}_3$ )	$48 \pm 3,0$	$-0,0108$	—	—	дигирная
III( $\gamma_1$ ) IV( $\beta - \text{NH}_4\text{NO}_3$ )	$32,3 \pm 0,05$	$-0,0221$	387	4,99	дигирная (бипирамид)
IV( $\beta$ ) V( $\alpha - \text{NH}_4\text{NO}_3$ )	$-18 \pm 2$	$+0,017$	130	1,6	гексагональная

Из только приведенной таблицы ясно, что существованию каждой полиморфной модификации соответствуют определенные физико-химические условия, и каждая модификация устойчива в определенном интервале температур, и их формирование сопровождается определенным количеством теплоты превращения. Каждой фазе полиморфного превращения соответствуют кристаллы определенной сингонии с определенными для них геометрическими константами. Отсюда, естественно, при фазовых превращениях предшествующая полиморфная модификация, переходя в новую с уменьшением или увеличением удельного объема, должна претерпеть физическое разрушение, связанное с перестройкой.

Примеров полиморфных превращений, которые сопровождаются перестройкой внутреннего строения кристалла, различного вида деформациями и нарушениями первоначальной его однородности, можно было привести достаточно много из любого класса минералов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Дмитриевский. О волнистом погасании кварца в горных породах и петрографическое значение этого явления. Труд. геолог. факул. Воронежского гос. унив. Т. XXXIX, 1955.
2. А. М. Кузьмин. Плоскости спайности скольжения у каменной соли (О некоторых дислокациях кристаллов NaCl). Геология и геофизика № 6, 1960.
3. А. М. Кузьмин. Природа несовершенства кристаллов. I. Сингенетические несовершенства кристаллов в связи с их ростом. Изв. Томск. политехн. института, т. 165.
4. А. М. Кузьмин. Микроклин (опыт систематики щелочных полевых шпатов). Изв. Томск. политехн. инст., т. 74, вып. 1, 1953.
- 4а. В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. ГИТ-ТЛ., М., 1953.
5. А. А. Урусовская, Ю. Л. Орлов. О характере пластической деформации кристаллов алмазов. Докл. АН СССР, 154, № 5, 1964.
6. Е. С. Федоров. Симметрия и структура кристаллов. Классики науки. Изд. АН СССР, М., 1949.
7. А. Е. Ферсман. Пегматиты, т. 1, Гранитные пегматиты. Изд. АН СССР, М.—Л., 1940.
8. Bundy F. P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus. J. Chem. Phys., 38, № 3, 1963.
9. Donnay G., Cullerud G. Cornegie Inst. Washington, Year Book, 57, 1958.
10. Memel M. Feinbaulich Untersuchungen am Borazit. Zeitschr. f. Kristall. 88, 1934.
11. Ramdohr P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin. 1955.
12. Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig. 1957.