

Механизмы и причины изменения формы кристаллов в процессе роста

Григорий Иванович СТРАШНЕНКО*

Геолого-промышленное предприятие "Центрально-Уральское", Россия, Екатеринбург

Актуальность публикации состоит в дальнейшем развитии нового направления в минералогической кристаллографии – динамической кристалломорфологии, позволяющей по изменяющейся в процессе роста форме кристаллов получить информацию о физико-химических условиях образования месторождений полезных ископаемых.

Цель работы: теоретическое обоснование и разработка метода морфокинетического анализа и методики построения морфогенетических диаграмм природных кристаллов.

Методология исследования: изучение механизмов и причин изменения формы кристаллов на основе наблюдаемых минералогических фактов и идеализированных геометрических моделей, а также морфометрический анализ комбинационных форм кристаллов.

Результаты. Рассмотрены четыре кинематических механизма сохранения и изменения формы кристаллов. Доказывается, что форма кристалла конкретного минерала прямо определяется пересыщением раствора (переохлаждением расплава, давлением пересыщенных паров). Все иные факторы, такие как температура, давление, водородный показатель pH , окислительно-восстановительный потенциал Eh , активность других ионов, участвующих в минералообразующем процессе, влияют на форму кристаллов опосредованно, изменяя пересыщение раствора. Показано, что в зависимости от направленности и скорости изменения пересыщения в каждом классе симметрии можно выделить 7 морфогенетических рядов закрытых или квазизакрытых простых кристаллографических форм (ПКФ). Каждый ряд представляет последовательность ПКФ, в которой каждая последующая ПКФ замещает предыдущую. Выделены морфогенетические ряды: 1) регрессивный эволюционный; 2) прогрессивный эволюционный; 3) регрессивный прерывистый; 4) прогрессивный прерывистый; 5) регрессивный шоковый; 6) прогрессивный шоковый; 7) переменный. Предложена методика построения морфогенетических диаграмм на примере построения диаграммы для регрессивного эволюционного ряда ПКФ класса симметрии $m\bar{3}m$ кубической сингонии. Приведена морфогенетическая диаграмма переменного ряда, построенная на примере конкретного кристалла касситерита.

Ключевые слова: минерал, кристалл, форма, F-функция, пересыщение, морфогенетический ряд, морфогенетическая диаграмма.

Введение

Форма кристаллов является одним из важных типоморфных признаков, широко используемых в практической минералогии [1, 2]. Обычно она описывается набором символов простых кристаллографических форм (символов Миллера), участвующих в ограничении кристалла. Недостатком такого рода описания является невозможность использования символов Миллера для математического представления непрерывного изменения формы кристаллов в процессе их роста. С целью устранения этого недостатка автором для описания формы кристаллов была предложена количественная мера, названная морфометрической функцией (F-функцией) [3]. С помощью этой функции любая форма кристаллов выражается числом, а её изменение – математическим уравнением. В статье проведен кинематический и кинетический анализ механизмов и причин изменения формы кристаллов с использованием F-функции, что позволяет наметить основные положения общей теории морфогенеза, базирующейся на полевых наблюдениях (феноменах) и результатах экспериментов по росту кристаллов в средах, близких природным. На примере ПКФ класса симметрии $m\bar{3}m$ и кристалла касситерита показана применимость теории морфогенеза для построения морфогенетических диаграмм, являющихся формализованным инструментом решения минералогических задач.

Механизмы изменения формы кристаллов в процессе роста

Изменение формы кристалла происходит путем смены одних простых кристаллографических форм (ПКФ), участвующих в его ограничении, другими ПКФ. В процессе роста в ограничении кристалла остаются лишь те ПКФ, которые характеризуются наименьшей скоростью роста относительно других ПКФ [1]. Грани с большей скоростью роста постепенно вырождаются в ребро или вершину кристалла. В настоящее время форма кристалла описывается с помощью таких принятых в кристаллографии понятий, как ограничение, габитус, облик. Дадим кристаллографически строгое определение этих категорий.

Ограничение кристалла – совокупность всех ПКФ, наблюдаемых на выпуклом многограннике. Описание ограничения представляет перечень ПКФ, либо ряд их символов, обычно расположенных в порядке убывания их морфологической значимости.

Габитус кристалла определяется преимущественным развитием на полиэдре одной или двух, реже трех простых форм. Записывается габитус также в виде ряда символов габитусных ПКФ.

Облик кристаллов чаще всего определяется преимущественным развитием части граней одной простой формы. Например, для кристаллов кубического габитуса облик может быть:

- столбчатый при преимущественном развитии четырех граней одного пояса;
- пластинчатый при преимущественном развитии двух противоположных граней;
- изометричный при равномерном развитии всех граней.

Ограничение и габитус, с одной стороны, и облик с другой, имеют разную природу [2]. Ограничение и габитус кристалла однозначно определяются физическими и химическими условиями среды минералообразования. Из всех теоретически

* ✉ strashnenko_gi@mail.ru

🆔 <https://orcid.org/0000-0002-2008-8359>

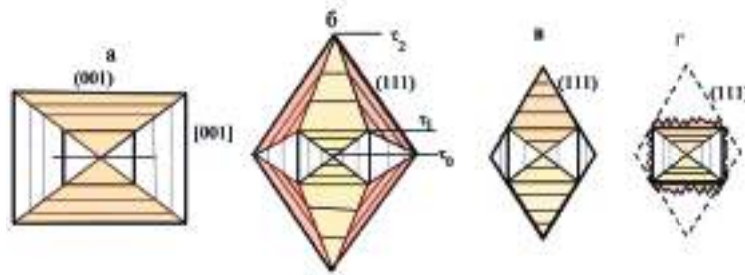


Рисунок 1. Механизмы изменения формы кристаллов в процессе роста.
Figure 1. Mechanisms of changing in the shape of crystals during their growth.

возможных в данной пространственной группе ПКФ при фиксированных физико-химических условиях среды на полиэдре реализуется лишь часть из них. Изменение огранения и габитуса кристалла в процессе роста является реакцией его пространственной группы на изменение условий среды. Облик кристаллов определяется отклонением симметрии питающего потока от сферической под влиянием силы тяжести, либо геометрии кристаллизатора. Предметом следующего рассмотрения является изменение габитуса кристаллов.

Определим употребляемые ниже понятия.

Нормальная скорость роста грани – скорость перемещения грани по нормали, проведенной к грани с точки ее зарождения.

Тангенциальная скорость роста грани – скорость увеличения площади грани.

F-функция – функция линейных и угловых элементов кристалла, являющаяся количественной мерой его формы. Геометрически F-функция представляет площадь полной поверхности идеального кристалла, объем которого в принятой системе мер равен 1. F-функция изменяется в пределах $4,836 < F < \infty$ и определяется по формуле [3, 4]:

$$F = (V)^{-2/3} M, \tag{1}$$

где V – объем кристалла; M – площадь полной поверхности кристалла.

Вершины и ребра кристалла далее рассматриваются как грани размерности соответственно 0 и 1. Скорость роста их будем обозначать символом с соответствующим верхним индексом (v^0 или v^1).

Далее перейдем к характеристике механизмов изменения габитуса кристаллов. Рассмотрим их на примере смены кубического габитуса на октаэдрический. На рис. 1 приведены разрезы кристалла по плоскости (110) для четырех вариантов его роста. Во всех вариантах кристалл зарождается в форме куба и сохраняет ее до момента времени τ_1 .

Вариант 1 (рис. 1, а). Кристалл растет, сохраняя свою форму. Отношение скоростей граней куба и октаэдра определяется неравенством $v_{(100)} < v_{(111)}^0$. Механизм, при котором форма кристалла не изменяется, назовем стабильным.

Вариант 2 (рис. 1, б). С момента времени τ_1 в огранении кристалла появляются грани октаэдра и до момента времени τ_2 форма кристалла сохраняется в виде комбинации куба и октаэдра с постепенным возрастанием доли последнего. Тело кристалла в этом случае образовано пирамидами нарастания граней куба и октаэдра. Отношение скоростей граней определяется неравенством $v_{(100)} > v_{(111)}$. В момент времени τ_2 кристалл приобретает чисто октаэдрический габитус. Механизм изменения формы кристалла, при котором грани обеих ПКФ находятся в фазе активного роста, определим как квазистабильный.

Вариант 3 (рис. 1, в). Октаэдр в огранении кристалла появляется как форма полного торможения: $v_{(100)}/v_{(111)} = \infty$. Тело кристалла в этом случае образовано, как и в варианте 1, только пирамидами нарастания граней куба. В сравнении с вариантом 2 перерождение куба в октаэдр происходит значительно быстрее. Механизм изменения формы кристалла, при котором замещающая ПКФ находится в фазе полного торможения, определим как метастабильный.

Вариант 4 (рис. 1, г). Грани куба покрываются слоем многогранного роста, образованным гранями октаэдра. Образующиеся при этом ложные индивиды унаследуют структуру подложки и представляют с ней монокристалл. Постепенно разрастаясь, этот слой с течением времени преобразуется в октаэдр. Подобного рода механизм изменения формы кристалла определим как регенерационный, или шоковый.

Вместе с тем для двух ПКФ, участвующих в огранении кристалла, существует интервал значений отношения их скоростей роста, в пределах которого обе ПКФ являются комбинационно квазиустойчивыми и могут при постоянстве условий минералообразования сохраняться достаточно долго. Для расчета границ этого интервала Л. Боргстрём применил геометрическую методику, с которой можно ознакомиться в книге Г. Бакли [5]. Сохраняя идею Л. Боргстрёма, выведем формулы для определения граничных отношений скоростей роста граней двух ПКФ более простым способом. На рис. 2 показано перпендикулярное к ребру K сечение двугранного угла, образованного гранями формы 1 и формы 2. Из точки K проведем нормали к граням 1 и 2. Очевидно, что угол α , образованный этими нормалью, равен дополнительному углу к двугранному. Рассмотрим два предельных варианта, в которых ребро K в процессе роста перемещается в положение K' на нормали к грани 2, а во втором случае в положение K'' на нормали к грани 1. Поскольку скорость роста граней кристалла пропорциональна длине их нормалей, в положении K' искомое отношение скоростей роста двух граней определится из $\Delta K'K'a$:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1^k}{n_2^k} = \cos \alpha. \tag{2}$$

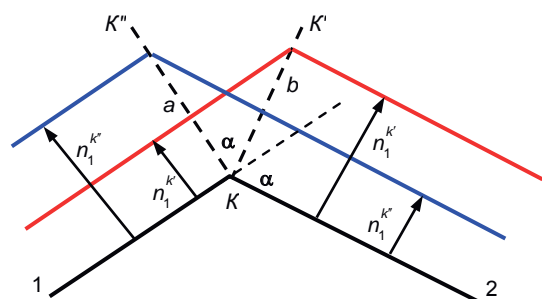


Рисунок 2. Кинематика роста смежных граней двух ПКФ.
Figure 2. Growth kinematics of adjacent faces of two SCFs.

При $v_1/v_2 < \cos \alpha$ рост кристалла переходит в режим торможения граней ПКФ 1. В положении K'' отношение скоростей роста двух граней определяется из $\Delta K K' b$,

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1^{k'}}{n_2^{k'}} = \frac{1}{\cos \alpha}. \quad (3)$$

При $v_1/v_2 > \cos \alpha$ рост кристалла переходит в режим торможения граней ПКФ 2. Обе ПКФ будут комбинационно устойчивыми в интервале определенных ранее граничных отношений скоростей роста их граней, определяемых формулами (2) и (3):

$$\cos \alpha \leq \frac{v_1}{v_2} \leq \frac{1}{\cos \alpha}. \quad (4)$$

Изменение формы кристалла во времени документируется по анатомическим картинам их секториального строения [1, 2]. Покажем на примере конкретных минералов, как изменяют свою форму кристаллы в процессе роста, как работают механизмы этого изменения. На рис. 3 приведена схематическая анатомическая картина кристалла касситерита в плоскости (110). Картина составлена автором по прекрасным зарисовкам кристаллов касситерита, выполненным З. Н. Евзиковой [6]. На картине ось времени совмещена с осью Z кристалла. Полная продолжительность роста кристалла принята за 1 и разделена на 6 стадий. Время τ завершения каждой стадии определено по вырождению какой-либо ПКФ, либо по появлению новой ПКФ в ограничении кристалла.

Стадия I ($\tau = 0,0-0,08$). Кристалл зарождается и растет до $\tau = 0,08$ в форме тетрагональной бипирамиды {111}. Отношение скорости ее граней к скорости виртуальных граней размерности 1 бипирамиды {771} определено по формуле (2): $v_{(111)} / v_{(771)}^1 < 0,79$. Реализуется стабильный механизм изменения формы кристалла (рис. 1, а).

Стадия II ($\tau = 0,08-0,40$). В ограничении появляется новая форма – бипирамида {771}. До $\tau = 0,40$ кристалл растет за счет пирамид нарастания граней бипирамиды {111}. Острая бипирамида {771}, разрастаясь тангенциально, проявляет себя как форма полного торможения: по формуле (3) $v_{(111)} / v_{(771)} > 1,27$. Форма кристалла на этой стадии представляет комбинацию бипирамид {111} и {771} при постепенном с течением времени доминировании последней. В момент $\tau = 0,40$ {111} полностью вырождается и в ограничении кристалла остается только бипирамида {771}. Реализуется метастабильный механизм изменения формы кристалла (рис. 1, в).

Стадия III ($\tau = 0,40-0,48$). Бипирамида {771} переходит в режим активного роста. В момент $\tau = 0,40$ появляются две новые ПКФ: пинакоид и призма {110}, которая является формой полного торможения. Форма кристалла представляет

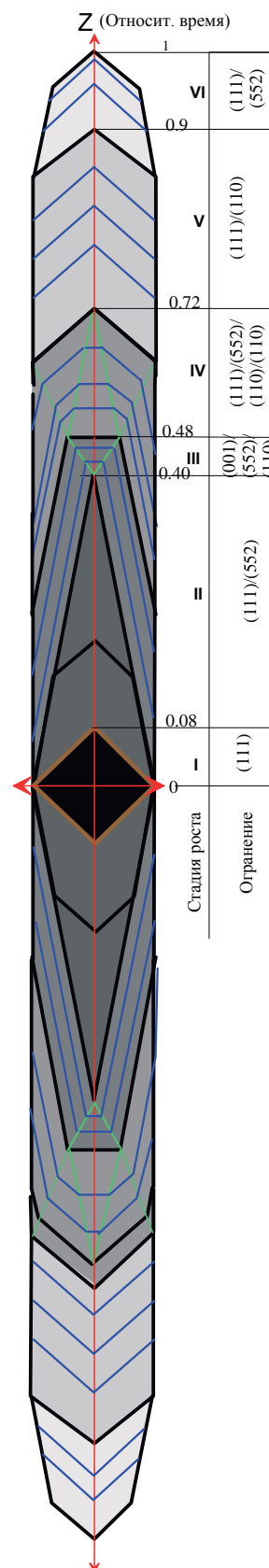


Рисунок 3. Разрез кристалла касситерита по (110).
Figure 3. Cassiterite crystal section (110).

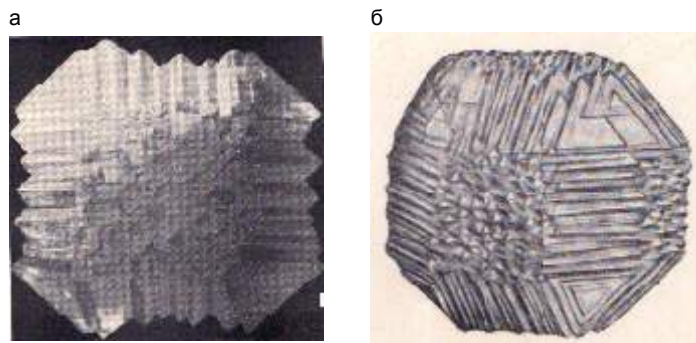


Рисунок 4. Изменение формы кристаллов по регенерационному механизму. а – алюмокалиевые квасцы (из книги Г. Бакли [5]); б – алмаз (из атласа А. Е. Ферсмана [7], Бразилия).

Figure 4. Changes in the shape of crystals according to the regeneration mechanism. а – aluminum potassium sulphate (from the book by Buckley [5]); б – diamond (from the atlas by A. E. Fersman [7], Brazil).

комбинацию бипирамиды {771}, пинакоида {001} и призмы {110}. На данной стадии реализуются квазистабильный и метастабильный механизмы изменения формы (рис. 1, б, в).

Стадия IV ($\tau = 0,48-0,72$). В момент времени $\tau = 0,48$ в огранении кристалла вновь появляется бипирамида {111}. До $\tau = 0,72$ все ПКФ, за исключением призмы, находятся в фазе активного роста. Призма на всех стадиях роста кристалла остается формой торможения. В момент времени $\tau = 0,72$ острая бипирамида и пинакоид вырождаются. В течение данной стадии огранение кристалла изменяется от {110}/{771}/{001}/{111} до {110}/{111}. По формуле (4) отношения скоростей их граней выражаются неравенствами: $0,79 \leq v_{(111)}/v_{(771)} \leq 1,27$; $0,725 \leq v_{(111)}/v_{(001)} \leq 1,38$. Если исключить призму, то на данной стадии реализуется только квазистабильный механизм изменения формы кристалла (рис. 1, б).

Стадия V ($\tau = 0,72-0,90$). В течение данной стадии в огранении кристалла остаются бипирамида {111} и призма {110}. Тело кристалла увеличивается только за счет пирамид нарастания граней бипирамиды. Призма {110} остается формой торможения, реализуется метастабильный механизм изменения формы кристалла (рис. 1, в).

Стадия VI ($\tau = 0,90-1,00$). Венчает кристалл комбинация двух бипирамид – {111} и {771}. При этом бипирамида {771}, как и на стадии II, является формой торможения. Конечная форма кристалла представляет комбинацию ПКФ {110}/{771}/{111}. Реализуется метастабильный механизм изменения формы кристалла (рис. 1, в).

На протяжении своего роста кристалл касситерита 6 раз изменял форму. При этом имеют место три первых из четырех описанных выше механизмов изменения формы кристаллов. Можно заметить, что это изменение носит циклический характер. Стадии V и VI повторяют стадии I и II, что может свидетельствовать о пульсационном характере поступления в кристаллизатор рудообразующих растворов.

Изменение формы кристаллов по регенерационному механизму (рис. 1, г) моделируется в лабораторных условиях при шоковом изменении условий кристаллизации, а также наблюдается на природных кристаллах. Г. Бакли в своей книге приводит следующий эксперимент, проделанный Спенсом с кристаллом алюмокалиевых квасцов. Кубический кристалл, выращенный в щелочном растворе, он поместил в нейтральный раствор этих же квасцов. В результате этого грани и ребра исходного куба покрылись мелкими гранями октаэдра. Кристалл при этом сохранил общий кубический облик (рис. 4, а). Естественно предположить, что при дальнейшей кристаллизации произошло бы полное изменение габитуса кристалла с кубического на октаэдрический. Мой коллега по Киевскому университету И. Г. Максимчук неоднократно повторял этот опыт с алюмокалиевыми квасцами и показывал мне его результаты, ничем не отличающиеся от результатов в эксперименте Спенса. Подобные изменения формы встречаются и на природных кристаллах. На рис. 4 показаны фото кристаллов квасцов и алмаза. Их сравнение показывает, что форма кристалла алмаза практически является репликой формы кристалла алюмокалиевых квасцов.

Рассмотрев механизмы изменения формы кристаллов, мы дали ответ на вопрос, как в процессе роста изменяется габитус кристаллов. Кристаллы изменяют свою форму путем изменения относительных скоростей роста граней ПКФ. Чтобы дать ответ на вопрос, почему в процессе роста изменяется габитус кристаллов, необходимо рассмотреть факторы (силы), определяющие скорость роста граней разных ПКФ.

Кинетический анализ морфогенеза кристаллов

Скорость роста граней *i*-й ПКФ зависит от пересыщения раствора (переохлаждения расплава, давления пересыщенных паров). По результатам экспериментов по искусственному выращиванию кристаллов [8–14] зависимость эту можно выразить показательной функцией вида:

$$v_i = k_i (\Delta C)^{n_i}, \tag{5}$$

где ΔC – пересыщение; k_i, n_i – характеристические постоянные *i*-й ПКФ, $n_i \geq 1$.

Как было показано ранее, форма кристаллов Φ определяется отношением скоростей роста граней ПКФ. Тогда, с учетом (5), зависимость формы кристалла (*F*-функции) от пересыщения для комбинации *i*-й и *j*-й ПКФ в общем виде определится выражением

$$\Phi_{ij} = F_{ij} = f\left(\frac{v_i}{v_j}\right) = f\left[\frac{k_i}{k_j} (\Delta C)^{n_i-n_j}\right]. \tag{6}$$

Пересыщение, в свою очередь, является функцией термодинамических параметров минералообразующей системы: температуры t , давления p , химических потенциалов подвижных компонентов μ , в качестве которых могут выступать водородный показатель pH , окислительно-восстановительный потенциал Eh , активность других ионов, участвующих в минералообразующем процессе [15–17];

$$\Delta C = \varphi(t, p, \mu). \quad (7)$$

Подставив (7) в (6), выразим в общем виде функциональную зависимость формы кристалла от термодинамических параметров среды кристаллизации для двойной комбинации ПКФ:

$$F_{ij} = f \left[\frac{k_i}{k_j} (j(t, p, \mu))^{m_i - n_j} \right]. \quad (8)$$

Формулы (6–8) показывают, что форма кристалла какого-либо конкретного минерала однозначно определяется пересыщением раствора. Все иные факторы влияют на его форму опосредованно, изменяя пересыщение раствора [3, 18].

Для выражения функции (6) в явном виде необходимы экспериментальные данные по растворимости минерала и скоростям роста граней разных ПКФ его кристаллов в средах, близких к природным. Такие данные имеются только для ограниченного числа минералов, в частности для пьезооптических и минералов: кварца, кальцита, флюорита [8, 13, 19], а также для корунда [12] и легкорастворимых кристаллических веществ [17, 20]. В работе [18] проведен морфокинетический анализ кварца на основе экспериментальных данных В. С. Балицкого [8] по растворимости и синтезу кристаллов кварца в гидротермальных средах. По результатам анализа получено выражение (6) в явном виде и построена морфогенетическая диаграмма кварца в координатах ΔC – F .

Для тех минералов, для которых экспериментальные данные отсутствуют, можно построить морфогенетические диаграммы, основываясь на феноменологической теории морфогенеза кристаллов [3]. Кратко рассмотрим основные положения этой теории.

Основные положения феноменологической теории морфогенеза кристаллов

1. Кристалл какого-либо минерального вида зарождается в виде единичной закрытой или квазизакрытой ПКФ. Под квазизакрытой ПКФ понимается полиэдр, образованный минимально возможным числом открытых ПКФ. По определению, это понятие относится только к кристаллам средних и низших категорий симметрии. Это положение основывается на минералогических наблюдениях, примером которых может служить рис. 3. Кристалл касситерита зародился в виде бипирамиды {111}.

2. Для каждой закрытой или квазизакрытой ПКФ существует свой интервал значений пересыщения, в пределах которого она является равновесной формой и может сохраняться себе подобной бесконечно долго.

3. Форма кристаллов в сравнении с внешней средой обладает большой инертностью. При переходе в интервал пересыщений, в котором стабильной является иная ПКФ, прежняя ПКФ может сохраняться достаточно долго в качестве метастабильной формы. Грани ее будут вырождаться, замещаясь гранями новой ПКФ, стабильной в этом интервале пересыщений. При этом могут появляться новые генерации кристаллов, в ограничении которых будет участвовать только новая ПКФ.

4. Из (5) и (6) следует, что пересыщение можно представить как обратную функцию формы кристалла, его F -функции. Исходя из этого вводится понятие условного относительного пересыщения ΔC^0 , определяемого по формуле

$$\Delta C^0 = \frac{F}{F_0} - 1, \quad (9)$$

где F – F -функция закрытой или квазизакрытой ПКФ; F_0 – универсальная кристаллографическая постоянная, $F_0 = 4,836... [6]$.

В условиях снижающегося пересыщения формула (6) определяет правую границу интервала пересыщений, в котором стабильной является рассматриваемая ПКФ. При повышающемся пересыщении по формуле (9) определяется левая граница этого интервала. Для комбинационных форм F -функция сохраняет только геометрическое содержание как метрическая мера формы кристалла. Принимается, что в интервале стабильности отдельно взятой ПКФ пересыщение изменяется линейно.

5. По мере снижения пересыщения в ограничении кристалла должны доминировать ПКФ с меньшим значением их F -функции, с большим количеством граней и с большими индексами Миллера. При повышении пересыщения должна наблюдаться обратная закономерность.

Рассмотрим некоторые из приведенных ранее теоретических положений более подробно. Допустимость положения 3 иллюстрирует рис. 5, на котором представлен сросток двух кристаллов гроссуляра из коллекции О. Н. Загорского. Ранняя генерация представлена крупным кристаллом, в ограничении которого основной формой является тетрагонтриоктаэдр {112}, двенадцать вершин которого притулены мелкими гранями ромбододекаэдра. Наросший на нем мелкий кристалл более поздней генерации представлен ромбододекаэдром. Размер граней ромбододекаэдра на обоих кристаллах одинаков, что указывает на одновременность появления граней ромбододекаэдра на основном кристалле и зарождения кристалла второй генерации. Очевидно, что в изменившихся условиях среды тетрагонтриоктаэдр является метастабильной формой, грани его сокращаются, замещаясь гранями ромбододекаэдра. При этом мелкий кристалл служит индикатором направленности этого процесса.

Покажем справедливость положения 5 на примере класса симметрии $m\bar{3}m$ кубической сингонии. В этом классе комбинационно совместимы три постоянные формы (куб, октаэдр и ромбододекаэдр) и четыре переменные формы

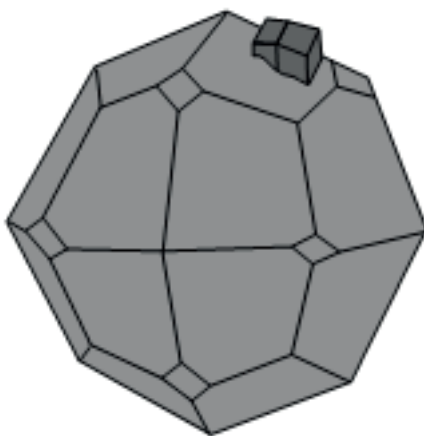


Рисунок 5. Сросток кристаллов гроссуляра.
Figure 5. The intergrowth of crystals of a calcium aluminium garnet.

Таблица 1. Ряд ПКФ класса симметрии $m\bar{3}m$ кубической сингонии, расположенных по убыванию их F -функции.
Table 1. The SCF class series of the symmetry $m\bar{3}m$ of the cubic system descending from their F -function.

ПКФ	Куб	Октаэдр	Ромбо- додекаэдр	Тригонтри- октаэдр	Тетрагексаэдр	Тетрагонтриоктаэдр	Гексоктаэдр	Шар
Символ	{100}	{111}	{110}	{ hhl } _{$h>1$}	{ $hk0$ }	{ hhl } _{$h<1$}	{ hkl }	
F	6,00	5,72	5,35	5,26–5,22	5,22–5,11	5,18–5,07	4,96–4,9	4,836
ΔC°	0,24	0,18	0,11	0,089–0,08	0,08–0,06	0,07–0,05	0,03–0,01	0
Число граней	6	8	12	24	24	24	48	∞

Примечание: более детально с расчетом F -функции постоянных и переменных форм, а также их комбинаций можно ознакомиться в [3].

(тетрагексаэдр, тетрагонтриоктаэдр, тригонтриоктаэдр и гексоктаэдр). В табл. 1 все перечисленные ПКФ расположены в порядке убывания значений их F -функции. Дополнительно к ним в табл. 1 помещен шар как форма, к которой теоретически стремится форма кристаллов при бесконечно малом пересыщении. Для переменных ПКФ в табл. 1 приведены интервалы изменения F -функции и соответствующего ей условного пересыщения, в которые включены формы, наиболее часто встречающиеся в ограничении природных кристаллов. Табл. 1 показывает, что с увеличением числа симметрично эквивалентных граней ПКФ F -функция асимптотически приближается к константе 4,836, а условное пересыщение асимптотически стремится к нулю.

В зависимости от направленности и скорости изменения пересыщения теоретически можно выделить 7 морфогенетических рядов, представляющих последовательность ПКФ, в которой каждая последующая ПКФ замещает предыдущую: 1) регрессивный эволюционный; 2) прогрессивный эволюционный; 3) регрессивный прерывистый; 4) прогрессивный прерывистый; 5) регрессивный шоковый; 6) прогрессивный шоковый; 7) переменный. Для регрессивных рядов первая производная от пересыщения по времени отрицательная, изменение формы кристаллов происходит под воздействием направленного снижения пересыщения раствора. Для прогрессивных рядов все наоборот: производная от пересыщения по времени положительная, изменение формы кристаллов происходит под воздействием направленного увеличения пересыщения раствора. Для переменных рядов первая производная от пересыщения по времени является знакопеременной функцией времени. Рассмотрим эти ряды более детально.

Регрессивный эволюционный ряд ($REL - regressive\ evolutionary\ line$) представляет последовательность ПКФ, совместимых в каком-либо классе симметрии и выстроенных в порядке убывания их F -функции, а следовательно, и снижения пересыщения раствора. Для гексоктаэдрического класса симметрии ($m\bar{3}m$) кубической сингонии этот ряд имеет следующий вид

$$REL : \{100\} (6,00) \leftarrow \{111\} \{5,72\} \leftarrow \{110\} (5,35) \leftarrow \left\{ \begin{matrix} \{hhl\}_{h>1} (5,26-5,22) \\ \{hk0\} (5,22-5,11) \\ \{hhl\}_{h<1} (5,18-5,07) \end{matrix} \right\} \leftarrow \{hkl\} (4,96-4,90) \leftarrow \{\infty\} (4,84). \quad (10)$$

В ряду (10) в круглых скобках приведены значения F -функции ПКФ из табл. 2. В прямые скобки взяты ПКФ с равным количеством граней. Для переменных форм приведен интервал значений F -функции ПКФ, относительно часто встречаемых на реальных кристаллах. Символ $\{\infty\}$ представляет шар, к которому стремится форма кристаллов кубической сингонии при бесконечно малом пересыщении раствора [3].

Прогрессивный эволюционный ряд ($PEL - progressive\ evolutionary\ line$) представляет последовательность ПКФ, выстроенных в порядке возрастания их F -функции, а следовательно, и увеличения пересыщения минералообразующего раствора. Он записывается так же, как и REL -ряд, только в обратном порядке. Для класса $m\bar{3}m$ PEL -ряд имеет вид:

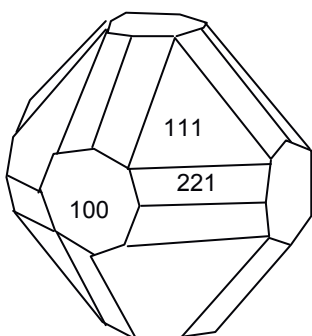


Рисунок 6. Кристалл галенита [21].
Figure 6. Galena crystal [21].

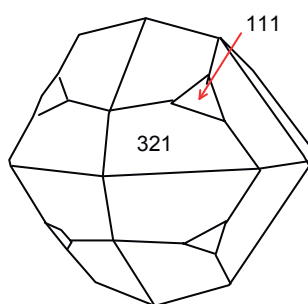


Рисунок 7. Кристалл пирита [21].
Figure 7. Pyrite crystal [21].



Рисунок 8. Кристалл флюорита [22].
Figure 8. Fluorite crystal [22].

$$PEL : \{\infty\}(4, 84) \leftarrow \{hkl\}(4, 9 - 4, 96) \leftarrow \begin{array}{l} \{hhl\}_{h-c} (5, 07 - 5, 18) \\ \{hk0\}(5, 11 - 5, 22) \\ \{hhl\}_{h-c} (5, 22 - 5, 26) \end{array} \leftarrow \{110\}(5, 35) \leftarrow \{111\}(5, 72) \leftarrow \{100\}(6, 00). \quad (11)$$

Регрессивный прерывный ряд (*RBL – regressive break line*) обычно представляет собой фрагмент регрессивного эволюционного ряда (10), во внутренней части которого отсутствуют отдельные его члены. Выпадение из прерывного ряда какой-либо ПКФ или нескольких ПКФ может быть вызвано пульсационным характером минералообразующей системы, когда ее деятельность по геологическим причинам на какое-то время прекращается, а затем возобновляется, но уже при условиях, при которых выпавшие из ряда ПКФ являются нестабильными. В качестве примера построим морфогенетический ряд изменения формы кристалла галенита (класс симметрии $m\bar{3}m$), изображенного на рис. 6. Можно видеть, что в огранении кристалла грани тригонтриоктаэдра $\{221\}$ замещают грани куба и октаэдра, грани ромбододекаэдра отсутствуют. В данном случае мы имеем регрессивный прерывный ряд:

$$PBL : \{100\}(6, 00) \leftarrow \{111\}(5, 72) \leftarrow * \leftarrow \{221\}(5, 76). \quad (12)$$

Звездочка в записи прерывных рядов означает отсутствие какой-либо ПКФ.

Прогрессивный прерывный ряд (*PBL – progressive break line*) представляет собой фрагмент прогрессивного эволюционного ряда (11), во внутренней части которого отсутствуют отдельные его члены. Данный ряд обусловлен прерывистым увеличением пересыщения. Для примера построим морфогенетический ряд кристалла пирита (класс $m\bar{3}$), в огранении которого грани дидодекаэдра $\{321\}$ начинают замещаться гранями октаэдра (рис. 7), при этом отсутствуют грани пентагондододекаэдра:

$$PBL : \{321\}(4, 92) \leftarrow * \leftarrow \{111\}(5, 72). \quad (13)$$

Регрессивный шоковый ряд (*RSL – regressive shocking line*) состоит из двух ПКФ, построенных в порядке убывания их *F*-функции. Изменение формы кристалла в этом ряду происходит по механизму, изображенному на рис. 1, г, в результате резкого (шокового) снижения пересыщения. Примером *RSL*-ряда служат кристаллы Al, K-квасцов и алмаза (рис. 4), морфогенетический ряд для которых имеет вид:

$$RSL : \{100\}(6, 00) \Leftarrow \{111\}(5, 72). \quad (14)$$

Широкой стрелкой условимся обозначать в морфогенетических рядах реакцию формы кристалла на шоковое изменение условий кристаллизации, в отличие от узкой стрелки в эволюционных рядах.

Прогрессивный шоковый ряд (*PSL – progressive shocking line*) имеет последовательность ПКФ, обратную *RSL*-ряду и описывает изменение формы кристаллов при шоковом повышении пересыщения. Примером *PSL*-ряда может служить кристалл флюорита, изображенный на рис. 8. Кристалл первоначально октаэдрического габитуса покрыт полностью как бы отдельными мелкими кубиками, в сумме сохраняющими первоначальный октаэдрический облик кристалла. Морфогенетический ряд для него имеет вид:

$$RSL : \{111\}(5, 72) \Leftarrow \{100\}(6, 00).$$

Переменный ряд (*CL – change line*) представляет ряд ПКФ, выстроенных в порядке их появления в огранении кристалла. Изменение *F*-функции в отдельных звеньях этого ряда может быть разнонаправленным. По сути, *CL*-ряд состоит из фрагментов регрессивных и прогрессивных рядов. Морфогенетические ряды, подобные приведенным ранее, могут быть составлены для любого класса любой категории симметрии. Изменение формы кристаллов, которое соответствовало бы полным эволюционным рядам (7) и (8), явление маловероятное. Обычно оно описывается фрагмен-

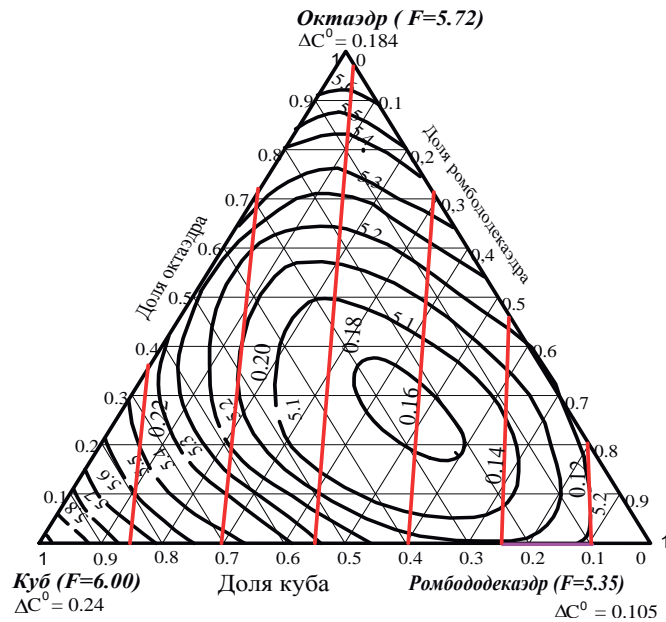


Рисунок 9. Морфогенетическая триаграмма системы (100)/(111)/(110).
Figure 9. Morphogenetic triagram of the system (100) / (111) / (110).

Таблица 2. Уравнения F-функции двойных комбинационных форм кристаллов класса симметрии *m3m* кубической сингонии (REL-ряд).

Table 2. Equations of the F-function of double combination forms of crystals of the symmetry class *m3m* of cubic system (REL-series).

Комбинация	$F = f(\eta)$	$\eta = \varphi(\Delta C^0)$	$F = f(\Delta C^0)$	Интервал пересыщений
{100}/{111}	$F = 2,32\eta^2 - 2,6\eta + 6$	$\eta = -18,1\Delta C^0 + 4$	$F = 781,4(\Delta C^0)^2 - 317,88(\Delta C^0) + 38,45$	$0,24 > \Delta C^0 > 0,184$
{111}/{110}	$F = 1,22\eta^2 - 0,85\eta + 5,35$	$\eta = 12,7\Delta C^0 - 1,34$	$F = 194,9(\Delta C^0)^2 - 51,76(\Delta C^0) + 8,64$	$0,184 > \Delta C^0 > 0,105$
{110}/{221}	$F = 0,58\eta^2 - 0,67\eta + 5,35$	$\eta = -18,62\Delta C^0 + 1,96$	$F = 201,1(\Delta C^0)^2 - 29,9(\Delta C^0) + 6,27$	$0,105 > \Delta C^0 > 0,052$
{110}/{210}	$F = 0,57\eta^2 - 0,8\eta + 5,35$	$\eta = -18,62\Delta C^0 + 1,96$	$F = 197,6(\Delta C^0)^2 - 26,75(\Delta C^0) + 5,97$	$0,105 > \Delta C^0 > 0,052$
{110}/{112}	$F = 0,82\eta^2 - 1,08\eta + 5,35$	$\eta = -18,62\Delta C^0 + 1,96$	$F = 284,3(\Delta C^0)^2 - 39,8(\Delta C^0) + 6,39$	$0,105 > \Delta C^0 > 0,052$
{221}/{321}	$F = 0,72\eta^2 - 1,06\eta + 5,26$	$\eta = -28,82\Delta C^0 + 1,49$	$F = 597,9(\Delta C^0)^2 - 31,28(\Delta C^0) + 5,28$	$0,052 > \Delta C^0 > 0,017$
{210}/{321}	$F = 0,51\eta^2 - 0,71\eta + 5,12$	$\eta = -28,82\Delta C^0 + 1,49$	$F = 423,5(\Delta C^0)^2 - 23,34(\Delta C^0) + 5,19$	$0,052 > \Delta C^0 > 0,017$
{112}/{321}	$F = 0,48\eta^2 - 0,65\eta + 5,09$	$\eta = -28,82\Delta C^0 + 1,49$	$F = 398,6(\Delta C^0)^2 - 22,49(\Delta C^0) + 5,19$	$0,052 > \Delta C^0 > 0,017$
{321}/{∞}	$F = 0,08\eta^2 + 4,836$	$\eta = -58,8\Delta C^0$	$F = 293,85(\Delta C^0)^2 + 4,836$	$0,017 > \Delta C^0 > 0,0$

Примечание: с выводом уравнений F-функции двойных комбинаций ПКФ кубической сингонии можно ознакомиться в [3].

тами этих рядов, включающими разные комбинации габитусных форм. Изменения формы кристаллов, описываемые прерывными, шоковыми и в особенности переменными морфогенетическими рядами, довольно часто встречаются на месторождениях, образованных в активных тектонических областях.

Построение морфогенетических диаграмм

Изменение формы кристаллов многими авторами графически отражается в виде последовательности чертежей различных габитусных форм, под которыми стрелкой показывается направленность изменения какого-либо параметра среды [2, 23]. Интересной является попытка В. Н. Трубина [24] выявить математическую зависимость между формой кристаллов алмаза и термодинамическими параметрами его образования. В качестве меры формы кристалла он принял среднее число граней, приходящихся на одну вершину. Эту меру нельзя признать корректной, поскольку она является дискретной, а с ее помощью автор пытается описать непрерывный процесс изменения формы кристалла.

Диаграммы, теоретической основой построения которых являются приведенные ранее положения феноменологической теории морфогенеза кристаллов, предлагается называть морфогенетическими. В зависимости от того, сколько ПКФ участвует в огранении кристаллов, диаграммы могут быть двойными, тройными и развернутыми с количеством ПКФ более 3. Для эволюционных и прерывных рядов диаграммы строятся в координатах $\Delta C^0 - F$, для переменных – «Относительное время $\Delta C^0, F$ ». Методику расчета и построения морфогенетических диаграмм подробно покажем на примере построения морфогенетической диаграммы REL-ряда ПКФ класса *m3m* кубической сингонии.

Зададимся системой координат $\Delta C^0 - F$. По координатам ПКФ из табл. 1 в выбранном масштабе выносим точки каждой ПКФ. Через эти точки проводим прямые, параллельные оси F. Эти прямые для каждой ПКФ ограничивают справа интервал условного пересыщения, в котором ПКФ является равновесной, может зарождаться и расти, оставаясь себе подобной бесконечно долго. От каждой точки проводим утолщенные прямые, параллельные оси ΔC^0 , до их пересечения с ближайшей слева вертикальной прямой. В результате получается ступенчато-прерывистый график, определяющий интервалы стабильного существования каждой ПКФ. Далее отразим на диаграмме морфогенез комбинационных форм.

Таблица 3. Уравнения F -функции тройной комбинационной системы $\{100\}/\{111\}/\{110\}$ класса симметрии $m\bar{3}m$.
 Table 3. The F -function equations of the ternary combination system $\{100\} / \{111\} / \{110\}$ of $m\bar{3}m$ class of symmetry.

Уравнение	Интервал задания функции
$F_{0,1\{111\}} = 317(\Delta C^0)^2 - 87,6(\Delta C^0) + 11,13$	$0,184 > \Delta C^0 > 0,113$
$F_{0,2\{111\}} = 334(\Delta C^0)^2 - 96,9(\Delta C^0) + 12,7$	$0,184 > \Delta C^0 > 0,121$
$F_{0,3\{111\}} = 350(\Delta C^0)^2 - 105,1(\Delta C^0) + 12,93$	$0,184 > \Delta C^0 > 0,129$
$F_{0,4\{111\}} = 347(\Delta C^0)^2 - 109(\Delta C^0) + 13,63$	$0,184 > \Delta C^0 > 0,137$
$F_{0,5\{111\}} = 392(\Delta C^0)^2 - 128(\Delta C^0) + 15,58$	$0,184 > \Delta C^0 > 0,145$
$F_{0,6\{111\}} = 439(\Delta C^0)^2 - 148(\Delta C^0) + 17,71$	$0,184 > \Delta C^0 > 0,153$
$F_{0,7\{111\}} = 555(\Delta C^0)^2 - 193(\Delta C^0) + 21,97$	$0,184 > \Delta C^0 > 0,16$
$F_{0,8\{111\}} = 888(\Delta C^0)^2 - 310(\Delta C^0) + 32,33$	$0,184 > \Delta C^0 > 0,168$

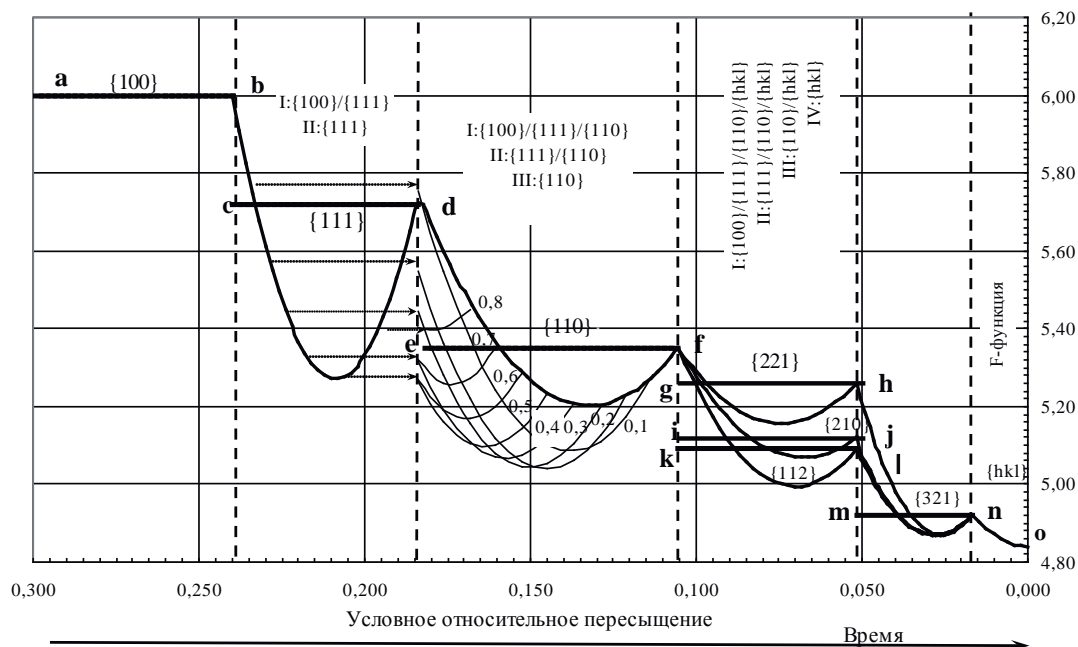


Рисунок 10. Морфогенетическая диаграмма ПКФ гексоктаэдрического класса, REL-ряд.
 Figure 10. Morphogenetic diagram of SCF of the hexactahedral class, REL-series.

Сначала рассмотрим двойные комбинации (табл. 2). Кристалл, зародившийся и росший при $\Delta C^0 \geq 0,24$ в форме куба, при переходе через эту границу реагирует на снижение пересыщения появлением в его огранении граней октаэдра. При этом куб становится метастабильной, постепенно вырождающейся формой, а октаэдр равновесной формой в интервале пересыщений $0,24 > \Delta C^0 \geq 0,18$. В парагенезисе с комбинационными кристаллами в этом интервале могут появляться более поздние кристаллы чисто октаэдрического габитуса.

Допустим, что полное перерождение куба в октаэдр происходит на правой границе поля устойчивости октаэдра ($\Delta C^0 = 0,18$). Тогда трек изменения формы кристалла описывается уравнением F -функции комбинации куба и октаэдра. В качестве переменной в этом уравнении принята доля граней октаэдра в площади полной поверхности кристалла η : $0 \leq \eta \leq 1$. Во втором столбце табл. 2 помещены уравнения F -функции от геометрической переменной η для всех возможных в REL-ряду двойных комбинаций. В третьем столбце дана формула замены переменной η на новую переменную ΔC^0 , выведенная для комбинации куба и октаэдра из соотношения этих переменных на границах интервала стабильности октаэдра ($\eta, \Delta C^0$): 1) (0, 0,24); 2) (1, 0,184). В четвертом столбце приведены уравнения F -функции от переменной ΔC^0 . Графиками этой функции, заданной на интервале стабильности (столбец 5) замещающей ПКФ, пополняем строящуюся диаграмму. В этом виде REL-ряд представляет идеализированную модель изменения формы кристаллов, в которой каждая метастабильная форма вырождается полностью на правой границе интервала стабильности следующей за ней равновесной формы. В этой модели возможны лишь одинарные и бинарные габитусы кристаллов. В условиях реального морфогенеза габитус кристаллов нередко определяется тремя ПКФ. Двойные комбинации ПКФ, часто не достигнув равновесной формы, переходят границу ее устойчивости, в результате чего в огранении кристалла появляется третья ПКФ. Отразим это на строящейся диаграмме для наиболее часто встречающейся в классе $m\bar{3}m$ тройной комбинации $\{100\}/\{111\}/\{110\}$. Для этого систему уравнений (табл. 2) дополним уравнениями (табл. 3), каждое из которых является аппроксимацией параболической функции сечения $\eta_{\{111\}} = \text{const}$ триаграммы $\{100\}/\{111\}/\{110\}$ (рис. 9). С методикой построения триаграммы можно ознакомиться в [3]. Черными изолиниями на рис. 9 показано изменение формы кристалла (F -функции), а красными изолиниями – изменение пересыщения.

Построенная по уравнениям из табл. 2, 3 морфогенетическая диаграмма REL-ряда представлена на рис. 10. На диаграмме переход кубооктаэдра с $\eta_{\{111\}} = \text{const}$ в поле стабильности ромбододекаэдра показан пунктирными линиями.

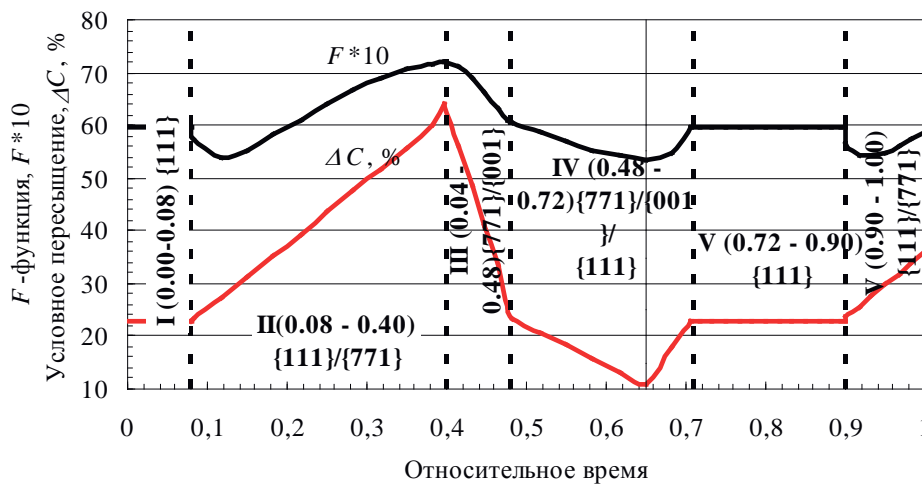


Рисунок 11. Морфогенетическая диаграммы CL-ряда ПКФ кристалла касситерита.
Figure 11. Morphogenetic diagrams of CL-series of SCF of cassiterite crystal.

Проследим эволюцию формы кристалла по траектории диаграммы. На отрезке *ab* равновесной и единственной габитусной формой является куб. При переходе через точку *b* попадаем в поле октаэдра. В этом поле могут сосуществовать две генерации кристаллов. Одна из них, более ранняя, представлена комбинацией куба и октаэдра. Куб является метастабильной формой, его доля в огранении кристалла уменьшается по траектории *bd*, вплоть до полного вырождения. Вторая генерация зарождается и растет в виде октаэдра по всей прямой *cd*. Далее переходим точку *d* и попадаем в поле устойчивости ромбододекаэдра. В этом поле могут сосуществовать уже три генерации кристаллов. Первая, представленная комбинацией $\{100\}/\{111\}/\{110\}$, образуется при оставании скорости вырождения куба от скорости изменения пересыщения. Ее траектория проходит по одной из кривых равной доли октаэдра, либо пересекает несколько этих кривых по мере уменьшения доли октаэдра. Вторая генерация представлена комбинацией $\{111\}/\{110\}$, уменьшение в ней доли октаэдра проходит по траектории *df*. И, наконец, наиболее поздняя третья генерация представлена ромбододекаэдром – равновесной формой на интервале *ef*. С переходом траектории через точку *f* попадаем в совмещенное поле 24-гранников. Здесь теоретически возможно сосуществование до четырех генераций кристаллов (генерации показаны на диаграмме).

Форма кристаллов третьей генерации изменяется по траекториям *fh, fj, fl* путем уменьшения доли ромбододекаэдра. Наиболее поздняя четвертая генерация представлена равновесными на прямых *gh, ij, kl* формами, которые редко являются габитусными. Исключением из этого правила являются минералы семейства гранатов. По мере дальнейшего снижения пересыщения после перехода через точки *h, j, l* в поле равновесного состояния гексоктаэдра теоретически возможно сосуществование пяти генераций. На диаграмме отражены траектории последних двух генераций: 4) кривыми *hn, jn, ln*; 5) прямой *mn*. После перехода траектории через точку *n* по мере приближения к точке *o* кристаллы все больше должны по форме приближаться к шару.

Эволюционные и прерывные морфогенетические ряды могут быть построены для любого класса симметрии и использованы для интерпретации условий образования любых минералов. Переменные ряды не обладают такой универсальностью, их морфогенетические диаграммы строятся для конкретных минералов конкретного месторождения. На рис. 11 в качестве примера приведена морфогенетическая диаграмма переменного CL-ряда ПКФ кристалла касситерита, изображенного на рис. 3. На диаграмме поле стадии IV разделено на две части сплошной прямой, проходящей через минимумы *F* и ΔC , соответствующие комбинации бипирамид с пинакоидом. Вопрос о положении в эволюционных рядах ПКФ, образованных с участием открытых форм, до конца не ясен и требует дополнительного изучения. В перечне ПКФ каждой стадии на диаграмме не показана тетрагональная призма $\{110\}$, поскольку она оставалась формой торможения на всем протяжении роста кристалла. Эффект торможения граней призмы отмечен на кристаллах средней и низшей категорий симметрии многих минералов (кварца, кальцита, рутила, турмалина и др.). Экспериментально доказано, что скорость роста граней призмы кварца даже при значительном перепаде температуры в автоклаве между зонами растворения и роста на два порядка ниже, чем скорость роста основных ромбодэдров [8]. В силу этого удлинение кристаллов особенно средних категорий симметрии часто достигает значительных величин. Возникает туннельный эффект, когда изменение формы кристалла происходит как бы в туннеле, заданном гранями призмы. Причина этого явления недостаточно ясна и требует специального рассмотрения.

Предлагаемые к использованию морфогенетические диаграммы могут служить формализованным инструментарием при изучении условий образования месторождений твердых полезных ископаемых, в которых целевые и сопутствующие им минералы встречаются в виде гранных форм кристаллов.

Заключение

Форма кристаллов является однозначной функцией пересыщения (переохлаждения расплава, давления пересыщенных паров). Все иные параметры минералообразующих систем влияют на форму кристаллов косвенно, изменяя пересыщение раствора. Для каждой ПКФ, возможной в каком-либо классе симметрии, существует свой непересекающийся интервал пересыщений, в котором данная форма является стабильной и может сохраняться бесконечно долго. Изменение пересыщения влечет за собой изменение формы кристаллов. Поскольку форма является более инертной

категорией в сравнении с подвижной внешней средой, перешедшие в разряд метастабильных ранее появившиеся ПКФ могут сохраняться в огранении кристалла наряду с вновь появившимися стабильными ПКФ значительное время. При переходе минералообразующего раствора через точку насыщения и постепенном росте пересыщения форма кристаллов упрощается и в пределе в его огранении остается одна простая или квазипростая (для минералов средних и низших категорий симметрии) форма с наиболее высоким значением F -функции. В случае постепенного снижения пересыщения до точки насыщения в огранении кристаллов появляются ПКФ с большим количеством граней с низкой ретикулярной плотностью и форма их приближается к шару, а F -функция стремится к константе 4.836. ПКФ какого-либо класса симметрии, расположенные по возрастанию или убыванию их F -функции образуют теоретически возможные морфогенетические ряды ПКФ этого класса. В строении природных кристаллов, как правило, устанавливаются лишь части теоретических рядов, в которых по геологическим причинам часто выпадают отдельные их члены. Морфогенетические ряды кристаллов гидротермального генезиса обычно представлены частями разнонаправленных теоретических рядов, что объясняется пульсационным характером работы гидротермальных систем. При генетической интерпретации морфогенетических рядов F -функция рассматривается в качестве количественной меры условного относительного пересыщения. Графическим отображением изменения формы кристаллов в процессе роста являются морфогенетические диаграммы, построенные в координатах « F -функция – ΔC », « F -функция, ΔC – относительное время». Построение диаграмм в действительных координатах пересыщения и времени возможно лишь для минералов, скорость роста граней различных ПКФ которых в средах, близких к реальным, хорошо изучена экспериментально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев Д. П. Генерации и зарождения минералов // Минер. сб. Львовск. минер. общ. 1949. № 3. С. 13–22.
2. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии. Л.: Наука, 1977. 291 с.
3. Страшненко Г. И. Морфометрия и морфогенез кристаллов. Saarbrücken, Deutschland: LAMBERT Acad. Publ., 2016. 178 с.
4. Страшненко Г. И. Лабораторный метод определения морфометрической функции сложно ограненных кристаллов // Математические исследования в естественных науках: труды XIII Всерос. науч. школы (Апатиты, 17–18 окт. 2016 г.). Апатиты: Изд-во K&M, 2016. С. 97–98.
5. Бакли Г. Рост кристаллов: пер. с англ. М.: ИЛ, 1954. 407 с.
6. Евзикова Н. З. Поисковая кристалломорфология. М.: Недра, 1984. 143 с.
7. Ферсман А. Е. Кристаллография алмаза. Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 567 с.
8. Балицкий В. С. Экспериментальное изучение геохимических условий формирования кристаллов кварца. М., 1970. 345 с.
9. Гликин А. Э., Кирьянова Е. В., Синай М. Ю., Сипягин В. В. К проблеме морфогенеза кристаллов в растворах // Физика кристаллизации (проблемы современной кристаллографии). М.: Наука, 2002. С. 1–27.
10. Икорникова Н. Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М.: Наука, 1975. 223 с.
11. Стрикленд-Констэбл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. 412 с.
12. Чернов А. А., Кузнецов В. А. Кинетика гидротермальной кристаллизации корунда в различных растворах и гипотеза адсорбционной пленки // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 5. С. 879–883.
13. Hosaka M., Miyata T., Sunagava I. Growth and morphology of quartz crystals synthesized above the transition temperature // Journal of Crystal Growth. 1995. Vol. 152. P. 300–306. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00139-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00139-5)
14. Franke W. Tracht and habit of synthetic minerals grown under hydrothermal condition // Eur. J. Miner. 1989. № 1. P. 557–566.
15. Трейвус Е. Б. Термодинамические свойства пересыщенных водно-солевых растворов и некоторые выводы о строении пересыщенных жидких сред // Вестник СПбГУ. 2005. Сер. 7. Вып. 2. С. 3–11.
16. Шубников А. В. О взаимосвязи между кристаллическим индивидом и кристаллической средой // Кристаллография и минералогия: тр. Федор. юбил. сессии. Л., 1972. С. 25–28.
17. Kiryanova E. V. New effects of crystal-solution phase equilibria in a model system $\text{NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ // J. Cryst. Growth. 2003. Vol. 253, № 1–4. P. 452–459. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01021-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01021-2)
18. Страшненко Г. И. Морфокинетический анализ кристаллов кварца // Математические исследования в естественных науках: труды XIV Всерос. науч. школы (Апатиты, 23 окт. 2017 г.). Апатиты: Изд-во K&M, 2017. С. 97–118.
19. Kiryanova E. V., Glikin A. E. The laws of fluorite and calcite habit formation in terms of the morphogenetic structural-chemical concept // J. Cryst. Growth. 1999. Vol. 198–199. P. 697–703. [https://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)01148-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01148-8)
20. Van der Voort E. Observations on growth form and habit of potassium nitrate as a function of the temperature // J. Cryst. Growth. 1990. Vol. 100, № 3. P. 539–544. <https://dx.doi.org/10.1080/0889311X.2013.838673>
21. Минералы: справочник. Т. 1. Самородные элементы, интерметаллические соединения, карбиды, нитриды, фосфиды, арсениды, антимониды, висмутиды, сульфиды, селениды, теллуриды / ред. Э. М. Бонштедт-Куплетская, Ф. В. Чухров. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 617 с.
22. Файзиев А. Р. Кристалломорфология флюорита из месторождений и рудопроявлений Центрального Таджикистана // Минералы и парагенезисы минералов. Л.: Наука, 1978. С. 160–167.
23. Костов И. Генетические типы габитусов кристаллов // Минер. сб. Львовск. минер. общ. 1962. № 16. С. 75–90.
24. Трубин В. И. К вопросу о связи формы кристаллов с термодинамическими условиями их роста // ДАН СССР. 1970. Т. 190, № 4. С. 835–838.

Статья поступила в редакцию 5 сентября 2018 г.

Mechanisms and causes of changes in the shape of crystals during their growth

Grigory Ivanovich STRASHNENKO*

Geologo-promyshlennoe predpriyatiye "Tsentral'no-Ural'skoye", Ekaterinburg, Russia

The relevance of this paper consists in the further development of a new direction in mineralogical crystallography — dynamic crystallomorphology, which allows one to obtain information on physical and chemical conditions of formation of mineral deposits by changing the form of crystals during their growth.

Purpose of the work: theoretical substantiation and development of the method of morphokinetic analysis and methods for constructing morphogenetic diagrams of natural crystals.

Research methodology: the study of mechanisms and causes of the change in the shape of crystals based on the observed mineralogical facts and idealized geometric models, as well as morphometric analysis of combination shapes of crystals.

Results. Four kinematic mechanisms for preserving and changing the shape of crystals are considered. It is proved that the crystal shape of a certain mineral is directly determined by the supersaturation of the solution (undercooling a melt, the pressure of supersaturated vapor). All other factors, such as temperature, pressure, pH , redox potential Eh , activity of other ions involved in the mineral-forming process, affect the shape of crystals indirectly changing the solution supersaturation. It was shown that, depending on the direction and rate of change of supersaturation, 7 morphogenetic rows of closed or quasi-closed simple crystallographic forms (SCF) can be distinguished in each class of symmetry. Each row represents a SCF sequence in which each successive SCF replaces the previous one. Morphogenetic series were distinguished: 1) regressive evolutionary; 2) progressive evolutionary; 3) regressive intermittent; 4) progressive intermissive; 5) regressive shocking; 6) progressive shocking; 7) variable. A method is proposed for constructing morphogenetic diagrams using a diagram for a regressive evolutionary SCF series as an example ($m\bar{3}m$ symmetry of a cubic syngony). The morphogenetic diagram is given of the variable series based on the example of a particular cassiterite crystal.

Keywords: mineral, crystal, form, F -function, supersaturation, morphogenetic series, morphogenetic diagram.

REFERENCES

1. Grigoriev D. P., 1949, *Generatsii i zarozhdeniya mineralov* [Generations and origin of minerals]. Mineralogical collection of works of Lviv Mineralogical Society, no. 3, pp. 13–22.
2. Yushkin N. P. 1977, *Teoriya i metody mineralogii* [Theory and methods of Mineralogy], 291 p.
3. Strashnenko G. I. 2016, Morphometry and morphogenesis of crystals. Saarbrücken, Deutschland: LAMBERT Acad. Publ., 178 p.
4. Strashnenko G. I. 2016, Laboratory method for determining the morphometric function of complex-faceted crystals. Mathematical research in natural sciences: proceedings of XIII All-Russian scientific school (Apatites, 17–18 Oct. 2016). Apatites, pp. 97–98.
5. Bakli G. 1954, *Crystal Growth*. Moscow, 407 p.
6. Evzikova N. Z. 1984, *Poiskovaya kristallomorfologiya* [Prospecting crystallomorphology]. Moscow, 143 p.
7. Fersman A. E. 1955, *Kristallografiya almaza* [Diamond crystallography], 567 p.
8. Baliitsky V. S. 1970, *Eksperimental'noye izucheniye geokhimicheskikh usloviy formirovaniya kristallov kvartsa* [Experimental study of the geochemical conditions of the formation of quartz crystals]. Moscow, 345 p.
9. Glikin A. C., Kiryanova E. V., Sinai M. Yu., Sipyagin V. V. 2002, *K probleme morfogeneza kristallov v rastvorakh* [About the problem of crystal morphogenesis in solutions]. Physics of crystallization (issues of modern crystallography). Moscow, pp. 1–27.
10. Ikonnikova N. Yu. 1975, *Gidrotermal'nyy sintez kristallov v khloridnykh sistemakh* [Hydrothermal synthesis of crystals in chloride systems]. Moscow, 223 p.
11. Strickland-Constable R. F. 1971, Kinetic and mechanism of crystallization, 412 p.
12. Chernov A. A., Kuznetsov V. A. 1969, Kinetics of hydrothermal crystallization of corundum in various solutions and the hypothesis of an adsorption film. *Kristallografiya* [Crystallography Reports], vol. 14, issue 5, pp. 879–883. (In Russ.)
13. Hosaka M., Miyata T., Sunagava I. 1995, Growth and morphology of quartz crystals synthesized above the transition temperature. *Journal of Crystal Growth*, vol. 152, pp. 300–306. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00139-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00139-5)
14. Franke W. 1989, Tracht and habit of synthetic minerals grown under hydrothermal condition. *European Journal of Mineralogy*, no. 1, pp. 557–566.
15. Treivus E. B. 2005, Thermodynamic properties of supersaturated water-salt solutions and some conclusions about the structure of supersaturated fluid media. *Vestnik SPbGU* [Vestnik of Saint Petersburg University], series 7, issue 5, pp. 3–11. (In Russ.)
16. Shubnikov A. V. 1972, *O vzaimosvyazi mezhdru kristallicheskim individom i kristallicheskoy sredoy* [About the relationship between the crystal-line individual and the crystalline medium]. Crystallography and mineralogy: proceedings of Anniversary Fedorov Session, pp. 25–28.
17. Kiryanova E. V. 2003, New effects of crystal-solution phase equilibria in a model system $\text{NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. *Journal of Crystal Growth*, vol. 253, no. 1–4, pp. 452–459. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01021-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01021-2)
18. Strashnenko G. I. 2017, *Morfokineticcheskiy analiz kristallov kvartsa* [Morphokinetic analysis of quartz crystals]. Mathematical research in natural sciences: proceedings of XIII All-Russian scientific school (Apatites, 23 Oct. 2017). Apatites, pp. 97–118.
19. Kiryanova E. V., Glikin A. E. 1999, The laws of fluorite and calcite habit formation in terms of the morphogenetic structural-chemical concept. *Journal of Crystal Growth*, vol. 198–199, pp. 697–703. [https://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)01148-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01148-8)
20. Van der Voort E. 1990, Observations on growth form and habit of potassium nitrate as a function of the temperature. *Journal of Crystal Growth*, vol. 100, no. 3, pp. 539–544. <https://dx.doi.org/10.1080/0889311X.2013.838673>
21. 1960, *Mineraly* [Minerals], reference book. Vol. 1. Native elements, intermetallic compounds, carbides, nitrides, phosphides, arsenides, antimonides, bismuthides, sulfides, selenides, tellurides. Ed. by E. M. Bonshtedt-Kupletskaya, F. V. Chukhrov. Moscow, 617 p.

* ✉ strashnenko_gi@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-2008-8359>

22. Faiziev A. R. 1978, *Kristallomorfologiya flyuorita iz mestorozhdeniy i rudoproyavleniy Tsentral'nogo Tadjhikistana* [Crystalomorphology of fluorite from deposits and ore manifestations of Central Tajikistan]. In: Minerals and paragenesis of minerals, pp. 160–167.
23. Kostov I. 1962, Genetic crystal habit types. Mineralogical collection of works of Lviv Mineralogical Society, no. 16, pp. 75–90.
24. Trubin V. I. 1970, On the question of the relationship between the shape of crystals and the thermodynamic conditions of their growth. *Doklady Akademii nauk* [Doklady Earth Sciences], vol. 190, no. 4, pp. 835–838. (In Russ.)

The article was received on September 5, 2018