

Г. П. БАРСАНОВ, Н. Е. СЕРГЕЕВА, К. И. ЧЕПИЖНЫЙ

**О СИММЕТРИИ И СТРОЕНИИ ФОРМ РАСТВОРЕНИЯ
НА ПИНАКОИДЕ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА**

При изучении механизма роста и растворения кварца большое значение имеет исследование скульптур, образующихся на его гранях. Так, экспериментально установлено, что при росте кварца в щелочной среде на гранях ромбоэдров образуются округлые вицинали, а в случае кислой среды — треугольные формы. Изменение форм вициналей может быть обусловлено наложением (чередованием) процессов роста на процессы растворения.

Резко возросший в последние годы интерес к изучению форм роста — растворения обусловлен углубленным изучением тонкого строения (дефектности) кристаллов. Именно в этом направлении сейчас развивается минералогия и особенно кристалломорфология кварца и других минералов. Кроме того, фактические данные, получаемые для кварца, являются прекрасным иллюстрационным материалом к кристалломорфологии, придающим ей особый смысл и практическое значение.

С целью иллюстрации значения форм роста — растворения для характеристики дефектности кристаллов кварца и механизма их роста — растворения ниже приводятся некоторые новые данные, полученные при изучении поверхностей (0001) природно травленных кристаллов. Первоначально обследование форм травления производилось на уровне обычной световой микроскопии (рис. 1—2), а выявление их тонких особенностей — при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Рассмотрим некоторые особенности форм травления, наблюдаемых с помощью обычного светового микроскопа МИН-8. Из микрофотографии (рис. 1) видно, что по краям основных трещин имеется много линейных дефектов, представляющих собой каналы, фиксируемые ямками травления. Ряд особенностей строения каналов описан Е. В. Цинзерлинг (1964). Некоторые каналы при рассмотрении под определенным углом напоминают голубые лучи. Судя по интерференционным окраскам, толщина таких каналов обычно колеблется в интервале 2000—3000 Å (Чепижный, 1966). Отдельные каналы так тонки, что невидимы оптически, однако об их присутствии и характере распределения можно уверенно судить по наличию ямок травления. Каналы часто локализируются параллельно граням тригональной (рис. 2) и дитригональной призм. При сильном травлении природными растворами каналы могут стать вместилищем для газовой-жидких и твердых минеральных включений. Из твердых включений наиболее характерны игольчатые формы биссолита, рутила, брукита, актинолита, гематита — гётита (аметист), антимонита и многих других минералов. Такой генезис включений может приводить к появлению необычных парагенезисов низкотемпературных минералов с монокристаллами кварца, которые кажутся его высокотемпературной модификацией.

В связи с тем что образование каналов травления следует рассматривать как возможные формы роста отрицательных кристаллов, очевидно, что их максимальная симметрия может дать информацию о симметрии и кристаллов кварца в целом. Например, рассматривая звезду на рис. 2, убеждаемся в наличии в кварце комбинации двух тригональных призм. Из этого наблюдения можно сделать вывод, что в случае образования на кристаллах кварца «гексагональной» призмы с неравнозначными гранями последние представлены комбинацией двух тригональных призм. Вместе с тем, рассматривая

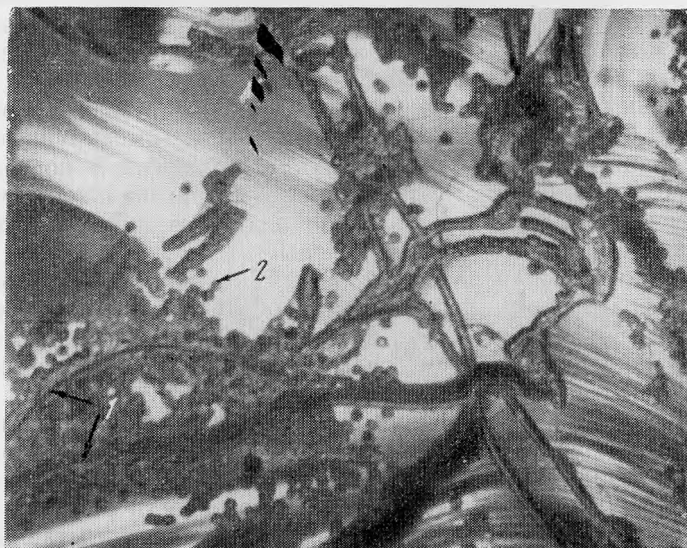


Рис. 1. Характер травления базисного скола кристалла кварца
1 — трещина; 2 — ямки травления; 3 — реликты бездефектных областей, не содержащих ямок травления. Увел. 160, без анализатора

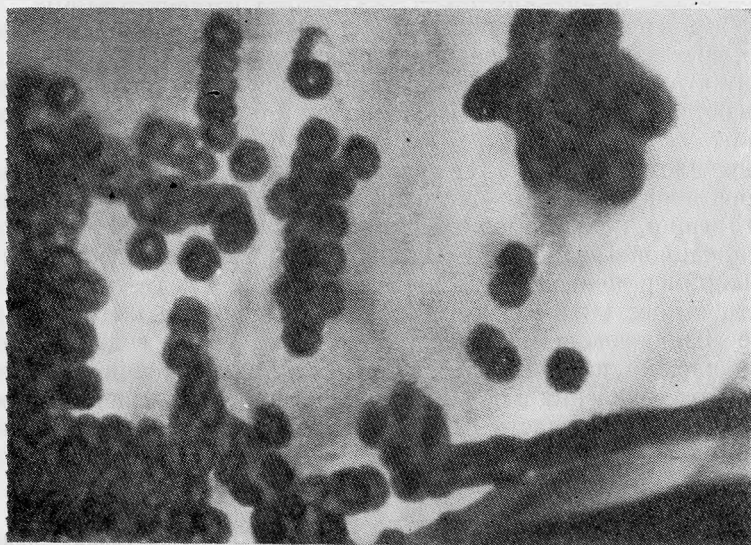


Рис. 2. Распределение ямок травления рядами в соответствии с гранями тригональных призм (образование звезды). Поверхность (0001). Увел. 320, без анализатора

рис. 3—8, убеждаемся в наличии в кварце и дитригональных форм¹, характеризующихся присутствием оси третьего порядка. Эти данные согласуются с наблюдениями Г. Г. Леммлейна (1937) и И. И. Шафрановского (1968).

На рис. 3—8 приведены микрофотографии, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-2. Пользуясь этим микроскопом, возможно непосредственно наблюдать изучаемую поверхность образца после напыления на нее тонкого слоя металла (золота). Сканирующий электронный микроскоп позволяет легко переходить от малых (100) к большим (30 000) увеличениям и получать изображение объекта, отличающееся большой глубиной фокуса, поэтому применение его при изучении микро скульптуры минералов является весьма эффективным. Приводимые в статье изображения поверхности пинакоидальной грани кварца получены в обратном рассеянных электронах.

Рис. 3 иллюстрирует общую морфологию бугристой базисной поверхности кварца. Как видно из этого рисунка, отдельные крупные бугорки ограничены гранями ромбоэдров и выпуклыми базисными поверхностями. На базисных поверхностях видны мелкие дитригонально-симметричные формы травления. На рис. 3, 4 и 6 границы сочленения бугорков указаны стрелками, а идентичные точки обозначены знаком плюс.

Особенностью форм травления является наличие в них «зонального» (по И. И. Шафрановскому, футлярного) строения (рис. 4—5). Если такие формы располагаются закономерно, как это показано на рис. 2, то мы наблюдаем уже макроскульптурное строение. Это позволяет говорить о связи между футлярными формами разных порядков.

Ранее проведенные исследования показали, что микрофутлярное строение таких форм обусловлено закономерным расположением (по дитригональной и тригональной призмам) мелких ямок травления. По аналогии с другими минералами, а также учитывая особенности развития ступенек (Рид, 1957), можно считать, что наблюдаемые ямки представляют собой фиксируемые травлением выходы единичных или групповых дислокаций (Keumeulen Van, 1957; Pfeniger, 1957; Dievs, 1960; Hany, Takaki, 1964; McLaren, 1965; Тарасов и др., 1968). Аналогичные закономерности выявлялись и при искусственном травлении кварца (Чепижный, 1968 а, б). Таким образом, стало очевидно, что формами, подобными приведенным на рис. 3—8, в кварце фиксируются сложные дислокационные сооружения. Это побудило назвать их дислокационными центрами (Чепижный, 1967). Наблюдениями установлено, что наибольшее количество дислокаций часто локализуется в осевых частях дислокационных центров и вдоль отдельных (тригональных и дитригональных) зон. При травлении такие области интенсивно вытравливаются, приводя к образованию футлярных форм, часто содержащих каналы.

Изучение плотности, характера распределения и травления дислокационных центров показывает, что они играют роль не только при образовании каналов и трещин, но обуславливают и скрученность кристаллов². Рассматривая дислокационные центры 1, 2, 3 на рис. 5, замечаем некоторую повернутость, например, центра 3 относительно центра 2. Следует ожидать также, что области интерстиций между центрами, подобные области 4 на рис. 5, вследствие возникающих напряжений кручения также содержат большие количества сложно распределенных дислокаций (мелкие ямки). Высокая плотность ямок травления в областях интерстиций между центрами хорошо видна на рис. 6. Так, область 1 содержит намного больше ямок травления, чем, например, дислокационный центр 2. Вместе с тем обнаруживается, что

¹ Это находит выражение в притуплении ребер (через одно) на гранях призматического пояса.

² При этом не отрицается возможность скручивания под влиянием микросдвигов типа I—I (см. рис. 4) и другими путями.



Рис. 3. Общая морфология бугристой базисной поверхности кристалла кварца. Увел. 100

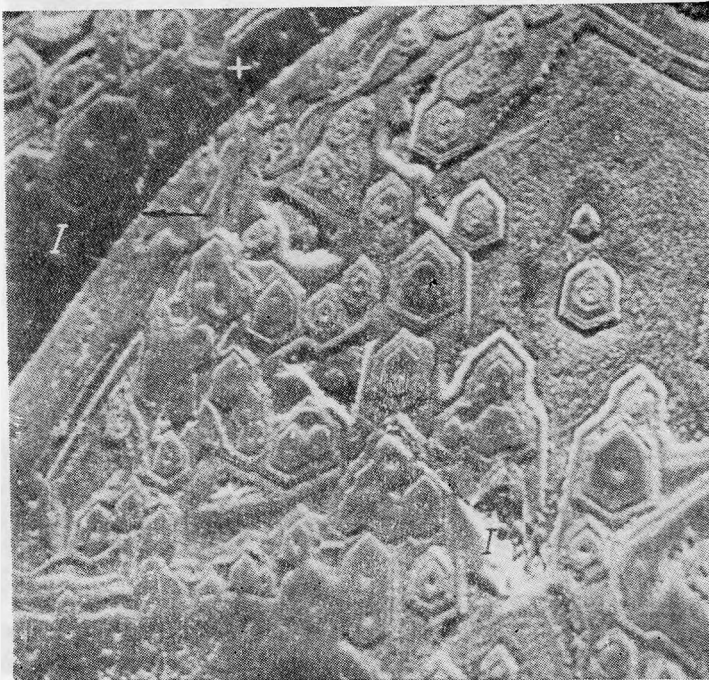


Рис. 4. Морфология и характер распределения фигур травления на базисной поверхности кварца. I—I — микросдвиг. Увел. 300

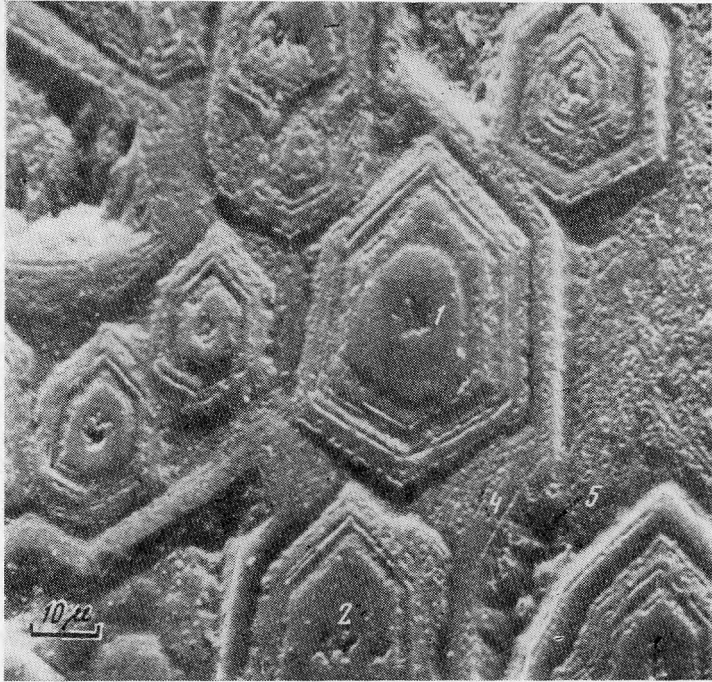


Рис. 5. Фулярно построенные субиндивиды, образовавшиеся вследствие дислокационного механизма растворения поверхности (0001) кварца. Области интерстиций между субиндивидами (3, 4, 5) как более разупорядоченные содержат большие количества ямок травления; малодефектные (упорядоченные) области (1, 2) центров имеют чистую (гладкую) поверхность.

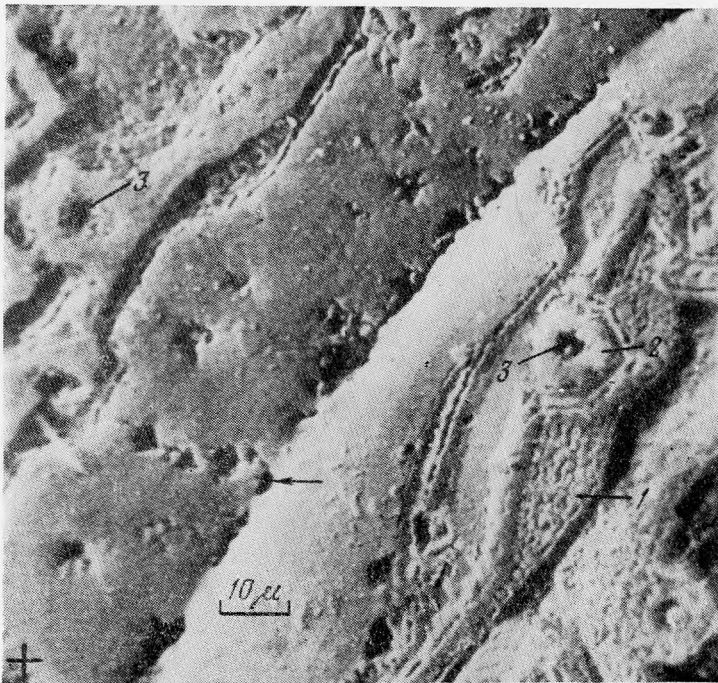


Рис. 6. Характер травления субграницы между бугорками на пинакоидальной поверхности кварца

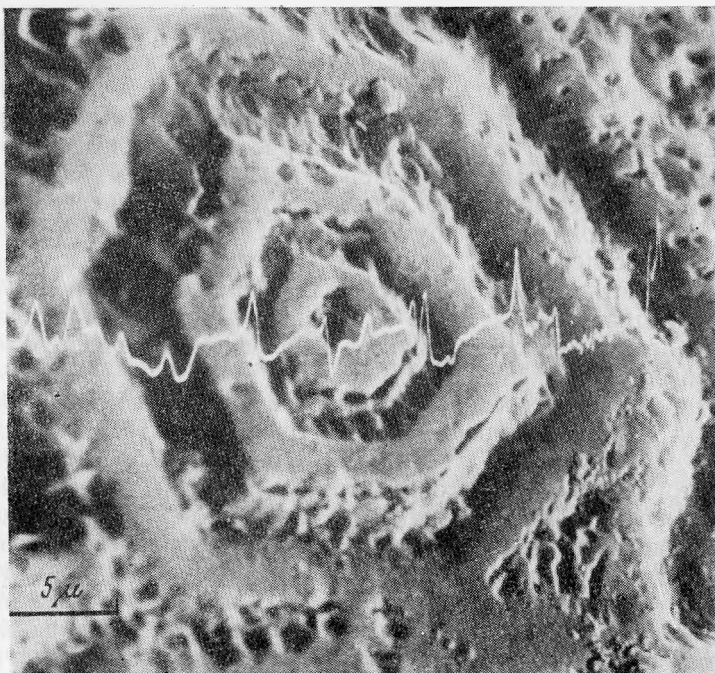


Рис. 7. Сканограмма дислокационного центра

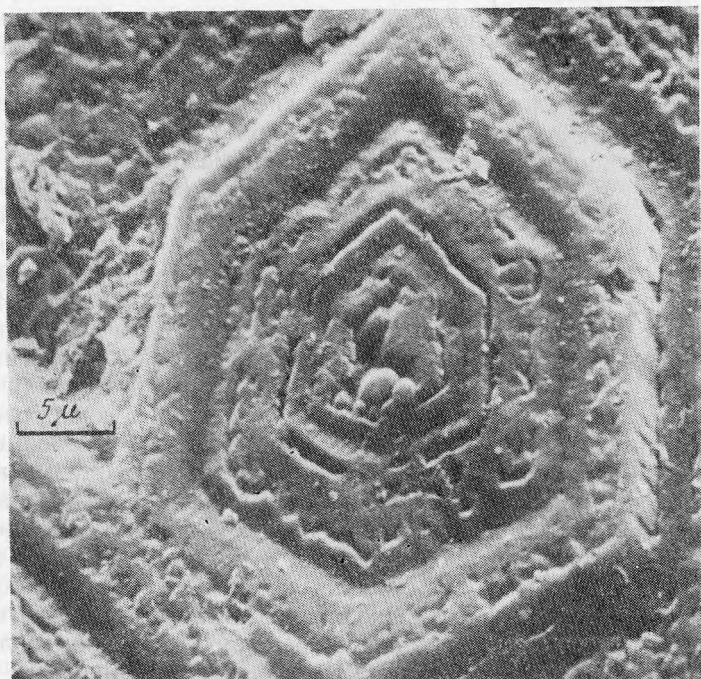


Рис. 8. Четко проявленная футлярная форма растворения, содержащая центральный канал

и границы сочленения крупных аксессуарий (бугорков) также имеют дислокационную природу и фиксируются серией ямок травления, а прилегающие участки представлены цепью слившихся дислокационных центров.

Интересно, что в центральных частях дислокационных центров часто обнаруживаются звезды травления (3 на рис. 6), подобные макрозвездам, наблюдаемым под световым микроскопом (см. рис. 2). Из сказанного очевидно, что в условиях травления (при гидротермальной переработке) растворяются в первую очередь будут наиболее дефектные (напряженные) участки. Такое селективное травление может приводить к образованию каналов и в областях интерстиций (область 5 на рис. 5). При сильном травлении интерстициальные области будут становиться пористыми, а кристаллы приобретать агрегативное строение, обусловленное наличием более упорядоченных областей.

Изложенные выше особенности преобразования базисной поверхности кварца были проанализированы на растровом электронном микроскопе с помощью сканограмм, полученных в электронах обратного рассеяния. Известно, что эффект обратного рассеяния электронов в основном зависит от характера рельефа исследуемого образца (угла наклона поверхности образца к падающему электронному пучку) и в меньшей степени от его состава (его суммарного атомного номера). Поскольку в данном случае мы имели дело с мономинеральными образцами и влияние состава на степень рассеяния электронов было исключено, все колебания на сканограммах зависели от топографии конкретного участка образца. Как видно из сканограммы (рис. 7), центральная часть дислокационного центра представляет собой углубление, а в краевых его частях имеются желобки и гребни, образовавшиеся вследствие слияния ямок травления, располагающихся по дитригональной призме. Желобки и гребни, обуславливающие футлярное строение центров, ограничены либо гребнями ромбоздров (острые бугорки и гребни), либо гранями ромбоздров и пинакоида — плоские формы (Чепижный, 1968а). Аналогичное строение имеет и дислокационный центр, показанный на рис. 8. Центральная часть его имеет более сложное строение и состоит из мелких каналов, чередующихся с бездефектными субиндивидами, что может обуславливать своеобразие теневой картины в каналах при наблюдении под световым микроскопом.

При последующей регенерации вытравленные области будут зонально зарастать более упорядоченным кварцем. Таким образом, более упорядоченные области, слагающие субиндивиды, как бы метасоматически будут расти в неупорядоченной матрице кристалла или жильного кварца.

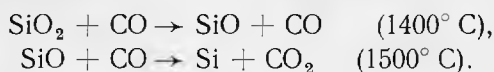
Впервые на важное генетическое значение футлярных форм роста кристаллов обратил внимание минералог И. И. Шафрановский. Интересно, что совершенно аналогично растут и кристаллы берилла в пегматитах (Чепижный, 1968б). При этом в таких кристаллах наряду с агрегативностью часто проявляется и поперечная зональность, свидетельствующая о глубине выщелачивания дефектных областей кристаллов. Последующая регенерация таких агрегатных бериллов и приводит к образованию «стаканов» с прозрачной головкой и «мутным» концом. Если допустить, что такие кристаллы подвергались неоднократному травлению вдоль дислокаций и каналов, то они до определенной глубины должны быть существенно упорядоченными, что и наблюдается в природных условиях. В тех случаях, когда вытравливаются дефектные зоны роста, часто образуются футлярные метакристаллы. При этом в вытравленных футлярах либо отлагается тот же материал (например, некоторые футлярные апатиты, бериллы, турмалины), либо выделяется другой минерал (например, в «фаршированных» апатитах — гранат, в бериллах — альбит или кварц, в турмалинах — мусковит или кварц и др.).

В то же время известно, что в занорышах (в мягкой упаковке), где кристаллы со всех сторон подвергаются переработке (травлению и регенерации), они становятся равномерно прозрачными. Это явление используется

и при синтезе кварца, где затравки, прежде чем они будут наращены, подвергаются травлению с целью изъятия дефектных участков и выполнения вытравленных областей более упорядоченным кварцем.

Другим обстоятельством, вытекающим из рассмотрения зональности дислокационных центров, является то, что образующиеся в них последовательные зоны в действительности могут быть разновременными и не отражать последовательности их образования, поэтому, изучая, например, температуры гомогенизации газовой-жидких включений, нужно быть осторожным в выводах о температурном режиме роста кристаллов.

Описанные особенности строения кристаллов кварца имеют важное практическое значение не только с точки зрения определения дефектности кварца. Особый интерес эти данные представляют для изучения явлений, происходящих при термической обработке кварца вплоть до температур плавления. Проведенные одним из авторов эксперименты показали, что при низкотемпературной обработке (1300° C) кварц пресбразуется в кристобалит. При этом кристобалитизации подвергаются в первую очередь разупорядоченные области интерстиций (см. рис. 6) между субиндивидами, а также области каналов. Эти же области (при быстром проходе «кристобалитовых» температур) плавятся первыми, переходя в стекло. На конечных стадиях плавления в стекле сохраняются лишь наиболее упорядоченные субиндивиды, аналогичные субиндивидам 1, 2 на рис. 5. Таким образом, в условиях плавления кристаллы кварца пресбразуется в стекло, в котором находятся реликты наиболее упорядоченных субиндивидов кварца. Такие недоплавленные идиоморфные кристаллики легко могут быть приняты за новообразования. Вместе с тем наличие в кристаллах кварца огромного числа полостей-каналов обуславливает появление в стекле пузырьков. Кроме того, при плавлении молочно-белого кварца последний очень быстро кристобалитизуется. Взаимодействие кристобалита, имеющего разрыхленную структуру, с восстановительной атмосферой (CO) в вакуумных печах приводит к его восстановлению с образованием монооксида кремния (SiO) и коллоидного кремния, окрашивающих стекло в черный (темно-бурый) цвет. Схематически этот процесс может быть выражен следующими реакциями:



Так как последняя реакция обратима, то, нагревая черное стекло при высоких температурах в окислительных условиях, его можно обесцветить. Более качественный кварц при плавлении не так интенсивно кристобалитизуется, и стекло оказывается бесцветным и однородным. Именно в связи с этим для получения высококачественного кварцевого стекла требуются прозрачные (малодефектные) кристаллы кварца.

Степень дефектности кварца имеет важное значение и при нанесении на него тонких металлических и других пленок. Поскольку выходы дислокаций являются химически активными центрами, то на дефектных кристаллах пленка держится более прочно, а на мало дефектных слабо. Таким образом, подбирая соответствующее кристаллографическое направление и плотность дислокаций, можно получать достаточно прочное сцепление пленки с подложкой.

Для выявления реального строения кварца особый интерес представляет также изучение сеток, образуемых каналами в объеме его кристаллов. Благодаря закономерной связи каналов травления, идущих со стороны базиса, с каналами, имеющими выходы на ромбоэдрах и призме, в кристаллах кварца образуются закономерно построенные сетки каналов травления.

Несмотря на то что каналы травления отражают не единичные дислокации, а являются эффектом травления жгутов дислокаций, изучение их дает представление о распределении в кварце и элементарных дислокаций. Следовательно, анализ сеток, образуемых каналами травления, может дать ин-

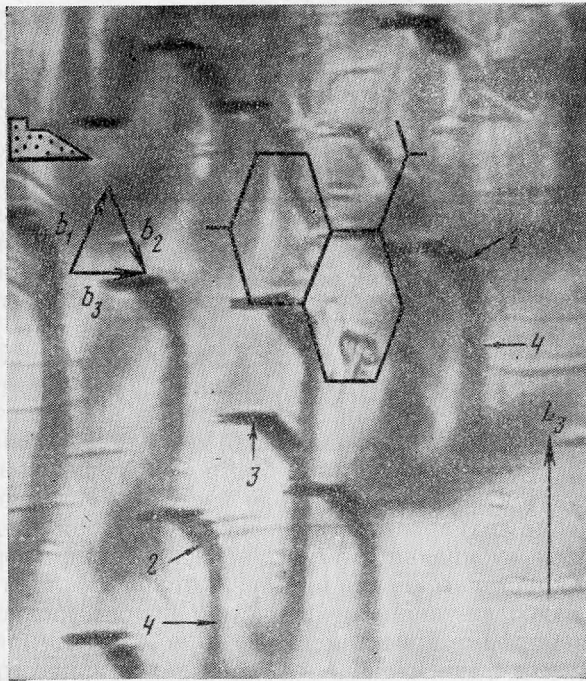


Рис. 9. Сетка травления в кварце при наблюдении со стороны грани призмы. Увел. 160
 1, 2 — каналы, образующиеся при травлении осей винтовых дислокаций, выходящих на гранях ромбоэдров; 3 — то же, вытянутых параллельно граням призмы; 4 — то же, вытянутых параллельно L_3

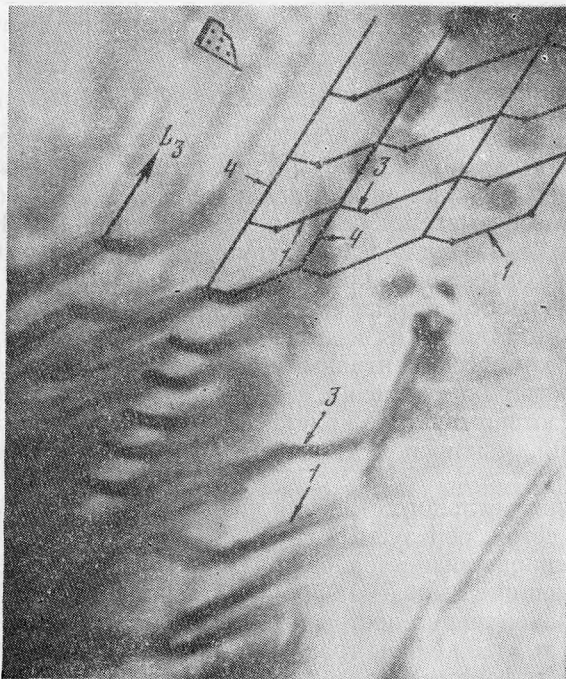


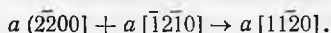
Рис. 10. Сетка каналов травления, образовавшаяся вследствие пересечения каналов, идущих параллельно L_3 , с каналами 1 и 3. Снято со стороны призмы. Увел. 160

формацию о характере дислокационного скольжения и приуроченности его к определенным атомным плоскостям в структуре кварца.

Положение таких сеток внутри кристаллов кварца при наблюдении со стороны грани призмы показано на рис. 9 и 10. Для ориентировки на них нанесены трапециевидные ямки травления (с черным крапом), образующиеся на гранях призмы. Интересно отметить, что на гранях ромбэдров каналы часто выходят в вершинах треугольных вициналей (бугорков роста) и при значительном травлении образуют серии пересекающихся «голубых лучей».

При наблюдении со стороны базиса горизонтальные каналы закономерно связаны в гексагональную сетку (см. рис. 9). При сильном протравливании в узлах сетки часто формируются отрицательные кристаллы, содержащие газово-жидкие включения. Таким образом, в ряде случаев возникновение газово-жидких включений и отрицательных кристаллов тесно связано с растравливанием на определенных этапах дислокационных каналов.

Сопоставление каналов травления, возникающих при протравливании дислокационных центров (участков скоплений дислокаций), с морфологией сетки, образующейся при пересечении элементарных дислокаций, наблюдавшихся прямыми методами (Mclagen, 1965), показало, что они имеют подобную геометрию. По мнению Макларена (Mclagen, 1965) в кварце скольжение по (0001) осуществляется вектором Бюргерса b , имеющим направление a ($11\bar{2}0$). Две дислокации, лежащие в плоскости базиса и имеющие векторы сдвига a_1 и a_2 , могут взаимодействовать с образованием третьей дислокации с вектором Бюргерса $b = -a_3$ по следующей реакции:



В результате возникает гексагональная сетка с тройными узлами сидячих винтовых дислокаций¹.

Для скольжения в плоскости ($10\bar{1}1$) Маклареном принят вектор Бюргерса $b = |a + c| \langle 11\bar{2}1 \rangle$. Это можно уяснить из сетки, нанесенной для сравнения на рис. 9. Из этого рисунка видно, что две дислокации с векторами Бюргерса $b = |a + c| [\bar{2}111]$ и $b_2 = |a + c| [11\bar{2}\bar{1}]$ могут взаимодействовать с образованием третьей дислокации с вектором Бюргерса $b_3 = a [\bar{1}\bar{2}\bar{1}0] = a_2$. Из приведенной схемы видно, что при взаимодействии по этой реакции двух сидящих винтовых дислокаций со стороны ($10\bar{1}1$) будет образована гексагональная сетка. Сравнение этой сетки с сеткой каналов травления (см. рис. 9) показывает, что в ней наряду с элементами, ха-

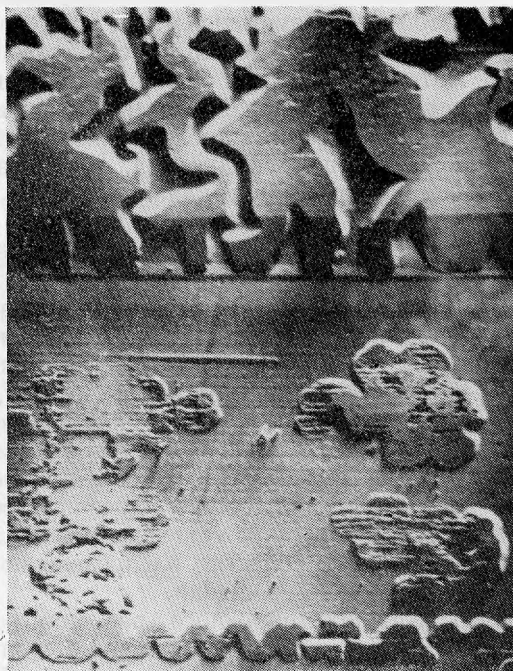


Рис. 11. Реликтовая скульптура, образовавшаяся на грани призмы вследствие сильного растравливания дислокационных каналов. Увел. 160

¹ При травлении дислокаций, идущих параллельно грани призмы, на ней образуются вытянутые (линзовидные) ямки.

рактерными для сетки Макларена, присутствуют и вертикальные каналы. При этом легко заметить (см. рис. 10), что винтовые дислокации 4, идущие параллельно L_3 , сочленяются с дислокациями 1 и 3.

Интересно, что при сильном травлении каналов на гранях кварца могут возникать реликтовые скульптуры, имеющие значение для понимания характера связи между дислокациями. В качестве примера на рис. 11 приведена реликтовая скульптура, образовавшаяся на грани призмы кварца вследствие травления каналов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематические исследования несовершенств кристаллов кварца, проводившиеся с использованием оптического и электронного микроскопов, позволяют сделать ряд выводов, имеющих общее значение.

Во всех случаях кристаллы кварца, подвергавшиеся природному или искусственному травлению, характеризовались наличием большого количества ямок и каналов травления, имеющих дислокационную природу. На поверхности (0001) кварца винтовые дислокации распределены весьма неравномерно: в более упорядоченных областях они располагаются закономерными рядами (по тригональной и дитригональной призмам), в менее упорядоченных областях распределение дислокаций сложнее, а плотность их значительно большая.

В условиях природного травления более упорядоченные области преобразуются в футлярно построенные тригонально-симметричные формы, названные дислокационными центрами. При травлении в пределах дислокационных центров могут формироваться отрицательные кристаллы (каналы) разных порядков. Объединяясь, каналы могут формировать отрицательные футляры разных размеров. В условиях регенерации отрицательные формы могут зарастать более упорядоченным кварцем или в них кристаллизуются другие минералы. В связи с тем что в регенерированных кристаллах количество дислокаций в корневых частях значительно больше, чем в прозрачных головках, между этими зонами в кристаллах возникают сильные напряжения, разряжающиеся образованием трещин, что часто приводит к «сбрасыванию» кристаллами прозрачных головок, концентрирующихся на дне полостей. Вместе с тем вскрывшиеся корневые части кристаллов кварца могут подвергаться повторной гидротермальной переработке и регенерации, что будет приводить к повторному сбрасыванию головок и т. д. С этих позиций трещинообразование и дробление в полостях молочно-белого кварца зачастую может рассматриваться как своеобразная дислокационная микротектоника. Приведенные особенности строения и эволюции кристаллов кварца имеют важное значение не только при изучении трещинообразования, но также для объяснения механизма их травления, полиморфных превращений, двойникования, расщепления и скручивания. Изложенные подходы при изучении кристаллов кварца существенно дополняют представления о возможных способах и очередности образования в них зональности, отрицательных кристаллов, газовой-жидких и твердых включений. В ряде случаев появляется возможность объяснить «необычные» парагенезисы минералов, а также выяснить причины, обусловившие те или иные типоморфные особенности кварца.

Приведенные данные по изучению несовершенств кристаллов кварца позволяют по-новому взглянуть на фактический материал, накопленный по кристалломорфологии кварца и других минералов. Вместе с тем сама кристалломорфология неожиданно приобрела важное практическое значение. При этом наряду с идеальной кристалломорфологией особенно быстро развивается реальная кристалломорфология, описывающая внутреннюю и внешнюю морфологию кристаллов, обусловленную наличием дислокаций и других несовершенств кристаллов.

Литература

- Леммлейн Г. Г. Наблюдения над скрученными кварцами. — Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, 1937, № 5.
- Рид В. Т. Дислокации в кристаллах. ИЛ, 1957.
- Тарасов Б. В., Чепижный К. И., Тихомирова Н. Е., Орлов Д. Л. О необычных спиральных дефектах, выявленных в стекле. — Стекло, 1968, № 1.
- Цинзерлинг Е. В. О каналах в кварце. — Записки Всес. мин. об-ва, 1964, ч. 93, вып. 3.
- Чепижный К. И. Дислокации в кристаллах кварца. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 1.
- Чепижный К. И. О дефектах в поперечно зональных кристаллах берилла из занорышей редкометалльных пегматитов. — Докл. АН СССР, 1967, 172, № 4.
- Чепижный К. И. О строении дислокационных центров на поверхности (0001) природных кристаллов кварца. — Докл. АН СССР, 1968а, 182, № 3.
- Чепижный К. И. Дислокационный рост кристаллов кварца на поверхности (0001) и его влияние на оптическую неоднородность. — Труды Мин. музея АН СССР, 1968б, вып. 18.
- Шафрановский И. И. Лекции по кристалломорфологии. — Изд-во «Высшая школа», 1968.
- Diews G. I. Introduction defects in silicas. — J. Phys. chem. solids., 1960, 13, № 31.
- Hany, Takaaki. Dislocation etch tunnels in quartz crystals. — J. Phys. Soc. Japan, 1964, 19, № 18.
- Keymeulen Van I. Dislocations in quartz and rutil crystals. — Naturwiss., 1957, 44.
- McClaren A. C. Dislocations in quartz observed by transmission electron microscopy. — J. Appl. Phys., 1965, 36, № 10.
- Pfeniger H. H. Defectkanäle in der optischen Aesche von Quarzcrystallen. — Naturwiss., 1957, 48.