

УДК 548.3

## О СПИРАЛЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ МАЛАХИТА

Б.З. Кантор  
Москва, AG@compas88.ru

Основной причиной спирального закручивания кристаллов малахита из Тироля, возможно, является примесь цинка. Механизм воздействия примеси связан с образованием термодинамически оправданных «сэндвичевых» структур и скручиванием их под влиянием механических напряжений, возникающих из-за несовпадения размеров строительных элементов в смежных слоях.

В статье 1 схема и 2 цветных фотографии, список литературы — 6 названий.

В печати неоднократно сообщалось о находках в Тироле, Австрия, спиралевидных и локонообразных кристаллов (рис. 1), диагностированных как малахит (Meixner, Paar, 1975; Brandstätter, Seemann, 1984; Jahn, 1997). Причины возникновения экзотических форм обсуждались (Jahn, 1997; Wight, 1998), но не были раскрыты полностью.

Вытянутая форма кристаллов убедительно объясняется ссылкой на дислокационный механизм роста (Wight, 1998). Что касается закручивания кристаллов, то среди причин упоминались «внешние условия роста... в частности, неодинаковая скорость роста волокон в малахитовом пучке» (Brandstätter, Seemann, 1984), поверхностное натяжение минералообразующей среды и механические напряжения вблизи оси дислокации (Wight, 1998) и даже сам спиральный характер дислокационного роста (Jahn, 1997). Однако тонкие иголки и волокна «нормального» малахита, также вырастающие по дислокационному механизму, не закручиваются. Таким образом, дислокационный механизм роста не может быть признан единственной или главной причиной обсуждаемого явления. «Неодинаковая скорость роста волокон», на наш взгляд, также не может служить объяснением, поскольку оно исходит из заведомого существования пучка волокон (действительно заметного на иллюстрациях к цитируемым статьям), что само по себе нуждается в обосновании.

Обращает на себя внимание (при адекватной, в целом, цветопередаче иллюстраций к работам Ш. Йана и К. Уайта) голубоватая и довольно бледная окраска кристаллов, обычно выдающая наличие в малахите примеси цинка. Действительно, упоминается, что спиральные кристаллы содержат 2,7% цинка, что необычно много для малахита вообще и вдвое больше, чем в нормальном зеленом малахите из того же место-

рождения. Последнее обстоятельство наводит на мысль, что закручивание кристаллов связано с отмеченной особенностью их состава. Ш. Йан считает примесь цинка источником возникновения дислокаций (Jahn, 1997). Более общее предположение о важной роли «включений» цинка высказано К. Уайтом (Wight, 1998).

Обсуждаемое явление становится понятным, если учесть, что кристаллическая структура обсуждаемого «малахита» состоит из «медных» и «цинковых» (или смешанных) строительных элементов нескольких различных размеров и конфигурации. Элементарные ячейки малахита  $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  и розазита  $(\text{Zn,Cu})_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  действительно отличаются друг от друга линейными размерами на 0,64–4,7% по разным направлениям, а угол  $\beta$  у розазита принимает различные значения (Strunz, 1982), очевидно, в зависимости от отношения  $\text{Zn}/\text{Cu}$ .

Подобные смешанные структуры оказываются более устойчивыми при наличии в них дальнего порядка, характеризуемого упорядоченным расположением строительных элементов одного сорта среди строительных элементов другого сорта, например, по отдельности в разных слоях. Как известно, подобные «сэндвичевые» структуры обладают способностью самопроизвольно изгибаться и даже свертываться в рулоны. Классическим примером «сэндвичевых» структур служит структура хризотила.

Предельно упрощая картину, представим кристаллическую структуру смешанного кристалла двумерной, состоящей из прямоугольных строительных элементов большего  $A \times B$  и меньшего  $a \times b$  размеров. Пусть в двуслойном пакете эти элементы расположены по отдельности в смежных слоях (рис. 2а). При подобном сочетании элементов разных размеров в одной структуре они подвергаются упругому деформированию — прямоугольники превращаются в косые трапеции (обозначены пере-

крестиями диагоналей), что равносильно существенному возрастанию свободной энергии.

Очевидно, данное состояние фрагмента нестабильно, и вследствие упругого характера деформации, обусловленного силами химических связей, он будет изгибаться по дуге (рис. 2б), пока сумма деформаций не достигнет минимума, возможного при данном сочетании строительных элементов. В результате строительные элементы примут форму одинаковых, в каждом слое, равнобедренных трапеций, в возможно максимальной степени возвращенную к прямоугольникам. Свободная энергия достигнет возможного при данных условиях минимума, и фрагмент, приняв дугообразную форму, перейдет тем самым в равновесное состояние.

Сказанное подтверждается расчетом. Степень деформации, а значит, и свободная энергия определяются суммой площадей заштрихованных участков деформаций (рис. 2а).

Площадь  $i$ -ой по счету (от середины) деформированной области в первом варианте равна

$$S_i = Bd_{i_1}/2 + bd_{i_2}/2,$$

где  $d_{i_1}$  и  $d_{i_2}$  — смещения границ больших и малых строительных элементов вдоль их общей границы.

Поскольку в условиях изоморфизма эти элементы лишь ненамного различаются размерами, можно принять

$$d_{i_1} \approx d_{i_2} = i(A-a)/2$$

и тогда  $S_i = i/4 \cdot (B+b)(A-a)$ ,

а общая площадь  $n$  деформированных

$$S_{\text{общ}} = 1/4 \cdot (B+b)(A-a) \sum_{i=1}^n i = 1/8 \cdot n(n+1)(B+b)(A-a)$$

В дугообразной конструкции все заштрихованные площади равны, а общая площадь  $n$  деформированных областей составляет

$$S'_{\text{общ}} = n/2 (B+b)(A-a)$$

Отношение площадей, выражающих степень деформированности структуры, составляет

$$S_{\text{общ}} : S'_{\text{общ}} = (n+1)/4$$

то есть  $S'_{\text{общ}}$  практически всегда меньше  $S_{\text{общ}}$ , что и требовалось доказать.

Нетрудно видеть, что иное соотношение

численностей строительных элементов (например, как в рассматриваемом случае, 2,7% «цинковых») не изменило бы качественной картины, а лишь увеличило бы радиус кривизны.

Таким образом, сортировка строительных элементов в процессе роста делает возможной, при прочих равных условиях, уменьшение свободной энергии, тогда как хаотическое расположение элементов эту возможность исключает. Следовательно, сортировка строительных элементов мотивирована и управляется самим естественным ходом процесса в сторону уменьшения свободной энергии.

Переходя от двуслойного пакета к структуре из множества пакетов, где по отдельности упакованы строительные элементы того и другого сорта, следует предположить возникновение сопровождающих изгибание тангенциальных сдвиговых напряжений между пакетами слоев. Эти напряжения и служат источником продольного расщепления растущего кристалла на волокна, а кроме того, поддерживают процесс их закручивания. Изложенные соображения остаются в силе и для более реальной модели структуры из разноразмерных объемных моноклинных элементов, каковыми в действительности являются элементарные ячейки малахита и розазита. Эта модель приводит к закручиванию кристалла по спирали, что действительно имеет место.

Подводя итог, следует сделать вывод, что возникновение сэндвичевой структуры — необходимое и достаточное условие минимизации той части свободной энергии, которая обусловлена наличием двух сортов строительных элементов, а закручивание кристалла — ничто иное, как способ и морфологическое выражение минимизации свободной энергии. Закрученная форма «малахита» из Тироля парадоксальным образом ближе к равновесной, чем гипотетическая плоскогранная форма того же минерала. Вместе с тем на фоне рассмотренной главной причины естественно предположить и содействие прочих факторов — неодинаковых скоростей роста на разных сторонах кристалла, как при росте гипсовых антолитов (Малеев, 1971), поверхностных явлений, напряжений вблизи оси дислокации и др.

Возможно, аналогичным упорядочением структуры объясняется и возникновение скрученных и кривогранных форм других смешанных кристаллов, например, марганцовистого кальцита из Дальнегор-



Рис. 1. Спиральный кристалл малахита. Тироль, Австрия. Фото Р. Бюге. С разрешения журнала «Mineralien Welt».

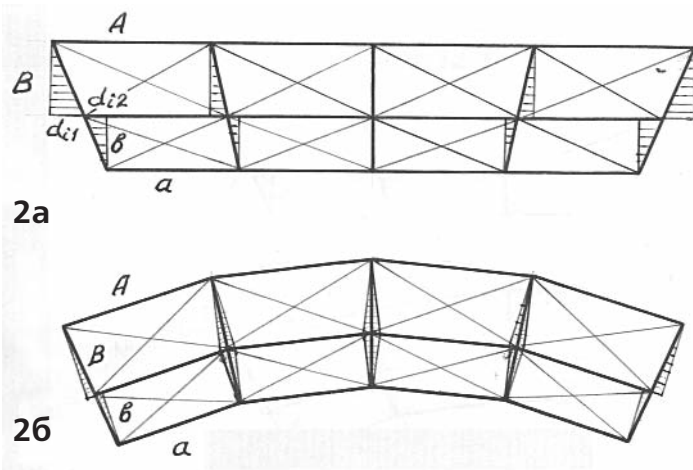


РИС. 2. Фрагмент структуры смешанного кристалла (пояснения в тексте).



РИС. 3. Кристалл марганцовистого кальцита, ширина 12 см; Дальнегорск, Приморский край. Фото Бориса Кантора

### Литература

- Малеев М.Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М., Наука, 1971. 199 с.
- Brandstätter F., Seemann R. Die Malachite Spirale von Schwaz, Tirol // Magma. 1984. Nr. 3. SS. 52—53.
- Jahn, S. Neue Malachite in Spiral- und Lockenform vom Bergbau Schwaz-Brixlegg, Tirol // Mineralien Welt. 1997. Nr. 6. SS. 20—26.
- Meixner, H., Paar, W. Neue Untersuchungen am «Lockenmineral» von Brixlegg/Tirol // Der Karinthin. 1975. Nr. 72/73. SS. 175—181.
- Strunz, H. Mineralogische Tabellen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1982. 621 S.
- Wight, Q. The Curly Malachite of Schwaz-Brixlegg, Tyrol, Austria // Rocks & Minerals. 1998. Vol. 73. No. 5. Pp. 314—318.