

УДК 549.548

МИНЕРАЛОГИЯ

В. С. БАЛИЦКИЙ, И. В. МАХИНА, Л. Т. ЛИТВИН

**ОСОБЕННОСТИ ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ МОРФОЛОГИИ
КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА, ВЫРАЩЕННЫХ ВО ФТОРИДНЫХ
РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком Ф. В. Чузровым 7 II 1973)

Кристаллы кварца могут существенно различаться по внешнему виду и внутреннему строению. Это обычно обусловлено термобарическими параметрами, составом минералообразующих растворов, особенностями морфологии зародышевого кристалла и положением его во время роста (¹⁻³).

Наиболее полные и достоверные данные о влиянии условий роста на морфологию кристаллов могут быть получены при искусственном их выращивании. Такие данные были получены для кристаллов кварца, выращенных в щелочных растворах (^{4, 5}).

Нами были изучены кристаллы кварца, выращенные во фторидных, близких к нейтральным, растворах. Морфология поверхностей граней подобных кристаллов существенно отличается от морфологии поверхностей граней кристаллов, выращенных в щелочных средах (⁶). При этом наибольшие различия проявляются как раз в самой быстро растущей поверхности, ориентированной перпендикулярно оси третьего порядка. Эта поверхность у кристаллов из фторидных растворов во всем исследованном интервале параметров покрыта мелкими (от сотых долей до 1 мм) многочисленными, примыкающими друг к другу трехгранными пирамидками с ориентировкой граней, соответствующей тригональной пирамиде {1212}. Подобное строение базисной поверхности кристаллов, указывающее на регенерационный характер роста грани {0001}, сохраняется на протяжении всего цикла выращивания. И только в условиях кремнеземного «голодания» раствора наблюдается вырождение поверхности с образованием «проколов». В щелочных же средах поверхность базиса развивается как истинная грань, образуя рельеф типа «булыжной мостовой» (⁴). Отмечаются также различия в вициналях на гранях ромбоэдров и гексагональной призмы. Во фторидных растворах на гранях положительного ромбоэдра образуются акцессории роста в виде трехгранных пирамидок в отличие от овальных конусовидных акцессорий, возникающих в щелочных средах (⁶). Для граней призмы кристаллов из фторидных растворов характерна штриховка, параллельная ребру между гранями основных ромбоэдров и призмы {1010}, и никогда не проявляются полигональные акцессории роста, характерные для граней призмы кристаллов, выращенных в щелочных растворах.

Исследования показали, что кристаллы, выращенные во фторидных и щелочных растворах, существенно различаются не только внешней, но и внутренней морфологией. Выращивание исследуемых кристаллов проводилось на базисных затравках, вытянутых по оси y (zy -срезы) и x (zx -срезы). Рост их осуществляется главным образом за счет регенерации базисной поверхности и граней $(+x)$ и (s) . Скорости роста (V) остальных граней чрезвычайно малы (тысячные и десятитысячные доли миллиметра в сутки), хотя в целом и отмечается обычное для синтетических кристаллов

кварца неравенство

$$V_c > V_{(+x)} > V_s \gg V_{(-x)} > V_r > V_R \gg V_m.$$

Следует, однако, заметить, что скорости роста V_r и V_R у кристаллов из фторидных растворов (при одинаковых скоростях роста базисных поверхностей) на порядок ниже, чем у кристаллов, выращенных в щелочных средах. В случае роста кристаллов во фторидных растворах на затравках

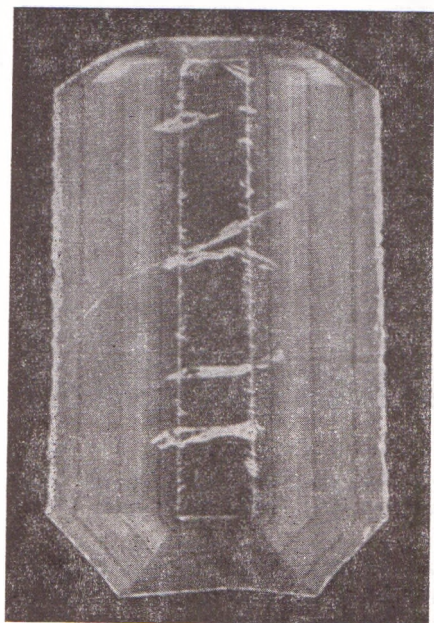


Рис. 1. Внутреннее строение кристаллов кварца, выявляемое прокаливанием пластинки zx -среза при 580°

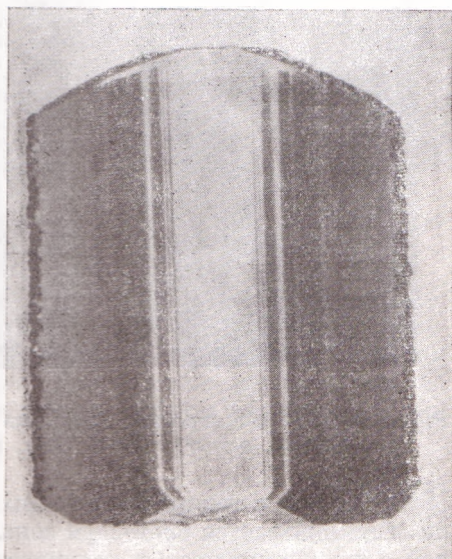


Рис. 2. Внутреннее строение железосодержащего кристалла кварца. Срез zx

zy -срезов базисная поверхность быстро выклинивается, и кристалл ограничивается поверхностями основных ромбоэдров. Если же исходными затравками служат zx -срезы, то базисная поверхность, наоборот, может длительное время не выклиниваться и разращиваться в направлении оси $(+x)$. Это связано со значительным (в 10–15 раз) превышением скорости роста грани $(+x)$ над скоростью роста грани $(-x)$. Заметное влияние на изменение соотношений скоростей роста различных граней оказывают степень пересыщения раствора кремнеземом и температура кристаллизации. Так, при 250° с уменьшением температурного перепада (т. е. степени пересыщения раствора кремнеземом) от 40 до 10° отношение скоростей роста грани (c) к грани $(+x)$, $V_c/V_{(+x)}$ изменяется от 3,5 до 2. При температуре кристаллизации 390° , давлении порядка 320 атм. и скорости $V_c=0,83$ мм в сутки отношение $V_c/V_{(+x)}$ составляет всего лишь 1,3.

Присутствие в растворе добавок примесных элементов (железо, алюминий, цинк и особенно галлий) существенно уменьшает скорости роста граней кристаллов кварца.

Внутреннее строение кристаллов кварца выявляется, как правило, при отжиге кварцевых пластинок при температурах 580 – 700° . В этом случае благодаря появившейся белой опалесцирующей окраске отчетливо проявляется секториально-зональное строение кристаллов (см. рис. 1). По плотности этой окраски можно судить о коэффициенте захвата «неструктурной» примеси, которая представлена в основном, как свидетельствуют

спектрохимические анализы и данные и.-к. спектроскопии, адсорбированным маточным раствором. Наибольшее количество такой примеси захватывается гранями (s) и ($-x$), несколько меньшее — гранью ($+x$) и менее всего — гранями (r) и (R).

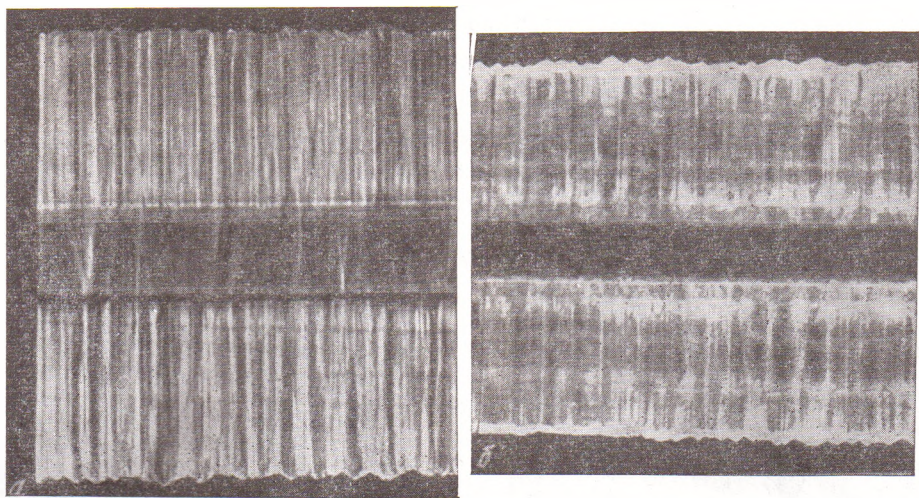


Рис. 3. Внутреннее строение кристалла кварца, выявляемое на рентгеновских топограммах. а — отражение ($2m$), б — отражение ($3c$), MoK_α -излучение

В железо- и галлийсодержащих кристаллах внутреннее строение хорошо вырисовывается благодаря зональной и секториальной окраске, связанной с неравномерностью распределения указанных примесных элементов (см. рис. 2). В полированных пластинках zx - и zy -срезов фиксируется, что наибольшей плотностью окраски характеризуются пирамиды роста $\langle R \rangle$ и $\langle r \rangle$. Далее по степени убывания плотности окраски располагаются пирамиды роста $\langle s \rangle$, $\langle -x \rangle$ и $\langle +x \rangle$.

При отжиге такие кристаллы также мутнеют. Изменение помутнения в пирамидах роста имеет противоположную тенденцию по сравнению с изменением плотности окраски, вызываемой структурным вхождением примесных элементов.

В окрашенных и отожженных кристаллах кварца в наростшем на базисной затравке слое наблюдается проявленная в той или иной степени струйчатость, ориентированная в направлении оси z . Более отчетливо эту картину удастся проследить при помощи метода рентгеновской топографии. С пластинки x -среза кристалла, выращенного на базисной затравке, были получены топограммы, снятые в отражениях типа ($10\bar{1}0$) и типа (0003) (рис. 3). Как видно, затравочный материал характеризуется довольно низкой плотностью дислокаций, которые на границе затравка — наростший слой претерпевают своеобразное «преломление» и продолжают далее в новообразованном кварце. Отчетливо также видно, что наростший слой кристалла состоит из большого числа отдельных пирамидок с хорошо выраженными границами. Зарождение и развитие этих субпирамидок начинается непосредственно у поверхности затравки. По мере роста субпирамидки выстраиваются в параллельные колонки. Макроскопически они-то и проявляются в виде указанной выше струйчатости. На топограммах, полученных при отражении от системы базисных плоскостей, наблюдаются также слои роста (рис. 3б). Их присутствие свидетельствует о том, что в кристаллической решетке есть участки локального напряжения, способствующего искажению решетки в направлении, нормальном к поверхности роста.

Аналогичный вид имеют и топограммы, полученные с пластинок железо- и германийсодержащих кристаллов кварца. В топограмме же кварца с примесью галлия отмечается резко повышенная интенсивность отражения, полностью заглушающая внутреннее строение кристалла (см. рис. 4). Это, вероятно, связано с вхождением в кристаллы кварца галлия и особенно с наличием в них обильной неструктурной водусодержащей фазы.

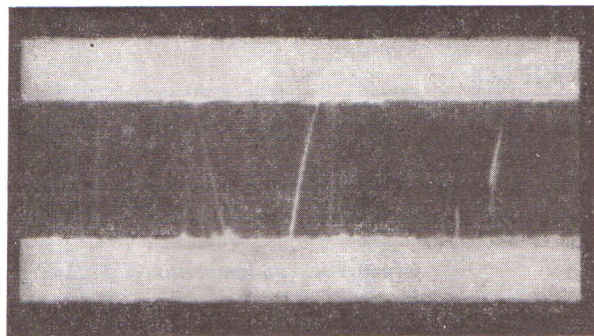


Рис. 4. Топограммы кварца с примесью галлия. Отражение ($2m$)

Таким образом, как внешняя, так и внутренняя морфология кристаллов кварца, выращенных во фторидных растворах, характеризуется рядом специфических особенностей. Эти особенности связаны, в первую очередь, с регенерационным механизмом роста базисной поверхности кристалла и несколько иным, чем у кристаллов кварца из щелочных сред, соотношением скоростей роста других основных граней. Выявленные морфологические особенности во многом зависят также от состава и форм вхождения в них примесных элементов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтеза минерального сырья
г. Александров

Поступило
5 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Г. Леммлейн, ДАН, 33, № 6 (1941). ² Д. П. Григорьев, Онтогенез минералов, Львов, 1961. ³ В. С. Балицкий, Л. А. Самойлович, Ю. А. Белякова, ДАН, 188, № 1 (1969). ⁴ Г. Г. Леммлейн, Л. И. Цинобер, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. синтеза мин. сырья, 6 (1962). ⁵ В. Е. Хаджи, М. А. Лелекова, Рост кристаллов, 8, ч. 2, 1968. ⁶ В. С. Балицкий, Л. И. Цинобер, ДАН, 187, № 5 (1969).