
**ДИСКУССИИ, КРИТИКА,
БИБЛИОГРАФИЯ**

**К ВСЕОБЩЕЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА (ПО ПОВОДУ СТАТЬИ
В.И. РАКИНА “О ТЕРМОДИНАМИКЕ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА”,
ЗАПИСКИ РМО, 2022, № 2, С. 110–125)**

© 2022 г. Почетный чл. Ю. Л. Войтеховский*

Геологический институт КНЦ РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

**e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru*

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 21.06.2022 г.

Принята к публикации 24.06.2022 г.

Статья посвящена рассмотрению некоторых положений статьи В.И. Ракина “О термодинамике кристаллогенезиса”, недавно опубликованной в Записках РМО и затрагивающей ряд дискуссионных вопросов современной теории кристаллогенезиса. Эти положения сопоставлены с мнениями отечественных минералогов, ранее высказанными на страницах журнала. Отмечено, что автор процитированной статьи игнорирует существующие представления о неоднородности реального минерального индивида, как его фундаментального свойства. Для согласования физического и минералогического подходов предлагается рассматривать реальный минеральный индивид как результат “интегрирования” неоднородной по составу термодинамической фазы в меняющихся условиях. Проблема состоит не в том, чтобы построить всеобщую теорию кристаллогенезиса, а в том, чтобы в огромном пространственно-временном диапазоне природных систем и с учетом большого разнообразия природных процессов вычленили те из них, для которых возможны разумные упрощения.

Ключевые слова: зарождение и рост кристалла, пространственно-временной масштаб, квантовая теория, равновесная и неравновесная термодинамика, неоднородность минерального индивида

DOI: 10.31857/S0869605522040086

ВВЕДЕНИЕ

Недавно в Записках РМО вышла весьма обширная и содержательная, но побуждающая к дискуссии статья В.И. Ракина (Записки РМО, 2022, № 2, с. 110–125). Ее стиль можно охарактеризовать как бескомпромиссно физический. Здесь и кроется причина некоторых расхождений с мнениями минералогов на те же или близкие темы, ранее опубликованными в том же журнале. Автор эти работы не рассматривает, хотя с ними диссонирует в важных моментах. Цель данной статьи состоит в том, чтобы сравнить сугубо физический и минералогический взгляды на природные явления и процессы.

Первой фразой аннотации к статье задан огромный пространственно–временной масштаб “физических явлений, связанных с зарождением и ростом кристаллов в природе: от 10^{-10} до десятков метров и от 10^{-13} до 10^{13} секунд” (Ракин, 2022, с. 110) и тем самым – масштаб желаемой фундаментальной физической теории. Признаем, что после статьи (Жабин и др., 1994) это первая столь масштабная картина кристаллогенезиса. Более общая физическая картина мира позволяет сильно раздвинуть рамки пространства и времени. Скомбинировав гравитационную постоянную, скорость света и

квант действия, можно получить планковскую длину 1.6×10^{-35} м — наименьшую, имеющую физический смысл. Есть и планковское время 5×10^{-44} с. В нашей Вселенной с горизонтом событий 5×10^{10} световых лет умещается 10^{186} “планковских кубиков”. А в ее истории длительностью 13.8×10^9 лет — 10^{61} “планковских мгновений” (Taschner, 2013; Ташнер, 2018).

Мы позволили себе эту игру с числами, поскольку В.И. Ракин рассуждает о возможности построения единой физической теории кристаллогенезиса с квантовым началом (зарождение минерала) и термодинамическим продолжением (его дальнейший неограниченный рост). “Успехи современной квантовой теории позволяют надеяться на будущее фундаментальное решение проблем теории зарождения и роста кристалла” (Ракин, 2022, с. 110). А пока “актуальной задачей является не построение исчерпывающей (квантовой) теории кристаллогенезиса, но включение в арсенал современной минералогии достижений и аппарата неравновесной термодинамики” (там же). При такой расстановке акцентов на что указывает заданный пространственно-временной диапазон событий? Определенно, на то, чтобы установить в нем естественные рубежи кристаллогенезиса и области влияния соответствующих концепций, наилучшим образом объясняющих зарождение и рост минеральных индивидов. Это важно, если указанные рубежи следуют из физической теории.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ РУБЕЖИ

Можно согласиться с тем, как В.И. Ракин устанавливает размерную границу минерального зародыша, исходя из условия, что тот должен иметь характеристики термодинамической фазы. С учетом предельно допустимой “относительной погрешности измерений любых интенсивных термодинамических переменных, связанных фундаментальным уравнением Гиббса с внутренней энергией равновесной термодинамической системы” (там же, с. 111), для кубика галита он находит предельное отношение чисел поверхностных и внутренних атомов, а через него — ребро в 10 нм. Это и есть характерный размер минерального зародыша. Все, что меньше — стихия “квантовых закономерностей формирования молекулярных комплексов-прекурсоров и переходных состояний молекулярных ансамблей в диапазоне размеров от 0.1 до 10 нм, предшествующих зародышу новой фазы как термодинамической флуктуации” (там же, с. 112).

Размерную границу минерального индивида ранее указал А.Г. Булах, но из других соображений. “Где же границы между минералогией, физикой и химией минералов, физикой твердого тела, кристаллохимией? Каков же минимальный объем вещества, который можно считать минералом? Могут ли быть мега-, макро- и наноминералы? Что вообще тогда есть минерал? (...) Наиболее прагматический подход к проблеме определяют правила Комиссии по новым минералам ВМО (...) и Международной минералогической ассоциации (...): для утверждения нового минерала необходимо не только доказать индивидуальность его химического состава и кристаллической структуры, но, кроме того, обязательно охарактеризовать его физические свойства (кристаллооптические, цвет, плотность, твердость и пр.) в той мере, в какой она сделает минерал узнаваемым другими исследователями. Практика работы КНМ ММА показывает, что в настоящее время так изучить и описать минерал можно в частицах размером обычно не менее 0.01 мм. Этот предел временный, и пока нет никаких оснований и смысла формализовать эту границу” (Булах, 1998, с. 130–133). В.И. Ракин такие основания и смысл как раз предлагает. И в случае выбора между физическим и прагматическим обоснованием границы мы, конечно, выберем физический.

В то же время в области более 10 нм, что отвечает термодинамической ветви в концепции В.И. Ракина, ряд авторов с меньшей или большей убедительностью обосновывают границы равные 1 м, 0.1 мм, 0.001 мм. “Явно существуют особые объекты, специфические свойства и необычные составы в микромире минералов, но границы его

размыты. Можно лишь условно принять за его верхнюю границу размер зерен в 0.3–0.1 мм” (Булах, 1998, с. 125). То есть, верхняя граница микромира – 100–300 мкм. Если статистика открытия новых минеральных видов упорно указывает на эту границу, то она должна обнаруживаться на термодинамической ветви кристаллогенезиса. “В попытке построения теории роста кристалла особым образом “высвечивается” проблема пространственного перехода от атомарных (10^{-10} м) к макроявлениям (10^{-3} –1 м). В этом диапазоне возможно протекание промежуточных процессов, сопровождающих рост кристалла. Поэтому вновь необходимо строгое физическое обоснование перехода через семь–десять порядков линейного масштаба” (Ракин, 2022, с. 113). Но что это за промежуточные процессы? Выше обоснован лишь рубеж в 10 нм, разделяющий сферы ответственности квантовой теории и термодинамики. На термодинамической ветви теории естественных рубежей нет. Пока нет, или вообще нет?

ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛА И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

“Термодинамика образования зародыша новой фазы – кристалла, весьма проста и связана с теорией флуктуаций Дж.У. Гиббса. Критический размер зародыша, являющегося термодинамической флуктуацией в данных квазиравновесных условиях, определяется условием экстремума при расчете вкладов поверхностной и внутренней энергий вещества новой фазы в ее свободную энергию. Классическая теория зародышеобразования полностью основана на понятии фазы и предусматривает строгое различие между внутренней и поверхностной энергиями кристалла” (Ракин, 2022, с. 112).

Со сказанным согласится всякий минералог. Соединение отдельных частиц в достаточно большой кластер (используем это слово в строго не определенном смысле) и его упорядочение в энергетически выгодный и способный к росту фрагмент решетки – так мы представляем зарождение кристалла. Неопределенно маленький прекурсор зародыша, характеризующийся лишь пропорцией атомов разных сортов (или одного сорта) без распознаваемой анатомии вполне понимаем как фаза, была бы лишь определена его граница. Условия процесса именно квазиравновесные, ибо в идеально равновесных условиях прекурсор не должен расти или распадаться. О различии внутренней и поверхностной энергий кристалла писал Н.Н. Шефталъ. “Понятие равновесной формы необходимо понимать в соответствии с исходным определением Гиббса и привести относящуюся к ней формулу в согласие с этим определением, дополнив требование минимума свободной поверхностной энергии при данном объеме также минимумом при этом свободной объемной энергии” (цит. по: Жабин и др., 1979, с. 253). И тогда, если термодинамика объясняет (а она объясняет) этот процесс, чего еще желать? Что даст минералогам “фундаментальное решение проблем теории зарождения и роста кристалла” (Ракин, 2022, с. 110) в терминах квантовой теории?

“Известно свойство обратимости во времени уравнения квантовой механики, описывающего взаимодействие атома с однородной поверхностью кристалла. Но при этом рост кристалла как наблюдаемый макропроцесс согласно второму началу термодинамики является необратимым процессом. Поэтому фундаментальное время атомарного процесса взаимодействия строительной частицы с поверхностью кристалла, с характерным интервалом порядка 10^{-13} с, нельзя считать тождественным феноменологическому времени в теории неравновесного термодинамического процесса роста (секунды, минуты, часы...)” (там же, с. 112). Указанная проблема – самая простая из тех, что лежат в основаниях уравнений квантовой механики. В.И. Ракин знает, но недоговаривает, когда речь идет об их интерпретациях, в которых будущее определяет прошлое квантовых ансамблей, рождающихся сразу в нескольких копиях в параллельных мирах, а полная версия уравнения Шредингера имеет два решения, причем второе, обычно забываемое, описывает поток отрицательной энергии в прошлое, и т.д. (Gribbin, 2019; Гриббин, 2021).

Концепцию следует принимать целиком, с подоплеками, или воздержаться. Минералоги не будут против, если физики объяснят в квантовых уравнениях, т.е. в терминах вероятностей, неизбежность образования минерального зародыша как локальной квантовой системы в определенной физико-химической макросистеме. Но они предпочтут принять его от физиков на границе термодинамической ветви теории в виде способного к дальнейшему росту минерального индивида с измеримыми свойствами. Принцип соответствия Бора требует согласовать две логики мышления и формы математического описания. Без сомнения, они как-то согласуются. А все же логика минералогии — это логика термодинамики.

КРИСТАЛЛ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ФАЗА

Здесь не обойтись без определения: “Термодинамическая фаза — однородная часть термодинамической системы, отделенная от другой части фазовой границей” (Ракин, 2022, с. 111). Маленькая шероховатость состоит в том, что в определении “фазы” уже звучит “фазовая граница”. Лучше так: термодинамическая фаза — гомогенная часть гетерогенной термодинамической системы, отделенная границами 1-го рода (т.е. со скачком хотя бы одного интенсивного параметра). Тут же дано определение минерала по А.Г. Бетехтину (без ссылки): “Минерал — однородное природное твердое тело, находящееся или бывшее в кристаллическом состоянии”. И далее: “Для обсуждения проблем кристаллогенезиса остановимся на природном кристалле как единичном объекте, опираясь на это классическое определение минерала. <...> Оба определения — минерала и термодинамической фазы — объединяют однородность и наличие некоторого объема тела (подсистемы) с его поверхностью (границей). Определение термодинамической фазы является более общим, но не противоречит сложному строению реального индивида минерала с его дефектностью, зональностью, секториальностью, мозаичностью. Известно, что физические переменные несовершенного природного кристалла <...> находятся вблизи некоторых средних значений, характерных для данного минерала. Именно эти средние значения макроскопических интенсивных переменных термодинамической фазы составляют основу физической диагностики минерала” (там же).

Начнем с того, что приведенное определение минерала по А.Г. Бетехтину — весьма неудачное и вовсе не классическое. А.Г. Бетехтина интересовал уровень минеральных парагенезисов и выше. В нюансах определений следует ориентироваться на главного методолога минералогии Д.П. Григорьева, расщепившего понятие “минерал” на “минеральный вид” (генеральный и локальный) и “минеральный индивид”. С них начинается методология “онтогении минералов”, тому и другому посвящены многие статьи. В приведенной цитате нюансы того и другого противоречиво переплетены.

Говоря о минеральных индивидах, Д.П. Григорьев указывал на их фундаментальную неоднородность, отраженную в пяти (!) законах анатомии кристаллов (Григорьев, 1979, 1984). Первый, сформулированный еще Ф. Бекке в 1894 г.: “Реальный кристалл заключает в себе пирамиды нарастания граней, поверхности нарастания ребер, линии нарастания вершин; пирамиды нарастания граней разных гранных форм, поверхности нарастания ребер разных реберных форм, линии нарастания разных вершинных форм физически и химически различны” (Григорьев, 1984, с. 262). Второй: “Реальный кристалл имеет зональное строение и его пирамиды нарастания граней строятся из слоев, поверхности нарастания ребер — из полосок, линии нарастания вершин — из отрезков; разные слои в пирамидах нарастания граней, разные полоски на поверхностях нарастания ребер, разные отрезки на линиях нарастания вершин физически и химически различны” (там же, с. 265).

“Третий закон анатомии <...> отмечает, что вследствие развития каждой из пирамид нарастания граней, поверхностей нарастания ребер, линий нарастания вершин только

в одном направлении каждая из этих анатомических частей приобретает полярность из-за ориентированного расположения микро- и макродеталей анатомии (примесей, дефектов, доменов, пор, включений и др.) и ее макросимметрия понижается относительно симметрии кристалла как целого, т.е. имеет место диссимметризация кристалла” (там же, с. 267). Четвертый “касается мозаичного строения кристаллов в результате расщепления структуры, приводящего в конце концов к образованию полных сферолитов”, а пятый “лежит в основе искажения формы, поэтому и анатомии при взаимодействии тела с внешней средой, когда кристалл сохраняет в себе только те элементы симметрии, какие были общими у тела и среды” (там же, с. 267), На зональность как обязательное свойство кристалла указывал Н.Н. Шефталъ (1966), а пятый закон — одна из формулировок принципа диссимметрии П. Кюри, которому В.И. Ракин посвятил раздел статьи.

Таким образом, все законы анатомии минеральных индивидов утверждают их фундаментальную, неустранимую неоднородность, которая в онтогении минералов и разворачивается в генезис. Это методологическое достижение минералогии. Может быть, неоднородности столь малы, что ими можно пренебречь? Увы, в разных пирамидах нарастания одного правильно ограненного минерального индивида установлены даже разные минеральные виды: танталит и колумбит, набокоит и атласовит, скуттерудит и никельскуттерудит, гоэцит и горсейксит (Булах, 1998, с. 130). Это говорит о высокой контрастности их химических составов. Впрочем, также о плохом определении минерального вида, ибо “один индивид, тем более его части (зоны, блоки и др.) не могут относиться к разным видам” (Григорьев, 1980, с. 161). Так или иначе, такой минеральный индивид (по признакам кристаллического строения и формы — кристалл) никак не отвечает пониманию минерала как фазы в смысле В.И. Ракина. И в природе во взаимодействия вступает реальный и неоднородный, а не условно усредненный по “макроскопическим интенсивным переменным” минеральный индивид.

Минералогии это понимают. “При рассмотрении видов минералов на правах химических веществ и фаз все минералы выступают как представители соединений или фаз переменного состава, т.е. твердых растворов. (...) Применительно к условиям природного минералообразования критерий вида преобразуем в такую форму: к одному виду — одному твердому раствору относятся минералы-индивиды, в принципе способные слиться в один индивид. (...) В разных скоплениях не обязательно имеют T , P , S условия для реализации приведенного выше преобразованного положения о виде. И вследствие этого минералы, принадлежащие в общем к одному виду — одному твердому раствору, могут в частной ситуации выступать как разные фазы, т.е. быть представителями двух разных твердых растворов” (Григорьев, 1980, с. 162). “Когда же минералы рассматриваются только как виды, т.е. отвлеченно, как химические соединения или физико-химические фазы, характеристика минералообразования получается в форме уравнений химических реакций, диаграмм физико-химических равновесий, схем последовательности выделений видов, цифровых значений термодинамических параметров былых процессов, где вместо минералов фигурируют их условные обозначения — формулы, точки и знаки” (там же, с. 163–164).

И все же, нельзя ли согласовать фундаментальное понятие фазы с фундаментальной же неоднородностью минерального индивида в термодинамических уравнениях его роста? Пожалуй, можно, если в дифференциальной форме уравнений под приращением фазы понимать не более чем объем с размерным параметром 10 нм, обоснованный В.И. Ракиным убедительно. Представляется, что феноменологически только так и можно “вырастить” реальный секториальный, зональный и мозаичный минеральный индивид из зародыша — как “интеграл” вдоль его онтогенической T , P , S траектории.

ОТКРЫТЫЕ И ЗАКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ, РАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Пожалуй, это главная тема рассматриваемой статьи. И пафос сводится к тому, что «необходимость обращения к физике продиктована логикой развития минералогии. (...) Одной из главных задач современного этапа исследований зарождения и роста природных кристаллов является переход на теоретический базис неравновесной физики и в первую очередь – неравновесной термодинамики и смежных с ней разделов физических наук. Длительный рост монокристалла с формированием макроскопического тела чаще всего описывается линейным режимом стационарного неравновесного термодинамического процесса. Теория такого процесса хорошо разработана, и главные теоретические трудности связаны с адаптацией достижений термодинамики для описания явлений кристаллогенезиса» (Ракин, 2022, с. 123).

Есть ли противоречия между сказанным и парадигмой современной минералогии? «Природа же всюду неравновесная (...), разбивается на отдельные участки подобно пестрой мозаике из различных скоплений минералов. (...) Между неодинаковыми скоплениями нет сколько-нибудь полного выравнивания химического состава и других особенностей, и каждый участок ведет себя словно в той или иной мере изолированный объект, отгороженный от других объектов зоной лишь частичного, иногда очень малого взаимодействия» (Григорьев, 1980, с. 162). «Во Вселенной всюду проявляется высоко важная ее особенность – инерционность, т.е. возможность сохранения прежде образовавшихся тел, равно и ранее заложенных в телах качеств, хотя и постаревших, а все же узнаваемых. Иными словами говоря, возможность неравновесного временного сосуществования прежнего и нового. (...) Понятие же о равновесии – это идеальная модель, абстрагированная от времени, используемая в науке для указания не конца развития, а лишь направленности к некоему воображаемому рубежу» (Григорьев, Юшкин, 1989, с. 4). Как видим, концептуальных противоречий нет. А в первой из двух цитат звучит важный намек на необходимость фиксации границ системы при обсуждении ее равновесия или неравновесия с окружением.

А вот еще. «Природные процессы долгое время рассматривались как равновесные, хотя последние 25 лет все более укрепляется мысль об их неравновесии, что, возможно, становится новой догмой. (...) Однако в распоряжении геологов могут быть только косвенные свидетельства необратимости, только морфологические особенности кристаллов. (...) Концентрация изоморфной примеси в пирамидах роста граней разных простых форм в кристалле, равновесном со средой, не должна зависеть от типа грани; она определяется чисто термодинамическими (лучше сказать, термостатическими) причинами. (...) Наглядным признаком неравновесного процесса является несовпадение зональности в пирамидах роста разных граней, образование аномально-смешанных кристаллов. Количество примеси в виде вростков в указанных кристаллах при их равновесном образовании должно быть равно нулю. Признаками неравновесного процесса, часто встречающимися, являются скелетность кристалла, захват включений раствора, толстые слои, в частности, штриховка на рациональных гранях» (Трейбус, 1989, с. 92).

Как видим, минералоги давно согласны с идеей о неравновесной кристаллизации в природных открытых системах. Но разве невозможны разумные равновесные приближения? «Кристаллизация в природных условиях может происходить как в открытых системах (обменивающихся веществом с окружающей средой), так и в закрытых. Примерами первых можно считать магматические резервуары при большой потере летучих, метасоматические реакции и пр., примерами вторых – кристаллизацию «сухих» горных пород, а также магматических тел, «не отдающих» летучие компоненты, метаморфические реакции без привноса-выноса. Возможно, что в каких-то случаях процессы кристаллизации можно трактовать как идущие в изолированной системе, т.е. без теплообмена с окружающей средой (...). Пример – «быстрая» кристаллизация

в замкнутом объеме, когда система “не успевает” обмениваться энергией с окружающей средой” (там же, с. 92).

О представлениях Л. Онзагера и стационарной форме кристалла тоже говорилось. “В рамках представлений Л. Онзагера о линейном режиме развития открытой термодинамической системы был выполнен расчет производства энтропии кристаллом в ходе его стационарного роста в растворе. (...) На основании принципа минимума производства энтропии было показано, что динамическая форма кристалла в предельном случае стационарного роста описывается уравнением (5). (...) При квазистационарном росте кристалла в изотропных условиях и приближении к равновесию уравнение (5) преобразуется (...) в уравнение Вульфа для равновесной формы кристалла” (Ракин, 2022, с. 117). Казалось бы, к сказанному возражение быть не может. Но правомерно ли линейное приближение у Л. Онзагера? “Следует отметить, что “классическое” уравнение дислокационного роста указывает на квадратичную зависимость скорости роста от пересыщения, т.е. оно не имеет линейного приближения вблизи равновесия. (...) Для двумерного зарождения типичной считается экспоненциальная зависимость скорости от величины движущей силы. Она также не аппроксимируется линейной зависимостью при малых пересыщениях” (Трейбус, 1989, с. 94).

Каким же должен быть кристалл? “Рассмотрим рост кристалла. Как известно, стационарная форма растущего кристалла представлена гранями с минимальными скоростями роста и отличается минимальным приростом массы в единицу времени. Поэтому можно сказать, что из всех возможных форм кристалл при росте “выбирает” такую форму, при которой в каждый данный момент времени суммарное производство энтропии диссипации минимально, а в целом ввиду увеличения размеров кристалла это производство растет. (...) Итак, для формы роста кристаллов характерен минимум производства энтропии диссипации в каждый данный момент времени” (там же, с. 97).

Отдельно — о росте кристаллов при больших отклонениях от равновесия. На основании экспериментов по кристаллизации фосфата кальция в дифференциальной колонке показано, что “последовательность кристаллообразования политипов фосфата кальция не соответствует закономерностям существования равновесных фаз при той или иной кислотности среды” (Ракин, 2022, с. 119) и сделан вывод о том, что “рост метастабильных фаз фосфата кальция обусловлен нелинейной химической реакцией” (там же, с. 121).

О появлении метастабильных фаз вдали от равновесия известно. “Многие процессы образования минералов подчиняются законам равновесной термодинамики и в этих случаях могут рассматриваться как квазистатические (или квазиобратимые). В явно неравновесных процессах, протекающих в градиентных системах с потоком вещества (...), такое приближение достигается с помощью принципа локального равновесия. (...) Ситуация усложняется, если в ходе минералообразования возникают метастабильные промежуточные продукты. Появление метастабильных промежуточных продуктов реакции связано с вмешательством химической кинетики” (Русинов, 1996, с. 2). “Процесс стремится приблизиться к стационарному, избирая ступенчатый путь к равновесию через метастабильные фазы” (там же, с. 7). “Химические реакции, протекающие в кинетической области, обнаруживают тенденцию к стационарности. (...) Эта тенденция ответственна за ступенчатое протекание реакций зародышеобразования минералов через последовательные промежуточные реакции с образованием метастабильных продуктов” (там же, с. 11). Статья В.Л. Русинова насыщена термодинамическими выкладками, согласующимися с таковыми у В.И. Ракина.

Об идеях Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица, а также марковских процессах (об этом В.И. Ракин писал неоднократно) в связи с термодинамикой процессов минералообразования писала Н.И. Органова (1996). “Для идентификации конкретного пути к равновесию необходимо исследовать статистику структурных изменений, или шагов в микроскопическом масштабе, и суммировать отдельные ступеньки. Система движет-

ся по хорошо определенной поверхности свободной энергии в направлении точек минимума. (...) Математическая обработка полученной зависимости позволяет отнести данный процесс к тому или иному механизму преобразований, а часто и понять, с равновесной или неравновесной системой имеет дело исследователь. Наряду с этим можно идентифицировать кинетику процесса на разных уровнях: макро-, микро- и мезо-” (Органова, 1996, с. 37). Ту же теорию к твердофазным превращениям в полевых шпатах в структурно-химическом, термодинамическом и минералогическом аспектах применил Б.Е. Боруцкий (1996).

ПРИНЦИП ДИССИММЕТРИИ КЮРИ

Принцип диссимметрии П. Кюри и примеры его применения в минералогии все-сторонне рассмотрены И.И. Шафрановским (1954, и мн. др.). “Использование классического принципа симметрии всегда неявно подразумевает, что процесс естественным образом завершился к этому моменту – кристаллообразующая система пришла к равновесию. Однако любое нарушение кристаллообразующей системы: удаление одной из подсистем – раствора или смену среды кристаллизации, а также извлечение кристалла из природной обстановки, нельзя считать достижением равновесия той физической системы, в которой формировался кристалл” (Ракин, 2022, с. 121–122). Можно согласиться с тем, что извлечение кристалла из среды, с которой он находился в равновесии – это нарушение равновесия. Но нам важно лишь то, что по установившейся (итоговой, результативной) форме кристалла в соответствии с принципом Кюри мы можем судить о симметрии сформировавшей его среды (Леммлейн, 1941) и даже успешно ориентировать поисковые работы (Кораго, 1968), а ведь практика – критерий истины. На момент извлечения процесс мог быть не только равновесным (кристалл ни рос, ни растворялся), но также квазиравновесным или стационарным. А в силу инерционности материальных тел и процессов кристалл “запоминает” процесс в своей форме с некоторой задержкой.

Что добавляет в эту картину В.И. Ракин? Он утверждает, что диссимметрия термодинамической макросистемы уменьшает энтропию подсистемы при равновесии в закрытой системе и увеличивает производство ею энтропии при стационарном неравновесном процессе в открытой системе. “Данный тезис выражает принцип минимальной диссимметрии (...) и дает основание для введения количественного показателя диссимметрии формы растущих кристаллов” (Ракин, 2022, с. 122). Если мы правильно поняли эту мысль, то она перекликается с разделом “Принцип Ле-Шателье–Брауна и форма кристалла” статьи Е.Б. Трейвуса (1989, с. 96–98), весьма интересна, но требует убедительных иллюстраций на природном материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кроме общих выводов В.И. Ракин вынес в заключение статьи интересное рассуждение о метастабильных фазах. “Развитию этого направления придает особую актуальность активизация поиска новых минералов в природе, обозначенного приоритетным в программе фундаментальных научных исследований в “Науках о Земле”. Часто оказывается, что в неравновесных физико-химических системах нелинейные эффекты оказывают решающее воздействие и приводят к неожиданным явлениям, которые не вписываются в традиционные представления о минералообразовании. Возможно образование широкого спектра неожиданных для минералога метастабильных фаз, не выдерживающих в дальнейшем сосуществования с устойчивыми кристаллическими соединениями при приближении к равновесию. (...) Проблема стабильности вновь обнаруженной природной термодинамической фазы не оказывает прямого влияния на факт ее признания как нового минерала, но, учитывая традиционное понимание ми-

нерала как устойчивого природного соединения, на следующем этапе изучения минералогического объекта неизбежно возникают вопросы сосуществования фаз в многокомпонентной системе” (Ракин, 2022, с. 123). Начало последней фразы несколько двусмысленно. Мы полагаем, если в далеком от равновесия процессе возможно образование эфемерных, метастабильных, неустойчивых ни при каких условиях минеральных фаз как термодинамических флуктуаций, то из этого неизбежно следует требование к каждому новому минералу – доказать его стабильность в некоторой P , T , C области. Этого вряд ли можно ожидать сегодня, когда к определению минерального вида применяются правила 50, 33 1/3 и 25%, делящие непрерывные минеральные серии на “минеральные виды”.

Итак, в своей статье В.И. Ракин указал на ряд проблемных точек современной теории минералообразования и возможность применения в этой области неравновесной термодинамики. В свою очередь, мы постарались показать, что в целом эти идеи давно живут в отечественной минералогии. И проблема состоит не в том, чтобы построить всеобщую теорию кристаллогенезиса, а в том, чтобы в огромном пространственно-временном диапазоне и разнообразии процессов минералообразования вычленили системы и процессы, для которых возможны разумные упрощения. Ряд вопросов остался нерассмотренным. Призываем к дискуссии специалистов по термодинамике кристаллогенезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Боруцкий Б.Е.* Твердофазовые превращения в полевых шпатах с точки зрения синергетики // ЗВМО. **1996.** № 5. С. 39–54.
- Булах А.Г.* Микромир минералов: границы, объекты, явления // ЗВМО. **1998.** № 5. С. 124–134.
- Гриббин Дж.* Шесть невозможностей: загадки квантового мира. М.: Альпина нон-фикшн, **2021.** 141 с.
- Григорьев Д.П.* О законах анатомии кристаллов // ЗВМО. **1979.** № 2. С. 129–140.
- Григорьев Д.П.* Минералы и виды минералов // ЗВМО. **1980.** № 2. С. 159–164.
- Григорьев Д.П.* Анатомия минералов // ЗВМО. **1984.** № 3. С. 262–272.
- Григорьев Д.П., Юшкин Н.П.* Теоретические основы поисковой минералогии // ЗВМО. **1989.** № 2. С. 1–7.
- Жабин А.Г., Юшкин Н.П., Асхабов А.М.* Процессы экспериментального минералообразования и генетическая минералогия // ЗВМО. **1979.** № 2. С. 250–253.
- Жабин А.Г., Юшкин Н.П., Маликов А. В.* Простремия и его квантование в процессах природного минералообразования // ЗВМО. **1994.** № 4. С. 104–110.
- Кораго А.А.* Использование кристалломорфологии кварца из развалов для определения залегания хрустальных гнезд // ЗВМО. **1968.** № 5. С. 637–640.
- Леммлейн Г.Г.* Искажение облика кристаллов кварца, обусловленное их положением во время роста // Докл. АН СССР. **1941.** Т. 33. № 6. С. 415–418.
- Органова Н.И.* Некоторые аспекты теории фазовых переходов Ландау // ЗВМО. **1996.** № 5. С. 35–38.
- Ракин В.И.* О термодинамике кристаллогенезиса // ЗРМО. **2022.** № 2. С. 110–125.
- Русинов В.Л.* Самоорганизация процессов образования и превращений минералов (термодинамический аспект) // ЗВМО. **1996.** № 5. С. 1–12.
- Ташнер Р.* Число, пришедшее с холода. Когда математика становится приключением. М.: Колибри, Азбука–Аттикус, **2018.** 256 с.
- Трейвус Е.Б.* Некоторые кинетические аспекты кристалломорфологии минералов // ЗВМО. **1989.** № 3. С. 91–105.
- Шафрановский И.И.* Внешняя симметрия реальных кристаллов и симметрия питающей среды // ЗВМО. **1954.** № 3. С. 198–211.
- Шефталъ Н.Н.* Ритмичность в процессах роста кристаллов // Вестник МГУ. Сер. Геология. **1966.** № 6. С. 28–36.

Towards a General Theory of Crystal Genesis (About V.I. Rakin's article "On thermodynamics of Crystal Genesis", *Zapiski RMO*, 2022, N 2, p. 110–125)

Yu. L. Voytekhovskiy*

Geological Institute, Cola Science Centre RAS, Apatity, Russia

**e-mail: voyt@geoksc.apatity.ru*

The article is devoted to the consideration of some provisions in the article by V.I. Rakin "On thermodynamics of crystal genesis" recently published in *Zapiski RMO* (Proc. Russian Miner. Soc.) and affecting a number of discussion issues of the modern theory of crystal genesis. The theses of V.I. Rakin are compared with the opinions of mineralogists on the same questions previously published in *Zapiski RMO*. The main claim to the author is to ignore mineralogical ideas about the fundamental heterogeneity of a real mineral individual. The coordination of the physical and mineralogical approaches is seen in obtaining a real mineral individual by "integrating" the thermodynamic phase with changing composition in changing conditions. The problem of the day is not to build a universal theory of crystal genesis, but in order to find those systems and processes in a huge spatio-temporal range and variety of natural processes, for which reasonable simplifications are possible.

Keywords: crystal origin and growth, space-time scale, quantum theory, equilibrium and nonequilibrium thermodynamics, heterogeneity of the mineral individual

REFERENCES

- Borutsky B.E.* Synergetic aspects of the solid state transitions in feldspars. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. N 5. P. 39–54 (in Russian).
- Bulakh A.G.* A microcosm of minerals: boundaries, objects, processes. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1998**. N 5. P. 124–134 (in Russian).
- Gribbin J.* Six impossible things. The "Quanta of Solace" and the mysteries of the subatomic world. London: Icon Books Ltd, **2019**. 112 p.
- Grigoriev D.P.* On the laws of crystal anatomy. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1979**. N 2. P. 129–140 (in Russian).
- Grigoriev D.P.* Minerals and species of minerals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1980**. N 2. P. 159–164 (in Russian).
- Grigoriev D.P.* Anatomy of minerals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1984**. N 3. P. 262–272 (in Russian).
- Grigoriev D.P., Yushkin N.P.* Theoretical foundations of prospecting mineralogy. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1989**. N 2. P. 1–7 (in Russian).
- Korago A.A.* The use of crystal morphology of quartz from the eluvium to determine the occurrence of crystal nests. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1968**. N 5. P. 637–640 (in Russian).
- Lemlein G.G.* Distortion of the appearance of quartz crystals due to their position during growth. *Rep. Acad. Sci. USSR*. **1941**. Vol. 33. N 6. P. 415–418 (in Russian).
- Organova N.I.* Some aspects of Landau's theory of phase transitions. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. N 5. P. 35–38 (in Russian).
- Rakin V.I.* On thermodynamics of crystal genesis. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. N 2. P. 110–125 (in Russian).
- Rusinov V.L.* Selforganization of mineral deposition and transformation (thermodynamic aspect). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. N 5. P. 1–12 (in Russian).
- Shafranovsky I.I.* External symmetry of real crystals and symmetry of the feed medium. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1954**. N 3. P. 198–211 (in Russian).
- Sheftal N.N.* Rhythmicity in crystal growth processes. *Bull. Moscow State University. Ser. Geol.* **1966**. N 6. P. 28–36 (in Russian).
- Taschner R.* Die Zahl, die aus der Kälte kam. Wenn Mathematik zum Abenteuer wird. München: Carl Hanser Verlag, **2013**. 256 p.
- Treivus E.B.* Some kinetic aspects of mineral crystal morphology. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1989**. N 3. P. 91–105 (in Russian).
- Zhabin A.G., Yushkin N.P., Askhabov A.M.* Processes of experimental mineral formation and genetic mineralogy. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1979**. N 2. P. 250–253 (in Russian).
- Zhabin A.G., Yushkin N.P., Malikov A.V.* Spacetime and its quantizing in the processes of natural mineral forming. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1994**. N 4. P. 104–110 (in Russian).