Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 2, 1968 г.

УДК 548.572.58

К МОРФОЛОГИИ ТЕЛ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

В. Н. Войцеховский, В. А. Мокиевский

По закону образования тел растворения кристаллов, сформулированному В. Гольдшмидтом и Ф. Райтом [Goldschmidt, Wright. 1904], углы и вершины на теле растворения кристалла соответствуют полюсам граней, присутствующих при его росте; ребра зонам граней. Этот закон приводит А. Е. Ферсман [1955] в качестве правила, по которому следует отличать формы роста кристаллов от форм их растворения. В 1958 г. Ф. Франк показал, что если скорость растворения (роста) есть функция только ориентации его поверхности, то при растворении (росте) кристалла точка на поверхности данной ориентации имеет прямолинейную траекторию, направленную перпендикулярно к поверхности полярной диаграммы обратных скоростей растворения (роста) кристалла в соответствующей точке (рис. 1).

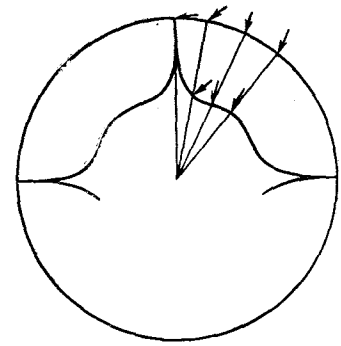
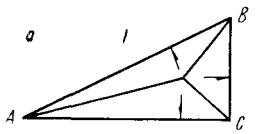


Рис. 1. Диаграмма обратных скоростей растворения кристалла. Стрелками показаны направления траекторий участков поверхности различной ориентации.

Проведенное нами параллельное изучение процессов образования форм роста и растворения положительных и отрицательных кристаллов позволяет сделать вывод о полном соответствии форм роста кристаллов формам их растворения и их взаимообусловленности [Войцеховский, Мокиевский, 1964, 1965 а, б]. Экспериментальные исследования свидетельствуют о прямой связи между скоростями роста и растворения (при растворении в маточных средах). Таким образом, каждой простой гранной форме роста отвечает соответствующий вершинник на теле растворения. Как правило, вершинники, отвечающие реальным граням форм роста кристалла, морфологически проявляются при растворении в виде конусовидных возвышений на теле растворения («изолированные вершинники» [Войцеховский и Мокиевский, 1964]), иногда с осложняющими форму элементами (дополнительными ребрами, наличием или отсутствием притупления при вершине конуса и т. п.) и определенным углом раствора, указывающим исключенные с тела растворения близлежащие ориентации. Комбинации изолированных вершинников могут давать ребра на теле растворения. Округлая поверхность тела растворения сложена неизолированными вершинниками.

При сопоставлении форм роста положительных и отрицательных кристаллов необходимо иметь в виду правило построения последних [Войцеховский, Мокиевский, 1965а]. Свойства граней отрицательного и положительного кристаллов идентичны (при рассматривании отрицательного кристалла изнутри). Свойства ребер и вершин отрицательного и положительного исходного кристаллов различны (рис. 2).

Рост и растворение кристаллов осуществляли в сравнительно бо́льших объемах раствора (2—2,5 *л*), чем достигалось незначительное изменение концентрации раствора в течение опыта. Форму полученных кристаллических тел изучали одновременно на кристаллах с различным огранением, а также на выточенных из них шариках и полусферических углублениях. Кристаллы эпсомита выращивали из растворов с примесью буры (0,06% от веса растворенной соли). Размер кристаллов не превышал 35 *мм* по наиболее длинному ребру. Диаметр шариков и размер полостей меняли от 10 до 20 *мм*. Опыты проводили при 25° С. Температуру в бане термостата поддерживали с точностью ±0,01—0,02° С. Колебания температуры в кристаллизаторе снижались за счет тепловой инерции стеклянных стенок и самого раствора.



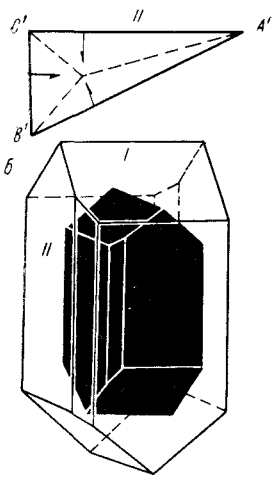


Рис. 2. Схемы положительных (*I*) и отрицательных (*II*) кристаллов в виде шубниковских тетраэдров (*а*) и кристаллов эпсомита (*б*).

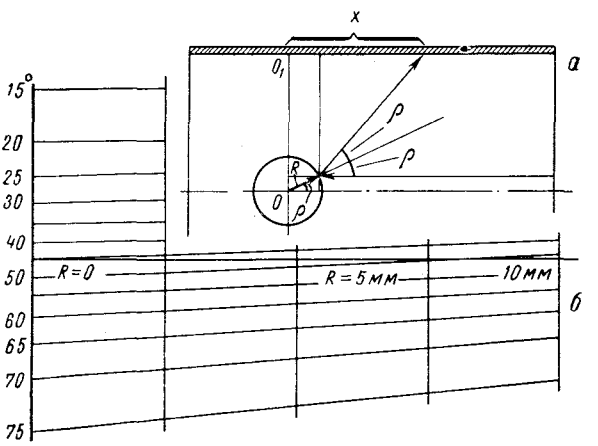


Рис 3. Схема отражения света от поверхности шарика на цилиндрическую кассету фотогониометра (*а*) и палетка для определения полярного расстояния по фотограммам (*б*).

Опыты по росту и растворению кристаллов проходили в динамическом режиме при планетарном вращении кристаллоносца [Мокиевский, 1948; Войцеховский, 1963]. При этих условиях симметрия среды максимально приближается к симметрии шара. Форму кристаллов изучали в условиях, близких к точке насыщения при максимально возможной теплоизоляции раствора с применением стеклянных кристаллоносцев. Для получения необходимого пересыщения (недосыщения), измеряемого в граммах на 100 *мл* раствора, в определенный объем насыщенного раствора добавляли рассчитанное количество соли (дистиллированной воды). Этот способ исключал влияние температуры на образующиеся формы кристаллических тел. Насыщенные растворы получали длительным вымешиванием в присутствии мелко раздробленной соли. Для предотвращения испарения раствор заливали слоем вазелинового масла, которое не оказывает заметного влияния на формы роста и растворения кристаллов. С учетом изменения растворимости соли при возможных колебаниях температуры в бане термостата указанная точность термостатирования недостаточна для получения достоверных значений недосыщений (пересыщений), измеряемых сотыми и тысячными долями грамма на 100 *мл* раствора. Для решения поставленных задач не было необходимости в получении точных значений недосыщений (пересыщений) $\pm\Delta C$, поэтому их брали со значительными интервалами (в 2—10 раз). Постоянство условий в течение опыта контролировали скоростью прироста или потерей веса кристаллов (в граммах на 1 $см^2$ за 1 *ч*).

Поверхность кристаллов исследовали под микроскопом, бинокулярной лупой и на фотогониометре. В некоторых случаях для уточнения фотогониометрических данных кристаллы измеряли на двукружном гониометре. Для сведения к минимуму ошибок измерения координат ρ по фотограммам и для удобства работы с фотограммами на подсвеченное матовое стекло наносили специально вычерченную палетку (рис. 3), рассчитанную по формуле (рис. 3, *а*)

$$x = R\cos\rho + (OO_1 - R\sin\rho)\operatorname{ctg} 2\rho.$$

Для построения палетки определяется расстояние x от опорной линии OO_1, соответствующее положению световых сигналов от поверхности шарика для значений ρ от 15 до 75° с интервалом в 1° для четырех значений R = = 0; 5; 7,5; 10 *мм*.

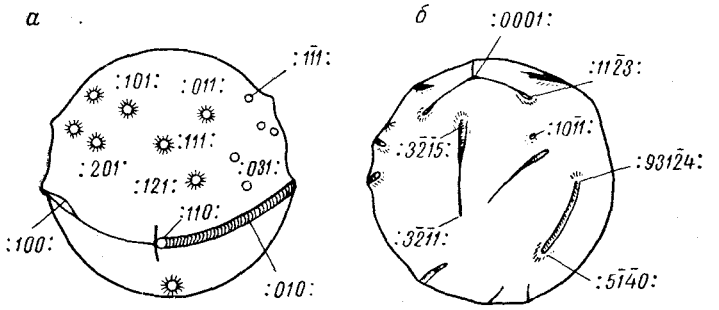


Рис. 4. Тела растворения шариков эпсомита (*а*) и натриевой селитры (*б*).

Форма кристаллов в недосыщенных растворах. Форму тел растворения изучали на частично растворенных кристаллических телах семиводного сульфата магния (эпсомита), азотнокислого натрия и германия. Главная часть экспериментов по растворению кристаллов проведена в маточных средах. Растворы, не являющиеся маточными средами, применялись в опытах, поставленных для изучения влияния состава травителя на форму тела растворения положительного кристалла. Кристаллы и шарики семиводного сульфата магния (симметрия *222*) растворяли при недосыщениях 0,005; 0,05; 0,5; 5,45 и 121,5. Последнее значение недосыщения отвечает дистиллированной воде при 25° С. При этом кристаллы представляли собой комбинацию форм (*110*), (*111*), (*010*) и редко (*100*). Шарики растворяли до получения стационарной формы. На начальной стадии растворения на шариках появлялись притупления (площадки) в местах, соответствующих выходам нормалей к граням роста (рис. 4, *а*). При последующем растворении на месте притупленных участков шариков начинают формироваться изолированные вершинники, аналогичные вершинникам на квасцах [Войцеховский, Мокиевский 1965а, 1966].

Тело растворения шарика, выточенного из кристалла эпсомита, при левой модификации представляет комбинацию изолированных вершинников: :$1\bar{1}1$:, :$12\bar{1}$:, :$2\bar{1}1$:, :$2\bar{2}1$:, :111:, :100:, :010:, :110:, :121:, :101:, :201:, :011:, :021: и :031:. Кроме того, присутствуют вершинники зоны [001], образующие притупленное ребро на теле растворения от :110: до :010: и непритупленное ребро от :110: до :100:. Изолированные вершинники характеризуются усредненными углами раствора, показывающими исключенные с поверхности тела кристалла ориентации:

Недосыщение, *г*/100 *мл* раствора:	:100:	:010:	:110:	:011:	:$1\bar{1}1$:	:111:
0,05						
5	2° 15′	3° 05′	4° 03′	3° 40′	4° 02′	4° 08′
45	3 30	4 10	5 30	1 11	4 15	3 42
	2 58	3 15	3 19	3 32	5 08	4 00

По приведенным данным видно, что углы растворов вершинников эпсомита от недосыщения не зависят.

Вершинники различных ориентаций эпсомита имеют свои особенности. Тетраэдры и призмы зон [*100*] и [*010*] представляют, как правило, слабо приподнятые конусовидные образования с хорошо выраженными площадками. Уплощенные участки (*011*) и (*101*) при недосыщениях порядка 0,005 часто достигают на поверхности шарика значительных размеров (0,8—1,2 *мм* в диаметре). При повышении недосыщения размеры уплощений резко сокращаются. Изолированность вершинников проявляется неодинаково по различным направлениям. Вершинники *:011:* и *:101:* в сторону оси [*001*] имеют, например, бóльший диапазон исключенных ориентаций, чем со стороны осей [*100*] и [*010*]. Со стороны последних направлений края уплощенного участка вершинники *:011:* и *:101:* часто выражены нерезко и плавно переходят в округлую поверхность тела растворения. При растворении кристаллов эпсомита влияние их неоднородностей на форму образующихся вершинников проявляется достаточно сильно, что выражается в различных величинах углов раствора у вершинников одной формы и в различном характере уплощенного участка. Непрерывное ребро, образованное вершинниками зоны [*001*], сложено притупленными вершинниками от *:110:* до *:010:* и непритупленными в остальной части, за исключением самого вершинника *:100:* и прилегающих к нему участках в интервале 2—4° в обе стороны. Вершинник *:110:* является границей между притупленной и непритупленной частями ребра и обладает дополнительными ребрами, направленными в стороны *:111:* и *:1$\bar{1}$1:*. Эти ребра представляют собой комбинацию изолированных непритупленных вершинников тетраэдров, близких по положению к *:110:* (не более 2—4° от *:110:*). Различный характер ребра зоны [*001*] в области первого и второго пинакоидов наряду с развитием зон [100] и [*010*] и положительных и отрицательных тетраэдров позволяет без труда различать правые и левые формы по телам растворения (по количеству положительных и отрицательных тетраэдров).

Растворение ограненных кристаллов эпсомита согласуется с приведенной ранее схемой. На закругляющихся ребрах и вершинах появляются уплощенные участки, отвечающие реальным формам роста эпсомита, которые впоследствии преобразуются в вершинники. При увеличении степени недосыщения резко усиливается интенсивность растворения по направлениям, радиальным к поверхности кристаллического тела (рис. 1), идет образование обычных вершинников растворения. При недосыщениях выше 0,05 в силу резко увеличивающегося растворения по радиальным направлениям, по краям граней (*1$\bar{1}$1*) и (*110*) образуются углубленные участки.

Опыты по растворению шариков, приготовленных из кристаллов натриевой селитры, не носили систематического характера и проводились с целью изучения только формы растворения вещества. Растворение проходило в чистом водном растворе соли при 25° С. За 24 *ч* кристалл потерял 0,5 *г*, что составляет 0,008 *г·ч/см*^{2} при диаметре шарика 9 *мм*. Симметрия тела растворения (рис. 4, *б*) отвечает группе 32. Такая картина растворения полностью соответствует данным, полученным при регенерации шариков этого вещества [Войцеховский, 1966]. Отметим некоторые особенности вершинников кристаллов селитры. Участок ребра, сложенного серией вершинников трапецоэдров от *:3$\bar{2}$15:* до *:32$\bar{1}$3:*, имеет хорошо выраженное притупление с заметной штриховкой. В этом участке угол раствора ребра составляет 10—11°. В остальной части ребро не имеет притуплений, и угол раствора равен 4—7°. Подобное строение и у ребра, сложенного трапецоэдрами *:11 2 1$\bar{3}$ 9:*—*:14 $\bar{7}$ $\bar{7}$ 6:*.

Процессы роста отрицательного (огранение полости при растворении) и положительного кристаллов аналогичны. Грани растущего отрицательного кристалла являются как бы разросшимися вершинниками растворяющегося положительного кристалла. Это легко представить, если поменять направле-

ния векторов, показывающих траектории ориентаций кристалла (см. рис. 1) при растворении. Грани отрицательного кристалла при растворении образуются на участках, ориентации которых отвечают положению вершинников растворения положительного кристалла. Отрицательный кристалл эпсомита представляет собой как бы энантиоморфную форму по отношению к положительному кристаллу (см. рис. 2, *б*). Растворение шарообразных полостей, выточенных в этих кристаллах, проводилось при тех же недосыщениях, что и растворение положительных кристаллов. Полости вытачивались на гранях ($1\bar{1}1$). Кристаллы устанавливались на кристаллоносце так, чтобы полость встречала поток раствора. Результаты опытов показали те же закономерности, что и при растворении полостей, выточенных в кристаллах квасцов [Войцеховский, Мокиевский, 1965а]. Увеличение площади грани отрицательного кристалла идет за счет интенсивного тангенциального растворения. Вследствие этого у грани образуется бортик (рис. 5).

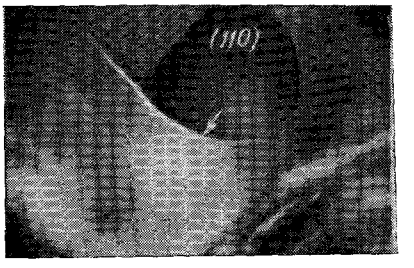


Рис. 5. Участок ограняющейся полости эпсомита. Стрелкой показан бортик у грани (*110*) × 10.

При увеличении недосыщения увеличивается интенсивность растворения по направлениям, нормальным к поверхности полости, ухудшается четкость границы грани. При сильных недосыщениях плоская грань на растворяющейся полости вообще не появляется. Она заменяется округлой поверхностью близкой ориентации, что указывает на преобладание процессов растворения, нормальных к поверхности. Наоборот, при уменьшении недосыщения растворение происходит главным образом за счет тангенциально направленных процессов и граница грани выражена четко. На отрицательных кристаллах эпсомита наблюдались грани (*111*), (*121*), (*211*), (*221*), ($1\bar{1}1$), ($1\bar{2}1$), (*101*), (*201*), (*011*), (*021*), (*031*), (*100*), (*110*), (*010*) и пояс призм зоны (*001*), заключенных между вторым пинакоидом и призмой (*110*). Четкость границ различных граней отрицательного кристалла эпсомита в зависимости от недосыщения $-\Delta C$ следующая:

Форма	0,05	0,5	5	45	121,5
110	++ *	++	++	++	++
010	++	++	++	++	++
111	++	++	++	++	+
$1\bar{1}1$	++	++	+	—	—
101	++	++	++	++	—
100	++	++	+	+	—
011	++	++	+	—	—
021	++	—	+	—	—
221	++	+	—	—	—
021	++	—	—	—	—
031	++	—	—	—	—

* Граница: + +четкая; + нечетная; — отсутствует.

Как и в случае роста отрицательных кристаллов квасцов формы, наиболее важные при огранении кристалла, устойчивы в более широком диапазоне недосыщений.

В участках, соответствующих зоне [*001*], ориентации, которым при растворении положительного кристалла соответствуют притупленные вершинники (притупленное ребро), при росте отрицательного кристалла образуют непрерывную зону плоских граней, а ориентации, отвечающие непритупленному ребру, образуют пояс округлых граней, проявляющийся в виде несколько выположенного округлого участка растворяющейся полости. Здесь

плоская грань — только первый пинакоид с более четкими границами граней в направлении [*001*], чем в направлении (*110*).

Форма кристаллов при растворении в средах, не являющихся маточными. Шарики алюмо-калиевых квасцов, выточенные из кристаллов, выращенных в чистых растворах, растворялись в уксуснокислом аммонии (100 *мл* дистиллированной воды на 40 *г* соли) при 18° С в течение 3 *мин*. Ребра их (рис. 6), сложенные вершинниками тригон-триоктаэдров, имеют слабые притупления у :*110*:, в то время как ребра, отвечающие положению тетрагон-триоктаэдров, притуплений не имеют. Нечетко выраженные притупления наблюдаются у вершинников :*111*: и :*100*:. Углы растворов ребер, сложенных вершинниками :*hkk*: возле :*100*:, достигают 5—6°. Угол раствора ребра, образованного вершинниками :*hhl*:, вблизи :*110*: равен 18°, у :*112*: — 9° и у :*111*: — 7°.

Шарик эпсомита, приготовленный из кристалла, выращенного с примесью буры (0,6% от веса растворенной соли), растворялся в течение 20 *мин* при 19° С. Кроме перечисленных выше форм растворения на шарике наблюдались вершинники, слагающие ребра :*110*:—:*111*:, а также :*111*: — :*121*: и :*111*: — :*211*:. Ребра не имеют притуплений и углы их не превышают 3—4°.

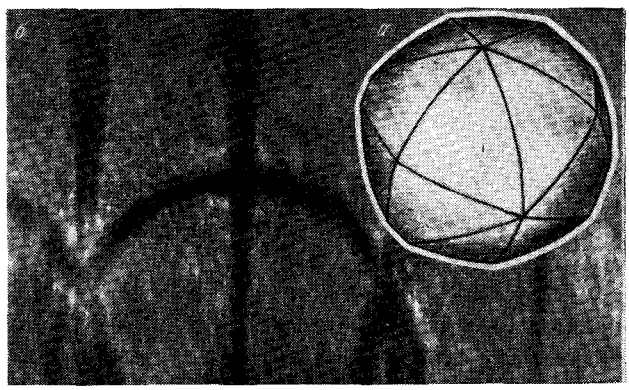


Рис. 6. Тело растворения (*а*) и фотограмма (*б*) шарика квасцов.

Растворение шариков германия проводилось в травителе, состоящем из 5 *мл* концентрированной азотной кислоты, 3 *мл* плавиковой кислоты марки ЧДА и 92 *мл* ледяной уксусной кислоты. Растворение полусферы германия в таком травителе, согласно С. Эллису [Ellis, 1954], должно привести к конечной форме растворения — тетрагексаэдру. Однако небольшой объем растворителя и быстрое его истощение привели к конечной форме, представляющей гексаэдр (по определению С. Эллиса). Полученная форма (кубоид) состоит из комбинаций вершинников :*hhl*:, образующих непритупленные ребра. Углы раствора вершинников различны. Они невелики возле :*110*: и резко увеличиваются у :*111*: (рис. 7, *а*). Поверхность шарика около :*100*: имеет ямки травления с округлыми краями, а около :*110*: наблюдается область, сложенная мелкими бугорками травления, не дающая отблеска.

Растворение сферы в смеси, состоящей из 60 *мл* плавиковой кислоты той же концентрации и 40 *мл* перекиси водорода, в течение 1 *ч* 10 *мин* не привело к образованию плоскогранного ромбододекаэдра, как его называет С. Эллис. Полученное тело растворения — комбинация непритупленных вершинников :*111*:, :*100*: и серии :*hkk*:. Кроме того, на приведенной фотограмме (рис. 7, *б*) наблюдаются вершинники :*110*:.

Растворение в полости кристалла квасцов в уксуснокислом аммонии производилось в тех же условиях, что и растворение шарика. На отрицательном кристалле грани (*111*) и (*100*) плоские. Кроме того, присутствует серия округлых граней тетрагон-триоктаэдров и тригон-триоктаэдров, образующих выположенный участок на поверхности полости, соответствующий поясу [*110*]. Это подтверждает соответствие плоских граней отрицательного кристалла притупленным вершинникам на теле растворения положительного

кристалла и округлых граней отрицательного кристалла — непритупленным вершинникам на положительном кристалле.

Форма кристаллов в пересыщенных растворах. Влияние пересыщения раствора на процессы и форму роста положительных кристаллов изучалось путем регенерации выточенных из кристаллов шариков и выращивания из затравок.

Процесс регенерации шарика можно наблюдать на полярной диаграмме обратных скоростей растворения (см. рис. 1). При рассмотрении явлений роста кристаллов направления векторов нужно изменить на обратные. В участках, соответствующих положению реальных форм роста, будут проявляться тангенциальные направления, т. е. участок поверхности этой ориентации будет увеличивать свою площадь за счет интенсивного разрастания. Участки, не отвечающие положению реальной грани, должны проявлять главным образом радиальные направления роста.

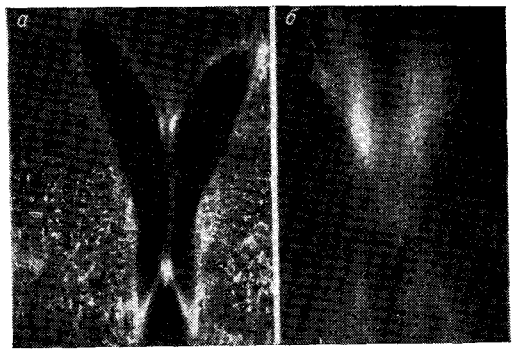


Рис. 7. Фотограммы растворенных германиевых сфер в травителе. *а* — с концентрированной азотной кислотой; *б* — с перекисью водорода.

Опыты с квасцами проводились при пересыщениях 0,005; 0,05; 0,1; 0,4; 1,5; 4; 6; 12. В первые этапы регенерации шариков на участках их поверхности, не отвечающих положению реальных граней, образуется ячеистость. Когда в этих местах поверхности появляются участки, ориентация которых соответствует реальным формам роста, возникает так называемая матировка поверхности. В местах выхода на поверхность шарика нормалей к реальным граням интенсивно проявляются тангенциальные направления роста, опережающие рост по радиальным направлениям в прилегающих областях. Растущая грань имеет выступающие над поверхностью шарика края, ограниченные торцами. Растущая на шарике грань в первые этапы регенерации по своей форме является как бы отпечатком грани отрицательного кристалла. Таким образом, вершинники на теле растворения являются ориентациями, соответствующими формам роста, так как в процессе регенерации площадь притупления вершинников, преобразующихся в растущую грань, увеличивается (рис. 8).

Устойчивость тех или иных граней зависит от соотношения тангенциальных векторов роста и радиальных векторов в близлежащих участках поверхности. Грани с простыми символами устойчивы в сильно пересыщенных растворах, а грани со сложными символами — при малых пересыщениях. В области очень малых пересыщений (0,005) грани (*111*) и (*100*) практически отсутствуют. На их месте возникают кривогранные и «чешуйчатые» поверхности близкой ориентации.

В начальные стадии регенерации шарика из кристалла квасцов при пересыщении до 0,4 уплощенный участок вершинника :*111*: увеличивает свою площадь и превращается в грань. Аналогичное происходит и с вершинниками тригон-триоктаэдров, слагающих притупленное ребро от :*111*: до :*110*:. На месте непритупленных ребер вершинника :*111*: возникают округлые грани тетрагон-триоктаэдров с полярным расстоянием, не превышающим 3—6° при юстировке по [*111*]. Следовательно, при регенерации шариков непритупленным ребрам на теле растворения соответствуют округлые грани роста.

У ограненного кристалла скорость нормального нарастания граней зависит от того, какими реберными формами ограничена эта грань.

Известно, что винтовые дислокации являются постоянно действующим источником ступеней роста на грани кристалла. Обычно на грани (*111*) присутствуют одна—две трехгранные вициналь ные пирамиды. Если кристаллы вынуть из раствора и протереть его грань фильтровальной бумагой, то число вициналей при дальнейшем росте сильно увеличивается. Казалось бы, что скорость нормального нарастания грани (*111*) должна заметно возрасти, а облик кристалла должен усложниться за счет понижения анизотропии скоростей роста. На самом деле наблюдается обратная картина. Кристалл после такой операции из комбинации (*111*), (*110*) и (*100*) становится чисто октаэдрическим. Грани (*110*) и (*100*) исчезают с образованием включений. На ребрах (*111*) : (*110*) и (*111*) : (*100*) образуются «козырьки», нависающие над гранями куба и ромбододекаэдра. Опыты показывают, что увеличение числа винтовых дислокаций не способствует значительному увеличению скорости нормального нарастания грани. Этот вывод согласуется с отмеченным П. Иггли [Egli, 1958] фактом присутствия выходов винтовых дислокаций в основном на гранях с небольшими скоростями нарастания и с заключением Р. Каишева и Д. Ненова [1965] о сплющенности по оси дислокации равновесной формы кристалла с винтовой дислокацией.

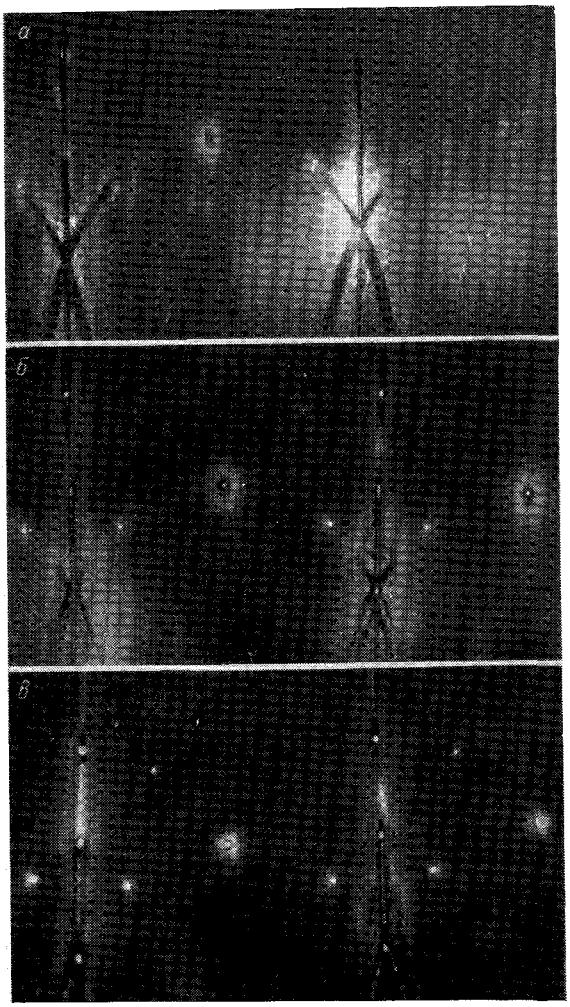


Рис. 8 Фотограммы, показывающие последовательные стадии регенерации частично растворенного шарика квасцов при $-\Delta C = 0{,}4$ через: *а* — 10 *сек*, *б* — 2 *мин*, *в* — 17 *мин*.

На рис. 9 приведена фотография кристалла алюмо-калиевых квасцов при $-\Delta C = 0{,}4$. Фотографирование производилось на одну пластинку дважды: сначала — после того как на теле роста грани куба пересекались в ребрах с гранями октаэдра (после выклинивания граней *112*), затем — через 10 *ч*. Как видно на фотографии, включение раствора в пирамиде роста куба образовалось после того, как грань куба пересеклась с (*111*). Формирование включения обусловлено образованием слоев роста грани (*100*) на ребрах с гранями октаэдра, характеризующихся интенсивным тангенциальным ростом. Неодинаковым влиянием на механизм роста данной грани различных реберных форм, ограничивающих ее, по-видимому, объясняется неоднородность пирамиды роста грани в разных ее участках. Последнее проявляется в неодинаковой скорости растворения и обезвоживания различных участков пирамиды роста одной грани [Войцеховский, Мокиевский, 1965б].

Формы роста кристаллов эпсомита изучались при пересыщениях 0,05; 0,5; 5; 15, а также в условиях, близких к точке насыщения (0,005). При регенерации кристаллических шариков эпсомита были установлены следующие гранные формы, полностью отвечающие формам растворения: (*100*), (*110*), (*120*), (*130*), (*010*), ($\bar{1}11$), ($1\bar{2}1$), ($2\bar{1}1$), ($2\bar{2}1$), (*111*), (*121*), (*101*), (*201*), (*011*), (*021*) и (*031*). Призмы пояса [*001*], расположенные между (*100*) и (*110*), при регенерации шариков отсутствуют. Начальные этапы регенерации подчиняются тем же закономерностям, что и регенерация шариков квасцов. Округлые поверхности шариков образуют ячеистую поверхность, стенки которой в дальнейшем покрываются плоскими участками, становясь матовыми. В местах, отвечающих положению реальных форм, в начальные стадии регенерации проявляются преимущественно только тангенциальные направления роста.

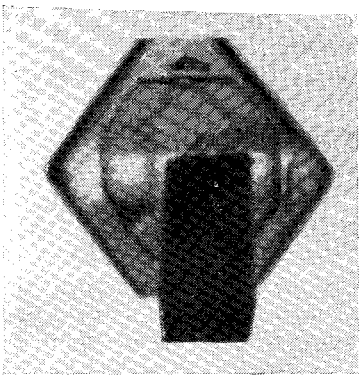


Рис. 9. Стадии роста шарика квасцов. Видно включение в пирамиде роста куба ×15.

Грани увеличивают свою площадь и как бы приподнимаются над прилегающими участками, образуя торцы. Изучение показало, что в области больших пересыщений устойчивы грани с наиболее простыми символами, а при малых пересыщениях становятся устойчивыми грани и с более сложными символами. Та же закономерность отмечена при росте отрицательного кристалла. Регенерация шариков эпсомита подтвердила соответствие притупленных вершинников растворения плоскогранным формам роста, а непритупленных — округлым граням. Для эпсомита наиболее развитая форма (*110*) не образует замкнутой фигуры и должна комбинироваться с гранями ($1\bar{1}1$)

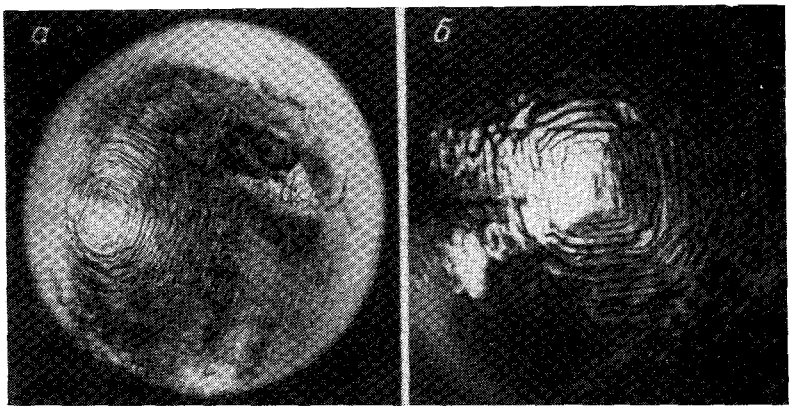


Рис. 10. Общий вид шарика эпсомита (*а*) и кривогранная поверхность роста на месте грани (*110*) (*б*).

либо (*111*). Ребра (*110*) : ($1\bar{1}1$) являются источниками новых слоев роста на грани ($\bar{1}11$). При больших пересыщениях (5 и 15) скорость тангенциального разрастания грани (*110*) резко увеличивается и кристалл растет в виде трубки. При изменении пересыщения изменяются главным образом скорости тангенциального разрастания граней. Вблизи точки насыщения (0,005) на шарике эпсомита отсутствуют плоские (*110*) и другие грани пояса [*001*]. Грань (*110*) замещается кривогранной поверхностью, представляющей

совокупность граней, положение которых отвечает форме вершинника растворения :*110*: (рис. 10).

Кривогранная область представляет серию граней призмы и тетраэдров, близкой к (*110*) ориентации. Отклонение их от (*110*) не превышает 4°. Грани, положение которых соответствует непритупленным ребрам вершинника растворения, — округлые. Грани, отвечающие притупленному ребру зоны [*001*], — плоские. Грани призм зоны [*001*], ориентация которых соответствует непритупленным вершинникам (непритупленное ребро между вершинником :*110*: и :*100*:), в данных условиях роста на шарике отсутствуют. Призмы зоны [*001*], расположенные между вершинниками :*010*: и :*110*: и отвечающие притупленному ребру, присутствуют на шарике в виде несколько более уплощенных вершинников, слагающих ребро. Остальные формы роста ($1\bar{1}1$), ($12\bar{1}$), ($2\bar{1}1$), ($2\bar{2}1$), (*111*), (*121*) и призмы зон [*100*] и [*010*] присутствуют в виде плоских граней, размером до 2—3 *мм* в диаметре. Кроме того, при таком пересыщении на шарике эпсомита наблюдается образование новых дополнительных зон округлых, нечетко выраженных граней. Одна из зон соответствует дополнительному ребру вершинника :*110*: и соединяет ($1\bar{1}0$) с ($1\bar{1}1$). Соответственно с симметрией кристалла, зона, соединяющая (*110*) с (*111*), заметно себя не проявляет. Наблюдается также образование зоны округлых граней между ($1\bar{1}1$) и ($12\bar{1}$). Подобную форму шарик эпсомита приобрел за 76 *ч* при суточном привесе, не превышающем 0,02 *г*.

Выводы

Проведенные исследования показывают соответствие между формами роста кристаллов и формами их растворения. По наличию или отсутствию притупления у вершинника на теле растворения можно судить о грани на теле роста: притупленному вершиннику (или ребру) соответствует плоская грань (или зона плоских граней), непритупленному вершиннику (или ребру)— искривленная поверхность близкой ориентации (или зона искривленных граней), которая присутствует или может присутствовать на теле роста кристалла. Эта взаимообусловленность соблюдается для форм роста положительных и отрицательных кристаллов. Комбинация простых форм растворения не зависит от исходной формы тела растворения. Простые гранные формы, которым соответствуют вершинники растворения сложной конфигурации, при определенных условиях роста могут замещаться кривогранными поверхностями, представляющими собой комбинацию форм, отвечающих данному вершиннику растворения (рис. 11). Знание этой взаимообусловленности позволяет предвидеть по формам растворения кристаллов формы их роста и наоборот. Учитывая взаимосвязь между формами ямок травления и вершинников растворения соответствующих граней [Войцеховский, Мокиевский, 1966], можно получить аналогичную информацию, исходя из ямок травления.

Изучение тел растворения кристаллов квасцов, эпсомита, натриевой селитры, хлористого натрия, германия и молибдена показало, что возникающие на них ребра не являются результатом пересечения округлых поверхностей, а представляют собой самостоятельные образования, связанные с анизотропией скоростей растворения кристалла. Следовательно, ребра на теле растворения кристалла могут отсутствовать или образовывать незамкнутую сеть. Аналогично и вершины на теле растворения кристалла не являются следствием пересечения ребер, а также представляют самостоятельные образования. Поэтому привычные наименования округлых форм (октаэдроид, додекаэдроид и т. д.) хотя и удобны, но не характеризуют полностью тело растворения кристалла. В результате ряд морфологических особенностей роста и растворения игнорировался.

Идеальный кристаллический шар содержит все ориентации кристалла, которые представлены на поверхности точками. Его поверхность представляет совокупность точечных неизолированных ориентаций. Неизолированной

ориентацией назовем такую, которая без видимого перерыва переходит в соседние. Поле зрения гониометра в этом случае не состоит из отдельных (дискретных) пятен, а будет равномерно освещено. Если ориентация переходит в соседние скачком (через темное поле на гониометре), назовем ее изолированной (например, изолированные вершинники). Тогда соседние с ней ориентации исключены с поверхности кристалла в ее изломах.

Поверхность цилиндра, вырезанного из кристалла, представляет собой совокупность линейных неизолированных ориентаций поверхности. Линейные ориентации могут быть и изолированными. С их помощью могут образовываться конические поверхности, поверхности однополостных гиперболоидов и гиперболических параболоидов. Плоскостные ориентации — это плоские грани кристаллов. Они также могут быть полностью изолированными (многогранник). В остальных случаях плоские грани могут постепенно переходить в округлые.

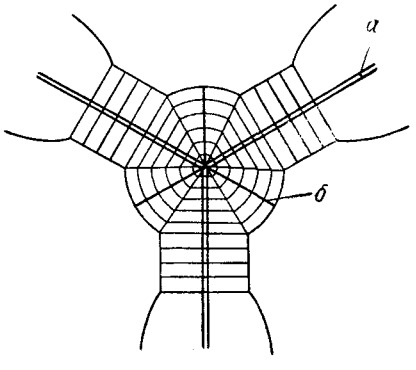


Рис. 11. Схема соотношения форм роста и растворения шарика квасцов в области октаэдра с притупленными (*а*) и непритупленными (*б*) ребрами растворения.

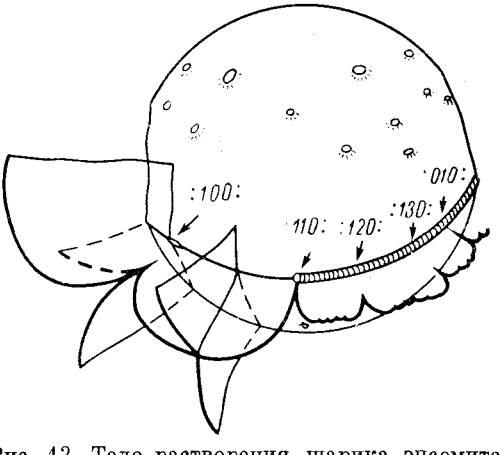


Рис. 12. Тело растворения шарика эпсомита и некоторые сечения полярной диаграммы скоростей роста (растворения).

Ориентации поверхности кристаллического шарика, соответствующие резко выраженным изолированным максимумам на полярной диаграмме (см. рис. 1), характеризуются по меньшей мере двумя тангенциальными векторами, которые показывают перемещение ориентации при процессах роста (растворения). Такие ориентации при росте и растворении проявляют себя в виде плоского участка. Если на полярной диаграмме имеется резко выраженный неизолированный максимум, то отвечающие ему ориентации будут характеризоваться только одним тангенциальным вектором. Каждая ориентация здесь будет представлена линией. Если ориентациям не отвечают резко выраженные максимумы на полярных диаграммах обратных скоростей роста (растворения), то они не характеризуются тангенциальными векторами. Эти ориентации характеризуются только нормальным вектором. Подобная трактовка ориентаций аналогична граням *F*, *S* и *K* по Ф. Хартману [Hartman, 1955], но, увязанная с полярными диаграммами, она позволяет по формам растворения строить качественную и возможно количественную картину полярной диаграммы в объеме. Пример качественного построения полярной диаграммы по морфологии тела растворения эпсомита показан на рис. 12.

Само собой разумеется, что изолированные ориентации связаны с исключенными с поверхности кристалла ориентациями. Исключение ориентаций, как было сказано, связано с изломами поверхности в виде вершин и ребер. Последние должны характеризоваться исключенными в них ориентациями. Обычное обозначение ребер плоскогранного кристалла символами говорит только об их направлении, но не указывает граней, которыми оно

образовано. Характеристика ребра исключенными в нем ориентациями согласуется с определением реберной формы [Михеев, Шафрановский, 1955] и показывает симметрию ребра, что всегда применимо к реальным кристаллам. Так, например, ребро [*110*] на октаэдрическом кристалле, образованное гранями (*111*) и ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), отличается от ребра того же символа, образованного гранями (*111*) и ($11\bar{1}$), так как в этих ребрах исключены различные ориентации. Ребра [*110*], образованные кубом и октаэдром или двумя гранями октаэдра, отличаются и симметрией. Это относится и к вершинам и к ребрам на телах растворения.

Рассматривая систему кристалл — раствор при постоянных температуре и давлении, но при различных концентрациях раствора, приходим к выводу, что в недосыщенных растворах поверхность кристалла образована максимально возможным числом ориентаций. Ориентации с простыми символами сводятся к минимуму. При переходе в область пересыщенных растворов на кристалле остаются только плоскостные ориентации форм роста, число кото-

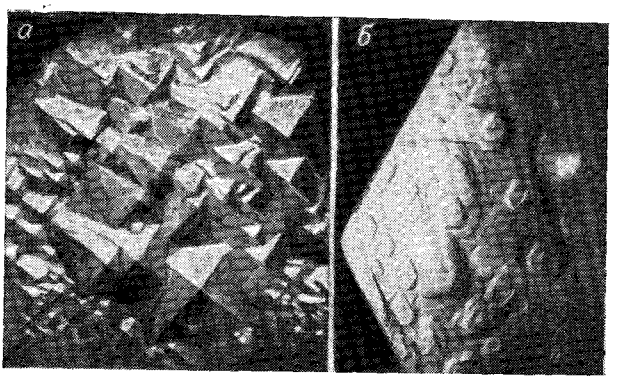


Рис. 13. Фигуры медленного растворения («штриховка»): *а* — поверхности (*100*) каменной соли, сложенные формами (*023*); *б* — бугорки медленного роста на (*111*) квасцов, образующие «штриховку» ×15.

рых при увеличении степени пересыщения уменьшается. Остальные ориентации исключаются в ребрах и вершинах. Иначе говоря, в пересыщенных растворах кристалл покрывается плоскостями с простыми символами, а в недосыщенных поверхность кристалла покрыта в основном ориентациями со сложными символами.

На основании проведенных исследований можно расширить понятие о регенерации и распространить его на процессы растворения. Регенерация кристаллов — это процесс превращения кристаллического тела любой формы в стационарную для данных условий. Одним из способов приспособления поверхности кристалла к изменившимся условиям является образование штриховки на его гранях [Вернадский, 1907; Herring, 1951], которую иногда называют огрублением поверхности. Если плоская грань не отвечает условию минимальной поверхностной энергии в данной среде, то на ней образуется штриховка, сложенная гранями, более отвечающими состоянию окружающей среды. При повышении пересыщения на менее плотных гранях возникает штриховка, сложенная более плотными гранями. При понижении концентрации раствора на более плотных гранях образуется штриховка, сложенная менее плотными гранями (рис. 13).

ЛИТЕРАТУРА

Вернадский В. И. О комбинационной штриховке кристаллических граней. Изв. АН, отд. физ.-мат. наук, № 10, 1907.

Войцеховский В. Н. К вопросу о симметрии натриевой селитры. Минер. сб. Львов. геол. о-ва, № 2, 1966.

Войцеховский В. Н. Простой способ осуществления планетарного метода выращивания кристаллов. ЗВМО, ч. 92, вып. 5, 1963.

Войцеховский В. Н., Мокиевский В. А. Формы растворения кристаллов. ЗВМО, ч. 93, вып. 2, 1964.

Войцеховский В. Н., Мокиевский В. А. Некоторые вопросы взаимосвязи роста и растворения кристаллов. ЗВМО, ч. 94, вып. 1, 1965а.

Войцеховский В. Н., Мокиевский В. А. Проявления неоднородностей кристалла при регенерации и обезвоживании. Кристаллография, т. 10, вып. 3, 1965б.

Войцеховский В. Н., Мокиевский В. А. Об особенностях тел растворения кристаллов. ЗВМО, ч. 95, вып. 5, 1966.

Каишев Р., Ненов Д. О теореме Вульфа для кристаллов с винтовыми дислокациями. В сб. Рост кристаллов, № 5. Изд-во АН СССР, 1965.

Михеев В. И., Шафрановский И. И. Реберные формы кристаллов. Минер. сб. Львов. геол. о-ва, № 9, 1955.

Мокиевский В. А. Планетарный метод выращивания кристаллов. ЗВМО, ч. 77, вып. 2, 1948.

Ферсман А. Е. Кристаллография алмаза. Изд-во АН СССР, 1955.

Goldschmidt V., Wright F. K. Neues Jahrb. Min. Geol. Pal. Bd. 18, 1904.

Frank F. C. Growth and perfections of crystals. N. Y. — Ldn., 1958.

Egli P. H. Growth and perfections of crystals. N. Y. — Ldn., 1958.

Ellis S. G. J. Appl. phys., 25, 12, 1954.

Hartman F. Acta cryst., 8, 1, 1955.

Herring O. Phys. rev., vol. 82, № 1, 1951.