

мира, очень важно для изучения минерала. С этой точки зрения интересны полученные в 1975 г. тонковолокнистый точилинит из Италии (впервые описан в Воронежской области в 1971 г.), келдышит из Норвегии (открыт в Ловозере в 1962 г.), бьярбиит из США и Руанды.

Очень ценно для музея получение тех минералов, что были представлены в коллекции единственным экземпляром. Так, к единственному образцу голландита из Норвегии добавился экспонат  $10 \times 14$  см из Швеции с тонкопризматическими кристаллами голландита до 3—4 см, а к галлиту из Намибии — галлит из Заира. Или, например, до 1975 г. музей располагал двумя небольшими образцами хюнеркобелита, а в 1975 г. поступило три образца, в том числе прекрасный штуф  $13 \times 17$  см хюнеркобелита из Заира.

Помимо редких и новых минералов, в течение года музей получил из разных стран ряд образцов, примечательных по размерам, окраске, формам нахождения минерала. Это друза галенита из Болгарии, буковскиит из Чехословакии, парсеттенсит из Италии, штуф с раунталитом из Франции, итротунстит из Малайзии, волосовидный окенит из Индии, шольцит из Австралии. Привлекают внимание малиновый берилл из США, давсонит из Канады, тонкозернистый кокимбит ( $8 \times 16$  см) из Чили, фольбортит из Аргентины, коллекция разноокрашенных агатов из Мексики.

В целом, записанный в 1975 г. материал ясно отразил сложившуюся в 70-х годах новую структуру поступлений музея. В предыдущее десятилетие доминирующим источником пополнения музейных коллекций были находки экспедиций музея, доставлявших интересный экспозиционный, но, как правило, недостаточно изученный материал. В последние годы в новых поступлениях значительно возросло число минералов, получаемых по международному обмену и от специалистов — геологов и минералогов из различных городов Советского Союза. Распирение непосредственных контактов с научными работниками и геологами-практиками позволяет получать точно диагностированные и разносторонне изученные образцы, которые могут служить эталонами определенных минеральных видов. Целенаправленный международный обмен способствовал существенному увеличению количества представленных в музее минералов. Таким образом, сдвиги в структуре поступлений ведут к качественному улучшению музейного фонда.

В. Г. БАЛАКИРЕВ, В. М. РАДЯНСКИЙ, Л. Н. ХЕТЧИКОВ,  
Л. И. ЦИНОБЕР

### О ХИМИЧЕСКОМ ДЕКОРИРОВАНИИ СКОЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

Ранее было установлено (Васильев, 1969) явление выпадения микрокристаллов на сколах природного кварца при воздействии на них растворов плавиковой кислоты и высказано предположение, что микрокристаллы являются разновидностью кремнезема, а само явление описано как автодекорирование. Цель настоящей работы — изучение процессов автодекорирования и выяснение закономерностей эпитаксии микрокристаллов на поверхностях сколов кварца различных кристаллографических ориентировок. В нашем сообщении приняты буквенные обозначения основных кристаллографических плоскостей кварца: основной положительный ромбоэдр  $\{10\bar{1}1\}$ —R, основной отрицательный ромбоэдр  $\{01\bar{1}1\}$ —r, гексаго-

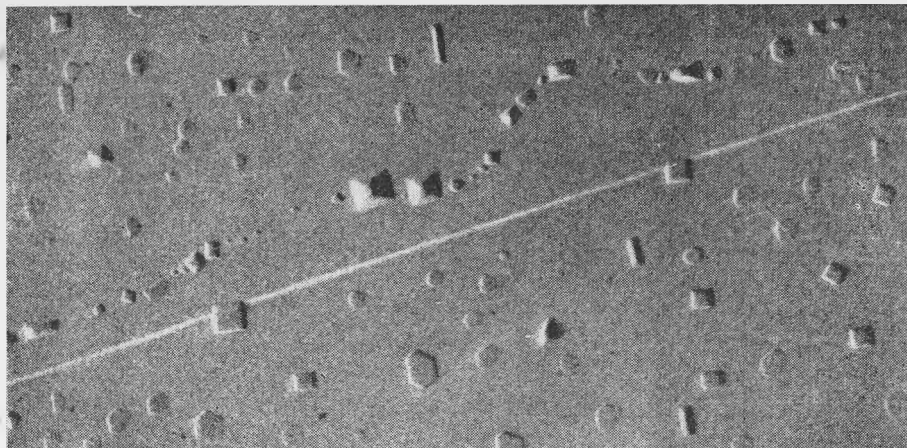


Рис. 1. Микрористаллы на ориентированных сколах кварца

$(10\bar{1}0) - m$  (а),  $(0001) - c$  (б),  $(1\bar{1}20) - -a$  (в),  $(11\bar{2}0) - +a$  (г),  $(01\bar{1}\bar{1}) - r$  (д),  $(10\bar{1}\bar{1}) - h$  (е). Направление оси  $z$  на рис. а, в указано стрелкой

нальная призма  $\{10\bar{1}0\} - m$ , тригональная положительная призма  $\{11\bar{2}0\} - «+a»$ , тригональная отрицательная призма  $\{1\bar{1}20\} - «-a»$ , пинакоид  $\{0001\} - «-c»$ .

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования использовались особо чистые кристаллы синтетического кварца, выращенные на  $c$  — затравках при низких пересыщениях, а также образцы синтетического и природного кварца с определенными типами дефектов. Из этих кристаллов по способу, описанному ранее (Балакирев и др., 1971), готовились сколы, ориентированные по плоскостям  $m, R, r, c, +a$  и  $-a$ . Следует оговорить, что поверхности, соответствующие плоскостям положительной и отрицательной тригональных призм, образуются одновременно при раскалывании кристалла по плоскости, перпендикулярной оси  $x$ .

После проведения процесса автодекорирования проводилось ориентированное нанесение на скол платиноугольной реплики (Балакирев и др., 1971), отделение ее и просмотр на микроскопе ИЕМ-6А.

Было опробовано три способа декорирования путем воздействия на сколы кварца: а) паров HF, б) водных растворов плавиковой кислоты и в) раствора, полученного обработкой кремнезема плавиковой кислотой. Первые два способа обсуждались ранее (Васильев, 1969).

При воздействии паров или растворов HF на свежие сколы кварца наблюдается образование большого числа микрористаллов, которые по своей форме четко подразделяются на три типа: квадратные, треугольные и игольчатые (рис. 1, 2).

При малых временах экспозиции (до 10 сек.) в любом из указанных способов автодекорирования образуются мелкие (0,01 — 0,03 мкм) частицы без каких-либо признаков огранки. При увеличении экспозиции до 5 мин наблюдается формирование хорошо ограненных микрористаллов трех указанных типов. При экспозициях 10 — 15 мин становится заметным процесс травления поверхности скола [особенно для кристаллов, содержащих неструктурную примесь (Хаджи, 1962)], четко ограненные микрористаллы исчезают, наблюдаются лишь отдельные крупные (более 3 мкм) кристаллы со скругленными ребрами и вершинами (рис. 3, а).

Для получения хорошей воспроизводимости процесса автодекорирования в парах HF следует учитывать, что это явление зависит не только от

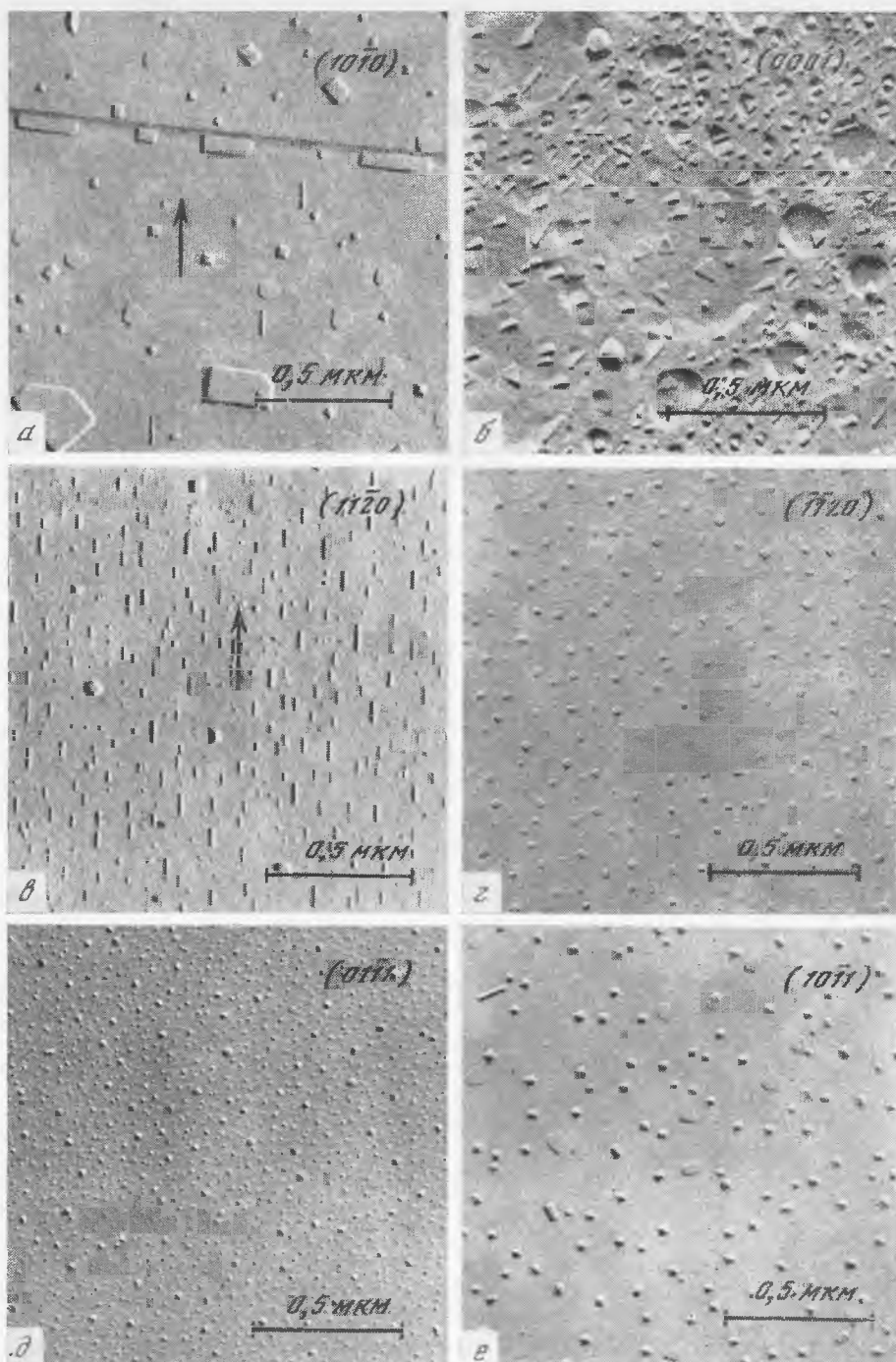
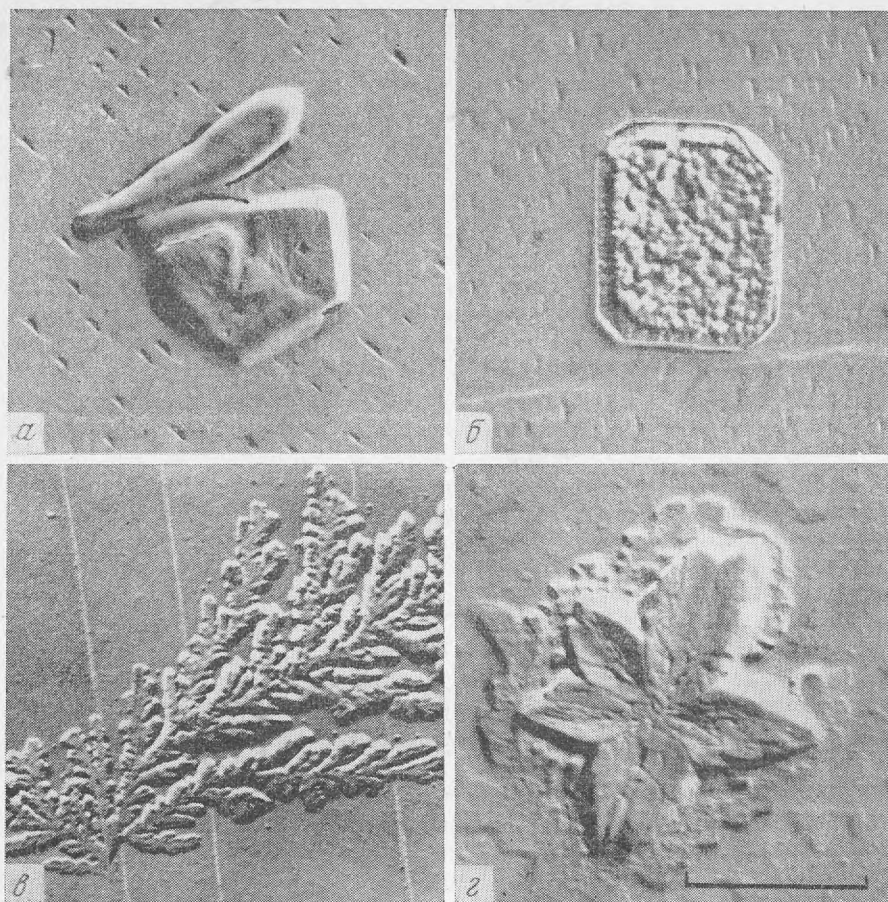


Рис. 2. Микрокристаллы образовавшиеся из кварцевого волокна

времени экспозиции, но и ряда других (по крайней мере, трех) взаимосвязанных факторов.

1. Время экспозиции, необходимое для образования хорошо ограниченных микрокристаллов, в первом приближении обратно пропорционально скорости травления скола плавиковой кислотой. Так, например, для скола  $t$  (для которого характерна наименьшая скорость растворения) вре-



**Рис. 3. Микрористаллы на сколах кварца**

*a* — образовавшиеся на сколе кристалла кварца, содержащего неструктурную примесь при длительном воздействии паров HF; *б* — после прогрева в вакууме при 700° С; *в*, *г* — дендритные микрористаллы, образующиеся в системе  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$

мя экспозиции составляет 3 мин. (рис. 1, *a*), а на сколе с аналогичные по размеру микрористаллы формируются за 30 с (рис. 1, *б*). При указанных временах экспозиции на грани *m* отсутствуют какие-либо видимые признаки травления, тогда как поверхность *c* интенсивно растворяется.

2. Процесс автодекорирования существенно зависит от температуры. Ниже 19° С образуются лишь плохо оформленные микрористаллы, а выше 50° С автодекорирования вообще не наблюдается. Наилучший эффект удается получить в интервале 20 — 25° С.

3. Процесс автодекорирования в парах HF проводится на воздухе, влажность которого влияет на время экспозиции. Подмечено, что с увеличением влажности это время увеличивается.

Прогрев отдекорированных сколов в вакууме при температуре выше 50° С приводит к полному исчезновению хорошо ограненных микрористаллов. Однако особо крупные кристаллы >3 мкм (полученные при длительном воздействии на скол паров HF) не испаряются полностью, а при  $T = 700^\circ \text{C}$  переходят в образования, подобные приведенному на рис. 3, *б*.

Хорошее автодекорирование, почти такое же, как в парах HF, наблюдается при выдержке кварца в течение 2 — 5 мин. в предварительно приготовленном растворе кремнезема в концентрированной плавиковой кислоте с избыточным содержанием HF. После выдержки в растворе образец

можно высушить двумя способами: либо удалить капли раствора бумажным фильтром, либо, предварительно осторожно промыв, погрузить образец в теплую ( $25 - 30^\circ\text{C}$ ) воду на 1—2 сек.; оставшиеся капли также осушить фильтром. При осушке по второму способу картина автодекорирования получается более четкой, а поверхность скола менее загрязненной. Необходимо обратить внимание на то, что микрокристаллы еще частично сохраняются при времени промывки до 5—6 сек. и при температуре воды  $40 - 50^\circ\text{C}$ . Лишь интенсивная промывка при температуре  $90 - 100^\circ\text{C}$  не менее 20 сек. полностью удаляет остатки микрокристаллов.

Гораздо хуже воспроизводимость процесса автодекорирования при использовании раствора HF, содержащего избыток кремнезема. В этих условиях наблюдается образование большого количества дендритов (рис 3, в, з).

Наименее воспроизводимые результаты получаются при выдержке образцов кварца непосредственно в плавиковой кислоте (без предварительного насыщения ее кремнеземом). При этом микрокристаллы на сколе формируются эпизодически и требуют для своего образования длительно-го времени (до 2 суток); при столь длительном воздействии кислоты поверхность сколов интенсивно протравливается.

Термическая устойчивость микрокристаллов, полученных в растворах, совершенно аналогична той, которая наблюдается для кристаллов, формирующихся в парах HF.

Сопоставление различных методов автодекорирования показывает, что наилучшая воспроизводимость и качество картин декорирования получается при воздействии на кварц паров HF. В этом методе оптимальные результаты можно получить, варьируя концентрацию кислоты, используемой в качестве источника паров HF, и экспозицию, начиная эксперимент с 3 мин. и 30% HF.

**Основные результаты.** Как уже отмечалось, выпадающие микрокристаллы неустойчивы при температуре выше  $50^\circ\text{C}$ , поэтому они распадаются под электронным пучком и их не удается изучить с помощью микродифракции. Это обстоятельство исключает прямое исследование микрокристаллов.

Однако четкая огранка, хорошо фиксируемая на реплике, позволяет сделать ряд косвенных заключений о природе микрокристаллов и о закономерностях их эпитаксии на различных кристаллографических сколах кварца.

*Эпитаксия микрокристаллов.* Наиболее совершенная эпитаксия (в широком диапазоне экспериментальных условий) характерна для сколов по гексагональной призме  $m$ , на которых образуются микрокристаллы всех трех типов. Как правило, преобладают кристаллы треугольной формы; примерно в равном количестве выпадают квадратные (двух ориентаций) и игольчатые микрокристаллы (рис. 1, а, 2). Для этой плоскости характерна высокая степень упорядоченности в расположении частиц (отклонения чрезвычайно редки). Подавляющее большинство игольчатых микрокристаллов вытянуто вдоль оси  $z$  кварца.

Резко отличающаяся картина декорирования наблюдается для плоскостей двух основных ромбоэдров — отрицательного  $r$  и положительного  $R$ . Эпитаксия на  $r$ -сколе самая несовершенная: наблюдается большое количество ( $\sim 10^{10}$  см $^{-2}$ ) очень мелких (0,01—0,03 мкм) и плохо ограненных микрокристаллов (рис. 1, в).

На плоскости  $R$  (рис. 1, е) преобладают микрокристаллы квадратной формы (примерно 85% от общего количества), размером от 0,05 до 0,08 мкм и плотностью  $1 - 3 \cdot 10^9$  см $^{-2}$ . Эти монокристаллы имеют несколько ориентировок, однако преобладает одна из них. На этой плоскости микрокристаллы квадратной формы располагаются в виде субпараллельных цепочек.

На сколах, соответствующих граням положительной (+а) и отри-

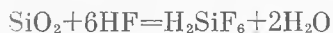
цательной ( $-a$ ) тригональных призм, также наблюдаются резко различные картины автодекорирования. Следует еще раз подчеркнуть, что этим граням соответствуют две плоскости одного и того же раскола.

Картина автодекорирования на плоскости  $+a$  (рис. 1,  $z$ ) в известной мере сходна с тем, что наблюдается для плоскости  $R$ . Отличие заключается в примерно равной распространенности квадратных и треугольных кристаллов и в значительно худшей эпитаксии (большом числе различных ориентировок для каждого типа микрокристаллов).

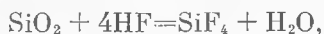
Для плоскости  $-a$  характерно резкое преобладание микрокристаллов игольчатой формы и весьма совершенная эпитаксия: большинство кристаллов вытянуто в направлении оси  $z$  кристалла кварца (рис. 1,  $e$ ).

Картина автодекорирования по грани пинакоида  $c$  приведена на рис. 1,  $b$ . Достаточно протяженные плоские участки поверхности скола, соответствующие этой грани, в связи с отсутствием спайности по этому направлению встречаются редко. Процесс декорирования сопровождается сильным травлением поверхности. Микрокристаллы с плохой огранкой располагаются большей частью в ямках травления.

*О природе декорирующих частиц.* Из литературных данных известно, что при взаимодействии плавиковой кислоты с кварцем возможно протекание химических реакций по схеме (Руководство..., 1956)



или с образованием дигидрата кремнефтористоводородной кислоты



В зависимости от концентрации  $\text{HF}$  взаимодействие протекает по первой или второй схеме.

Наиболее вероятным соединением для микрокристаллов следует считать кремнефтористоводородную кислоту  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , которая может быть представлена наиболее устойчивым кристаллогидратом  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; температура плавления и испарения этого соединения составляет соответственно 19 и 40° С (Рысс, 1956). Некоторая устойчивость этих кристаллогидратов до 50° С может быть объяснена размерным фактором и специфическим влиянием кристаллической подложки.

Косвенным подтверждением состава микрокристаллов могут служить следующие положения.

1. Микрокристаллы на сколах кварца при воздействии водного раствора  $\text{HF}$ , в котором растворен кремнезем, устойчиво образуются в том случае, когда  $\text{HF}$  в избытке. По данным работы (Фтор..., 1953) считается, что в этом случае реакция идет с образованием  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

2. Выше 50° С микрокристаллы испаряются в вакууме, а на образцах кварца, нагретых выше 50° С, автодекорирования не наблюдается. Это, в частности, указывает на то, что образующиеся кристаллы не являются ни одной из полиморфных модификаций  $\text{SiO}_2$ .

3. В тех случаях, когда на поверхности сколов имеются монокристалльные кварцевые волокна (Васильев, 1970; Балакирев, 1971), взаимодействие их с плавиковой кислотой приводит к формированию микрокристаллов квадратной и треугольной формы (непосредственно по волокну) (рис. 2). Следовательно,  $\text{SiO}_2$  является исходным веществом образующихся микрокристаллов и обе формы микрокристаллов относятся к одному и тому же соединению.

Таким образом, наши предположения, касающиеся природы декорирующих частиц, сводятся к следующему. Все три формы микрокристаллов относятся к одному и тому же соединению  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Различие форм микрокристаллов определяется несколькими типами эпитаксии. Одновременное выпадение квадратных и треугольных (псевдогексаго-



нальных) форм указывает на принадлежность этих кристаллов к кубической сингонии: в случае квадратной формы плоскостью срастания является (001), а в случае треугольной — (111). Можно полагать, что игольчатые формы соответствуют прирастанию кристаллов по плоскости (110). Удлинение формы микрокристаллов может быть следствием резкого различия скоростей роста для граней куба, составляющих различный входящий угол с плоскостью подложки.

При раскалывании синтетических кварцев, выращенных во фторидных растворах, и природных кварцев, содержащих газово-жидкие включения и кристаллизовавшихся совместно с флюоритом (месторождения Акжайляу, Кент), установлено, что на поверхности свежего скола вблизи газово-жидкого включения выделяются микрокристаллы, аналогичные микрокристаллам, полученным при воздействии HF на обычный кварц. Можно полагать, что фтористоводородные соединения в этих кристаллах были капсулированы в газово-жидких включениях. Некоторая невоспроизводимость может быть объяснена различием состава газово-жидких включений и неоднородностью их локализации в объеме кристалла.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Балакирев В. Г., Бутузов В. П., Цинобер Л. И., Хаджи В. Е.* Электронно-микроскопическое исследование монокристалльных кварцевых волокон. — Кристаллография, 1971, 16, вып. 2.
- Васильев В. И.* Автодекорирование кварцев. Тезисы докладов на 7-ом совещании по электронной микроскопии. Киев, 1969.
- Руководство по препаративной неорганической химии. ИЛ, 1956.
- Рысс И. Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, 1956. Фтор и его соединения. Т. 1, 2. ИЛ, 1953.
- Хаджи В. Е.* Исследование закономерностей распределения неструктурной примеси в искусственном кварце. — Труды ВНИИП, 6, 1962.

В. А. ВАСИЛЬЕВ, А. К. ВАЙТЕКУНАС

#### ПЕРВАЯ НАХОДКА БАСТНЕЗИТА В ЛИТОВСКОЙ ССР

При детальном минералогическом изучении пород кристаллического фундамента Литовской ССР в 1970 г. установлен аксессуарный редкоземельный минерал — бастнезит — (Ce, La...,) FCO<sub>3</sub>. Минерал обнаружен при бурении биотит-амфиболовых гнейсов (первая скважина) и микроклиновых гранатов (вторая скважина) в районе северо-западного склона Белорусско-Мазурского поднятия.

Кристаллическое основание этого поднятия залегает на глубине 300—350 м от поверхности и сложено комплексом метаморфических пород (биотитовых, роговообманково-биотитовых гнейсов и амфиболитов) нижнепротерозойского возраста, интенсивно измененных метасоматически и прорванных интрузиями гранитоидов (различного состава), диоритов и габбро. Кроме того, здесь широко развиты гранитизированные породы и мигматиты, приуроченные к зонам тектонических нарушений (Васильев, 1972).

Амфиболиты и биотит-амфиболовые гнейсы, пробуренные первой скважиной, содержат маломощные прожилки гранитов и гранитных пегматитов, в незначительной степени изменены метасоматически и обогащены рудными минералами. В составе гнейсов присутствуют (в %): плагиоклаз (андезин № 45 — 48) — 50, роговая обманка — 30 — 35, биотит — 20—25, кварц — 5.