

**В. С. Гайдунова**

**ЭЛЕКТРОННАЯ  
МИКРОСКОПИЯ  
для решения  
практических  
геолого-  
минералогических  
задач**

В.С. Гайдукова

**ЭЛЕКТРОННАЯ  
МИКРОСКОПИЯ  
для решения  
практических  
геолого-  
минералогических  
задач**



Москва «Недра» 1983



4081

**Гайдукова В. С.** Электронная микроскопия для решения практических геолого-минералогических задач. М., Недра, 1983. 224 с.

Рассмотрены практические геолого-минералогические задачи, решаемые с помощью электронной микроскопии: характеристика микростроения и фазовой микро-неоднородности минералов, изучение микроассоциаций, микропарагенезисов и форм нахождения элементов-примесей в минералах, химизма процессов минералообразования и микроонтогении минералов. В качестве примеров приведены оригинальные электронно-микроскопические исследования полевых шпатов, пироксенов, фторидов и др. Показана важность применения электронной микроскопии при технологических исследованиях (выяснение форм нахождения попутных компонентов, выявление растворимых фаз, определение размеров частиц и др.).

Для минералогов, геологов, специалистов в области электронной микроскопии, а также обогатителей и технологов.

Табл. 16, ил. 219, список лит. — 50 назв.

Рецензент — д-р геол.-минер. наук *А. И. Гинзбург* (ВИМС)

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в минералогии под влиянием бурно развивающихся смежных наук — физики твердого тела, атомной физики, физической химии и других — происходят глубокие внутренние изменения. Широкое внедрение новейших методов исследования (электронная микроскопия, электронография, рентгеноспектральное микрозондирование, ИК-спектроскопия, ЯГР, ЭПР и др.) позволило выявить весьма тонкие особенности реальных минералов, встречающихся в различных типах пород, и расшифровать ту громадную информацию, которая в них заключена. По выражению А. И. Гинзбурга, «минерал несет в себе как бы отпечаток той среды и обстановки, в которых он образовался и в дальнейшем изменялся». Эта информация может быть получена при изучении минерала современными методами исследования.

А. И. Гинзбург [10] приходит к выводу, что «в настоящее время в минералогии открываются широчайшие перспективы для решения на основе детальных исследований самих минералов ряда геологических и прикладных народнохозяйственных задач. Анализ развития минералогии и тенденций, которые в ней наметились, а также возможности, открывающиеся при применении современных методов и подходов, заставляют нас считать, что наибольший «научный взрыв» в ближайшие годы следует ожидать именно в минералогии. Сегодня она находится на переднем крае науки. Развивая все новое, что появляется в минералогии, можно поднять на более высокий уровень и некоторые другие науки геолого-минералогического направления, сделать их более точными, характеризовать природные процессы числом и мерой».

Информация, полученная с помощью разных методов при изучении минералов и их ассоциаций, позволяет решать ряд геолого-минералогических задач: получение данных об условиях образования минералов, выявление типоморфных признаков рудных и сопутствующих им минералов, установление глубинности образования минералов и пород и др.

Одним из современных методов исследования минералов является электронная микроскопия, которая широко внедряется в практику минералогии. Изучение тонких особенностей природных минералов, которые отличаются от химически чистых соединений аналогичного состава, позволяет решать ряд вопросов, так как каждый минерал, выделяющийся в строго определенных условиях, характеризуется своими специфическими особенностями состава, морфологии, свойств, структурных характеристик и паргенных ассоциаций, которые рассматриваются в учении о типоморфизме минералов. На нем в значительной степени основана практическая (или прикладная) минералогия.

Роль электронной микроскопии в решении многих геолого-минералогических задач весьма значительна. Устанавливать неод-

нородность реальных минералов могут многие методы и с высокой разрешающей способностью (например, мессбауэровская и ИК-спектроскопии). Однако эти методы позволяют получать лишь усредненные характеристики вещества, «электронная же микроскопия в состоянии выявить и изучить все типы частиц, присутствующие в образце, в том числе и единичные» [17].

Электронно-микроскопические исследования в минералогии развиваются в течение нескольких десятилетий. Первые приборы просвечивающего типа были выпущены серийно еще в 1939 г., тогда же начались и первые исследования минералов. За прошедшие 40 лет электронная микроскопия в минералогических исследованиях прошла несколько этапов. Г. С. Грицаенко условно выделяет три этапа [17].

*Первый* период охватывает 1939—1955 гг. В это время неоднородность исследуемого материала оценивалась по морфологии изолированных частиц в препаратах, полученных из суспензий. Главнейшими объектами изучения были глинистые и сопутствующие им минералы.

*Второй* период продолжался с 1955 по 1965 гг. Информация о степени однородности образцов получалась не только от суспензионных препаратов, но также от реплик с поверхностей недиспергированных агрегатов и протравленных полированных шлифов. Применение микродифракции позволило перевести изучение суспензированных частиц в раздел диагностических методов с прямым определением выявленных фаз. Метод реплик играл в то время лишь информационную роль и позволял судить о материале только на основании анализа микрорельефа его поверхности. Неоднородность образцов, выявленная с помощью реплик, расшифровывалась путем сопоставления электронно-микроскопических данных с данными других методов (традиционных для минералогии). Несмотря на такую ограниченность методики, реплики существенно расширили области применения электронной микроскопии минералов, так как они позволили ввести в круг исследуемых объектов массивные образцы минералов и минеральных агрегатов, которые вследствие их «непрозрачности» для электронного пучка не могли изучаться без предварительной дезагрегации.

*Третий* период начался с 1965 г. Это время можно считать началом современного этапа, характеризующегося развитием и совершенствованием прямых методов изучения фазовой неоднородности и прочным вхождением в практику электронной микроскопии методов изучения неоднородности реального строения вещества на атомарном уровне. Усилилась роль диагностических методов, в первую очередь микродифракции, которая стала использоваться не только для изучения изолированных частиц в суспензиях, но и для получения структурных характеристик фаз, извлеченных на реплики и выявленных на ультратонких срезах.

Работы Г. С. Грицаенко и ее учеников позволили внедрить электронно-микроскопические методы в минералогическую практику. Электронная микроскопия минералов и ее основные задачи

были изложены в книге «Методы электронной микроскопии минералов» [24], являющейся настольной книгой для всех специалистов в этой области науки. Г. С. Грицаенко много сделала и для пропаганды сканирующей электронной микроскопии [16].

В последние годы наметился новый этап в развитии электронно-микроскопических исследований минералов. Это связано с двумя направлениями подобных работ. Во-первых, с широким введением в минералогическую практику сканирующей электронной микроскопии, преимуществами которой являются возможность прямых наблюдений, объемность изображения, большая глубина фокуса и, кроме того, простота подготовки препарата для изучения. Данный метод особенно важен при проведении онтогенетических исследований минералов. Во-вторых, самым значительным явлением современной электронной микроскопии следует считать высокоразрешающую электронную микроскопию, которая позволила осуществить переход от изучения деталей кристаллостроения минеральных объектов к прямому наблюдению кристаллических решеток и их дефектов, а в некоторых случаях и реальных особенностей расположения атомов в решетках с разрешением порядка 0,1 нм. Это, несомненно, наиболее перспективное направление электронной микроскопии.

За последние 20 лет появилась плеяда специалистов, которые применяют электронную микроскопию в минералогии.

Интересен первый опыт использования электронного микроскопа в изучении метамиктных минералов, проведенный Е. С. Ильменевым [20]. Он показал, что оптически однородные «монокристаллы» рентгеноаморфных минералов — давидита, браннерита, эшинита и пирохлора — содержат различные микровключения фаз, характер которых может быть типичен для каждого минерала (диагностика фаз не проводилась). Было установлено, что характер скола поверхности образцов также достаточно специфичен для изученных минералов.

Детальное изучение ряда метамиктных минералов (пирохлор, ортит, самарскит и многие другие) проводилось и проводится И. Д. Беляевой [4]. Особенно интересны ее исследования самарскитов в естественном состоянии и прокаленных на воздухе и в вакууме. Эти работы позволили сделать интересные выводы о росте кристаллов в твердом состоянии, показать характерные микроагрегаты, образующиеся при разных температурах.

Многочисленные исследования тонкодисперсных минералов слоистых структур, окислов и гидроокислов железа, проводимых А. И. Горшковым, показали возможности электронной микроскопии при изучении подобных минеральных объектов, исследование которых традиционными методами практически невозможно. Так, А. И. Горшков, сочетая электронно-микроскопическое (суперлентны, обволакивающие реплики) и микродифракционное изучение, установил особенности строения кристаллитов галлуазита, казавшихся простыми трубками [14]. Он предложил интересную методику изучения слоистых силикатов. Дело в том, что в элек-

тронных микроскопах без гониометрической головки не всегда можно найти подходящие сечения слоистых силикатов. Это не позволяет их точно диагностировать. А. И. Горшков установил вероятность получения необходимых отражений от загнутых краев плоских частиц слоистых силикатов, часто наблюдающихся в электронно-микроскопических препаратах, что существенно расширяет возможности диагностики образцов сложного состава. Интересные результаты электронно-микроскопического исследования окислов и гидроокислов железа приведены в книге «Гипергенные окислы железа в геологических процессах» [12].

Электронно-микроскопические работы Р. В. Боярской [6] позволили установить значительную гетерогенность титаномагнетитов. В свое время было открытием установление неоднородности тех титаномагнетитов, которые в шлифах казались совершенно гомогенными, но химический состав и пересчет анализов указывали на возможное присутствие микрофаз, образующихся в результате распада твердого раствора. С помощью электронного микроскопа было показано, что все исследованные образцы неоднородны, причем размеры микровключений минеральных фаз изменялись в образцах из разных типов пород [27]. Диагностика обнаруженных ульвешпинелевых пластинок была проведена с помощью микродифракции и электронно-микроскопического микронзондирования.

Р. В. Боярская провела многочисленные электронно-микроскопические исследования касситеритов из различных генетических типов пород, а также сфалеритов; в последнее время она успешно применяет комплекс просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии для изучения магнетитов, пироксенов, кварца и других минералов [7].

Весьма интересны исследования в области электронно-микроскопического изучения минералов, проводимые В. Т. Дубинчуком. Хорошее знание объектов исследования, приборов, виртуозное владение методами исследования позволяют В. Т. Дубинчуку получать исключительно интересные сведения о многих сложных минеральных объектах. Недавно вышла из печати его работа [18], где описаны методы приготовления препаратов для просмотра в электронном микроскопе, перечислены электронные микроскопы и приборы для препарирования, выпускаемые отечественной промышленностью; приведены примеры реализации электронно-микроскопических исследований минералов. В. Т. Дубинчук принимал активное участие в создании трех Атласов по электронно-микроскопическому изучению минералов [1, 2, 25]. Он изучает большое число сложных минеральных объектов — это группы апатита и бритаолита, циркона и малакона, различные сложные урановые минералы и многие другие.

В настоящее время число исследователей, изучающих минералы в электронном микроскопе, весьма значительно — Е. Г. Павлов, К. Е. Фролова, В. И. Васильев, В. Г. Балакирев, В. С. Соношкин и др.

Электронная микроскопия в минералогии достигла весьма значительных успехов. Этому способствовало широкое развитие диагностических электронно-микроскопических методов; помимо микродифракции, для диагностики минеральных фаз проводятся исследования на приборах типа ЭММА (электронный микроскоп-микроанализатор), которые позволяют на одном препарате получать микрофотографию, микродифрактограмму и элементный состав частиц с помощью микрорентгеноспектральной приставки. Приборы ЭММА выпускаются промышленностью серийно, они имеются не только в научно-исследовательских учреждениях, но и во многих лабораториях экспедиций на периферии. Большой эффект можно получить, применяя просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию. В предлагаемой работе рассматриваются исследования, проведенные с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

В настоящее время во всем мире ведутся многочисленные работы по электронно-микроскопическому изучению минералов. Среди них можно выделить два направления, различные по задачам и соответственно применяемым приборам и методикам препарирования образцов.

Значительное число публикаций (особенно зарубежных) посвящено фундаментальным исследованиям, имеющим большое научное значение. В этом плане электронная микроскопия «...предоставила возможность точного анализа всего непрерывного интервала состояния вещества — от равномерного распределения изоморфно замещающих друг друга атомов через спинодальные структуры до сочетаний микровыделений самостоятельных фаз...». Расширившиеся методические возможности электронной микроскопии позволили... изучить особенности распределения доменов, их размеры, кристаллографическую ориентировку границ и решеточные соотношения, типы дислокаций и др.» [41].

В подобных работах используются прямые методы исследования, т. е. в электронном микроскопе изучается сам минерал — или в виде суспензий, или в виде ультратонких срезов, или в виде утоненных разными способами пластинок, пленок, фольг. Особенно ценен материал, полученный при изучении утоненных препаратов, так как в данном случае вещество меньше всего страдает в процессе препарирования, целостность его не нарушается. Получение подобных препаратов исключительно трудоемко, поэтому для получения качественного препарата из минерала приходится тратить не только дни и недели, но иногда и месяцы. Конечно, подобные трудности окупаются оригинальной информацией о реальном строении минеральных образцов.

Другое направление электронно-микроскопических исследований минеральных объектов связано с изучением большого числа образцов, чтобы можно было провести статистическую обработку результатов. В данном случае, используя косвенные методы изучения минерала в электронном микроскопе, выявляют особенности его микростроения, микроморфологии, характерных микро-

структур, фазовой микронеоднородности, формы нахождения элементов-примесей, специфических микроассоциаций и микропарегенезисов, т. е. все то, что относится к практической минералогии, которая включает комплекс минералогических задач и исследований, направленных на повышение эффективности поисковых и оценочных работ и на выявление новых видов сырья или помогающих всестороннему, комплексному их использованию [8, 18].

Для решения подобной задачи можно применять менее трудоемкие методы препарирования. Мы предлагаем использовать традиционный метод репликования: обычные одноступенчатые угольные реплики, которые, несмотря на более низкое разрешение по сравнению с прямыми методами наблюдения самого вещества, позволяют достаточно быстро изучить большое число образцов, что в данном случае является одной из основных причин успеха в выполнении поставленных задач.

Предлагаемая работа выполнена на чехословацких приборах — электронных микроскопах просвечивающего типа (Tesla BS-513, Tesla BS-540, Tesla BS-242 E) — методом одноступенчатых угольных реплик. При изучении фазовой гетерогенности применялись реплики с извлечением вещества. Диагностика фаз проводилась электронно-микроскопическими методами: микродифракцией и микрорентгеноспектральным анализом на приборе ЭММА-2.

В работе дана краткая характеристика методик получения препаратов и детально разбираются некоторые геолого-минералогические задачи, решаемые с помощью просвечивающей электронной микроскопии; приведены характерные примеры исследования различных групп минералов, которые были получены автором на протяжении 15 лет.

Работа проводилась методом репликования. Использовались различные методики получения реплик: одноступенчатые угольные реплики со сколов, двухступенчатые угольно-целлюлозные реплики, реплики со шлифов. Однако двухступенчатые реплики и особенно реплики со шлифов применялись лишь в крайних случаях, так как они дают очень много артефактов на снимках. Особенно это относится к шлифам. Для репликования полированную поверхность шлифа необходимо протравить соответствующими реактивами. При этом часто не удается избавиться от материалов полировки, самая же главная опасность заключается в том, что появляются многочисленные вторичные продукты, возникающие вследствие химической реакции самого минерала с реактивом. Если не травится сам минерал-хозяин, в реакцию с реагентом-травителем вступают заключенные в нем микровключения других фаз. В результате интерпретация картин с подобных поверхностей весьма затруднительна.

Предлагаемая работа построена на материале, полученном в основном с помощью одноступенчатых угольных реплик со свежего скола. Если образцы были достаточно компактными и крупными (не менее 5 мм), то применялись стандартные методики [24], в большинстве же случаев образцы минералов были очень мелких размеров или рыхлые и пористые.

*Метод реплик с экстракцией.* С помощью обычных реплик не всегда можно определить однородность или неоднородность минерала, так как реплики являются лишь копиями рельефа поверхности скола и не позволяют диагностировать микровключения. Необходимо получить реплики с извлечениями частичек [1]. Для их приготовления используются два метода — химический и механический. В работе применяется в основном механический. Объект готовится в следующей последовательности. На свежесколотую поверхность минерала предварительно наносят 20 %-ный раствор желатина. Он очищает поверхность от частичек, которые слабо связаны с матрицей минерала и обычно являются довольно толстыми. После каждого напыления реплики просматриваются в электронном микроскопе. Обычно после третьего напыления получают препараты, пригодные для изучения на просвет микродифракционно, а также с помощью микрозондовой приставки ЭММА.

*Получение реплик с мелких зерен.* Подавляющее число минералов имело размер зерен менее 1 мм, поэтому применялась следующая методика. На стекло (желательно матовое или обработанное наждачной бумагой) наносится небольшое количество жидкого клея (типа суперцемента), в каплю клея погружают

зернышки минерала как можно ближе друг к другу, так что они образуют как бы единую поверхность. Через несколько часов клей высыхает и образец готов к напылению. Удобство данной методики заключается в возможности не только закрепления мелких кристалликов, но и обработки их кислотами (клей кислото- и водоустойчив). Клей бесструктурен, что облегчает интерпретацию результатов исследования.

*Приготовление реплик с рыхлых и пористых образцов.* Основным препятствием, мешающим проведению прямого репликования рыхлых и пористых образцов, являются поры и границы слабосвязанных зерен, но именно поровое пространство, а также межзерновые границы минеральных агрегатов содержат важную генетическую информацию. Необходимо зафиксировать матрицу образца. Наиболее приемлемым фиксатором оказался раствор канифоли и ксилола. Размер образца, концентрация раствора канифоли в ксилоле подбираются экспериментально в каждом отдельном случае.

Проваренные образцы раскалывают и укрепляют свежесколотой поверхностью кверху с помощью суперцемента или клея БФ на предметном стекле. На приготовленные образцы обычным путем напыляют угольную или иную реплику, которую отделяют желатином. Полученные реплики были хорошего качества, что позволило изучать охристые образцы фторидов, сильно разрушенные метамиктные пирокслоры и др.

*Получение реплик с микросколов образца.* В последнее время предложен новый метод для электронно-микроскопического исследования минералов. Дело в том, что при всей простоте и надежности получения реплик со сколов минералов при раскалывании образца в 9 случаях из 10 скол проходит или по микротрещинкам, или по местам скопления микровключений, дефектов и др. Вследствие этого создается неправильное впечатление о количестве микровключений (оно сильно преувеличено). Приведем пример с касситеритом. Большое количество микровключений тапиолита наблюдалось в касситерите из близповерхностных грейзенов. Расположение пластинок тапиолита в матрице касситерита может быть закономерное или хаотическое. На всех репликах со сколов этого касситерита присутствовало значительное число пластинок тапиолита, создавая впечатление что тапиолит присутствует в большем количестве по сравнению с общим объемом касситерита. Однако валовое содержание  $Ta_2O_5$  в касситерите не превышало 0,007 %, что заставило более внимательно рассмотреть этот случай. Скол касситерита, изученный в электронном микроскопе, был вскрыт с помощью микрозубильца. Во вскрытой матрице касситерита тапиолит отсутствовал. Таким образом, оказалось, что весь тапиолит находился в тончайших капиллярных трещинках касситерита, толщина его пластинок не превышала 10 нм и поэтому, несмотря на кажущуюся большую площадь развития тапиолита, объем его по отношению к общему объему касситерита оказывается ничтожным. Это лишний раз

убеждает в невозможности делать даже приблизительные количественные подсчеты минеральных микровключений на обычных репликах со сколов.

С внедрением в практику электронно-микроскопического изучения минералов диагностических методов (микродифракция, микроанализ на ЭММА) предпочтительно снимаются различные микровключения; кроме того, эти снимки наиболее эффективны, в то же время строение матрицы минерала остается неизученным.

По разработанной методике предлагается исследовать минерал после дополнительного вскрытия поверхности особым тончайшим стержнем из победита, присоединенным к ультразвуковому излучателю (диспергатор типа УЗДН). Такой стержень работает по принципу микрозубильца, которое производит микроскол поверхности образца на заданном участке. Сравнивая снимки с обычного излома образца со снимками микроскола той же поверхности, можно наблюдать поразительную картину: на первой серии снимков, как правило, отмечаются многочисленные микровключения, поверхности же, вскрытые микрозубильцем, отражают строение самой матрицы, микровключения на них часто отсутствуют. Широкое внедрение этой методики в практику позволило выявить истинное соотношение матрицы минерала и заключенных в нем микровключений.

#### *Диагностика минеральных фаз в электронном микроскопе.*

В настоящее время опубликовано большое число работ по электронно-микроскопическому изучению минералов. К сожалению, до сих пор многие авторы, описывая те или иные микровключения в минералах, проводят диагностику минералов исключительно по их морфологии методами аналогии. Опыт убеждает нас в том, что метод аналогии для диагностики микровключений на электронно-микроскопическом уровне применять нельзя.

Полученный к настоящему времени богатейший материал убедительно доказывает, что существует особый «микромир» минерала. У многих минералогов и геологов распространено мнение, что электронная микроскопия выявляет, вернее, подтверждает наличие тех же включений, которые уже наблюдались в образцах или шлифах, только размер этих включений значительно меньше. Иными словами, если существуют мелкие включения какого-нибудь минерала, то они обязательно присутствуют в более крупных зернах и наоборот. Такая неверная предпосылка часто является основанием для диагностики микрофаз методом аналогии. Подобные допущения неправомерны. Ведь микровключения фаз минералов, диагностированные электронно-микроскопическими методами, нередко не имеют себе аналогов.

Так, в электронном микроскопе могут наблюдаться микрофазы, которые не встречаются в более крупных размерах, т. е. не будут отмечены ни в образцах, ни в шлифах. Однако по морфологии, характеру выделения могут быть схожи совершенно различные соединения (см. гл. 3), и, следовательно, какая-то инте-

ресная микрофаза, видимая только в электронном микроскопе, будет пропущена, что, конечно, обеднит сведения о минерале и происходящих процессах минералообразования.

В настоящей работе все микровключения фаз в минералах диагностировались с помощью микрофракции и на приборах ЭММА; если расшифровать полученные данные не удавалось, фаза считалась недиагностированной.

## ГЛАВА 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА МИКРОСТРОЕНИЯ МАТРИЦЫ МИНЕРАЛА

Электронно-микроскопические работы по изучению микростроения минерала показали большую информативность подобных исследований и большое их практическое значение.

Под микростроением понимается совокупность ряда признаков, отражающих тонкие детали рельефа поверхности и характеризующих строение самой матрицы минерала: характер скола, спайность, двойникование, наличие блочности, следы деформации и др. Строение матрицы отражает как условия кристаллизации индивида минерала, т. е. его зарождения и роста, так и поздние процессы, вызывающие перекристаллизацию, растворение и перетолжение минерала, замещение его вторичными минералами. Последние рассматриваются в отдельных разделах настоящей книги.

Термин «микроструктура» применяется при определении строения отдельных участков матрицы минерала, т. е. он входит в общее понятие «микростроение». Для выявления закономерностей микростроения минерала необходимо изучить и проанализировать большой фактический материал, позволяющий делать определенные выводы на статистической основе. Как известно, для установления закономерных признаков необходимо получить (кроме воспроизводимости) устойчивую повторяемость картин, в данном случае электронно-микроскопических. В электронной микроскопии, которая является методом узлокальным, это особенно важно. Поэтому необходимо еще раз подчеркнуть, что при изучении микростроения минерала обязательно должно просматриваться максимально возможное число образцов: единичные картины не могут дать объективного представления о микростроении минерала.

Особенно благоприятным материалом для подобной работы являются *породообразующие минералы*, изучение которых весьма важно в случае, если они сопутствуют оруденению. Важно также, чтобы изучаемая коллекция была представлена не случайными образцами, а подобрана на систематическом материале, чтобы она была изучена всесторонне и детально всеми традиционными методами. В таком случае из сотен образцов можно выбрать несколько десятков наиболее представительных, которые необходимо изучать в электронном микроскопе.

Каждый отобранный образец должен многократно просматриваться, чтобы полученные электронно-микроскопические картины не были случайными. После этого все микроснимки тщательно изучаются, составляются таблицы характерных картин микростроения и в сочетании с другими данными делаются общие выводы.

## ТИПИЧНЫЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

В электронном микроскопе детально изучались калиевые полевые шпаты из многих гранитоидных массивов Советского Союза (Восточная Сибирь, Восточный Саян, Камчатка, Кольский полуостров, Украина и др.). Изучались ортоклазы, микроклины, амазониты. Эти минералы большей частью были свободны от микровключений, в небольшом количестве отмечались лишь слоистые силикаты (слюды, глины), только в редких случаях наблюдались значительные их скопления. Поэтому в калиевых полевых шпатах изучалось их собственное микростроение. В электронном микроскопе были просмотрены сотни реплик с образцов. После получения большого числа электронно-микроскопических снимков (около 1000 шт.), их систематизации детальное изучение позволило сделать ряд выводов, представляющих большой научный и практический интерес [36].

Выявлены характерные картины микростроения каждой разновидности калиевых полевых шпатов.

Ортоклаз характеризуется спокойным рельефом, блочность отсутствует; постоянно наблюдаются мельчайшие каплевидные выделения, образующие глобулярную микроструктуру. Глобулы-капли могут располагаться хаотически, но нередко они декорируют ступени скола, спайности и другие детали рельефа (рис. 1). Отмечалось слияние подобных глобул-капель, постепенный переход их в ламели (рис. 2), образующие в конце концов типичные структуры распада (пертиты) (см. рис. 108, 109). Вероятно, каплеобразные выделения представляют собой начальные стадии распада твердого раствора калиевого полевого шпата, как бы «расслоение» на два состава: существенно калиевый и существенно натриевый. Широко наблюдались в ортоклазах и типичные пластинчатые пертиты. По столь характерной картине наличие ортоклаза легко устанавливается даже в небольших реликтовых участках среди микроклина (рис. 3).

Микроклин, как правило, имеет более грубый рельеф, неровный скол. Для него характерно наличие блочности, причем блоки изометричны, хотя четкие их контуры нередко отсутствуют; подобная блочность названа нами микроклиновой (рис. 4).

Амазонит отличается весьма характерным микростроением; скол его обычно ступенчатый, характерна амазонитовая блочность; блоки округлых очертаний вытянуты и субпараллельны друг к другу (рис. 5).

Как видно, все разновидности калиевых полевых шпатов имеют характерное микростроение. В чистом виде подобные картины наблюдаются у безрудных калиевых полевых шпатов. Если калиевый полевой шпат сопутствует редкометалльному оруденению, появляются многочисленные следы перекристаллизации; очень часто при этом возникают мелкие субпараллельные блоки, образующие своеобразную столбчатую или пластинчатую микроструктуру.

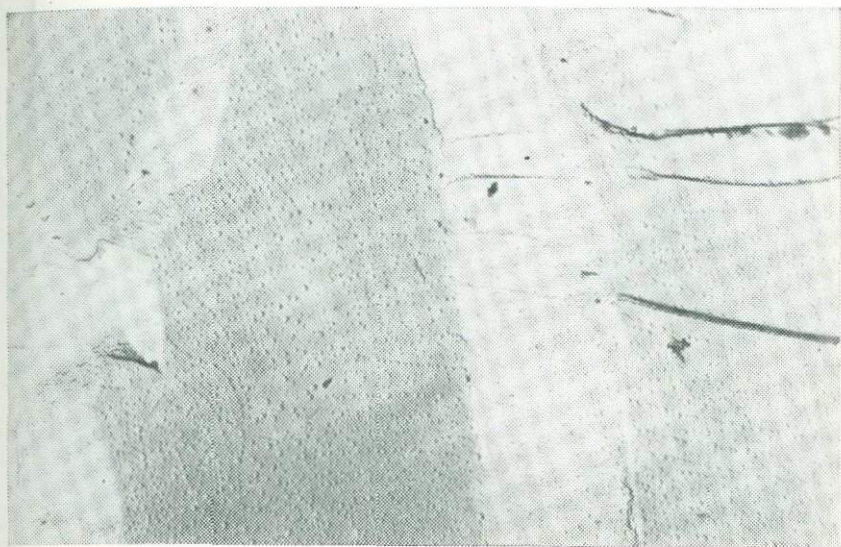


Рис. 1. Тонкоглобулярная структура ортоклаза из вкрапленника гранодиоритов Якутии. Обр. 400а З. Г. Карасевой. Ув. 30 000

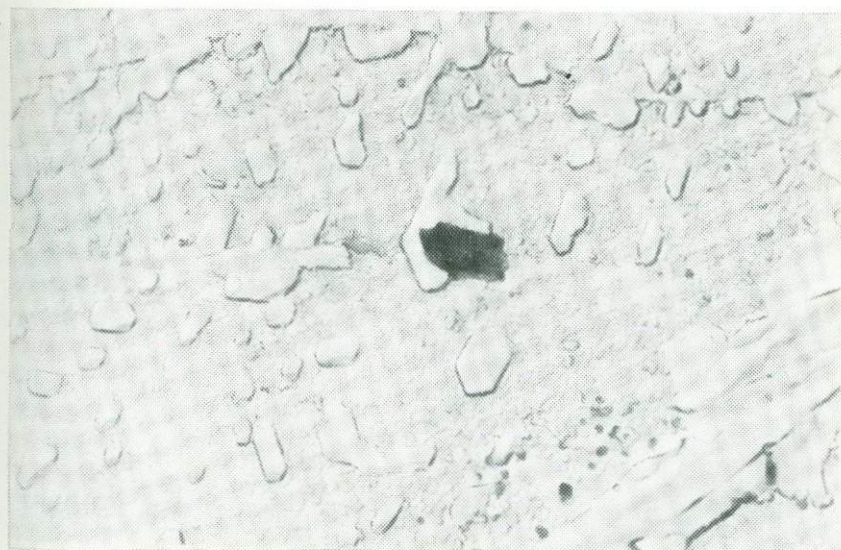


Рис. 2. Сегрегация глобул с образованием пластинок пертита (продукты распада твердого раствора) в ортоклазе из вкрапленника гранодиоритов Северо-Востока СССР. Обр. 389 З. Г. Карасевой. Ув. 30 000

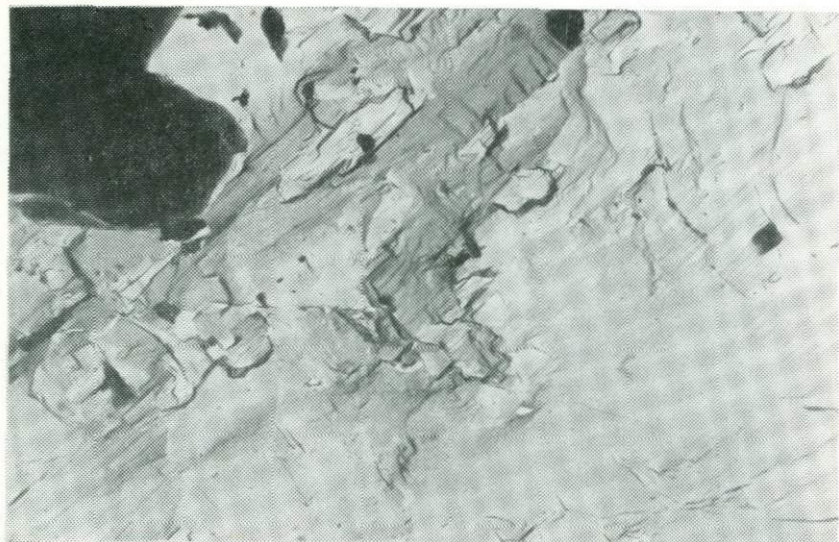


Рис. 3. Микроклинизация ортоклаза из гранодиоритов Северо-Востока СССР. Участок с микроклиновой блочностью. Обр. 487А З. Г. Караевой. Ув. 15 000

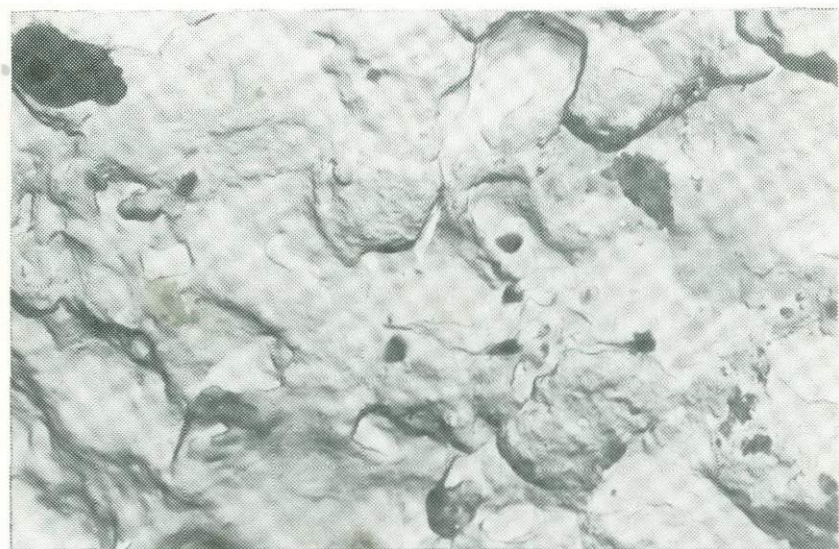


Рис. 4. Изометричная нечетко выраженная (микроклиновая) блочность в метакристалле микроклина blastsмилонитов Забайкалья. Обр. 87г З. Г. Караевой. Ув. 15 000

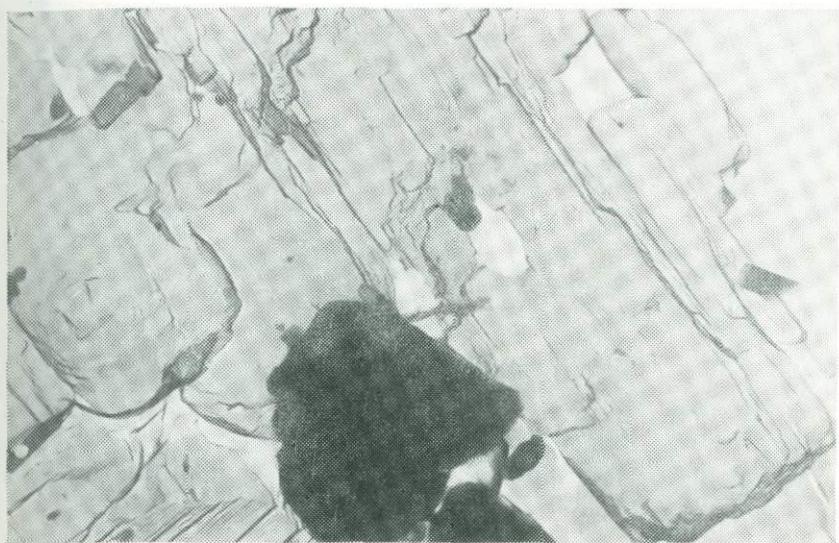


Рис. 5. Амазонитовая блочность в амазоните из двуслюдяного гранита Забайкалья. Обр. 100-1 З. Г. Караевой. Ув. 30 000

1807  
407



Рис. 6. Тонкостолбчатая микроструктура рудного ортоклаза из мелкозернистого гранита Северо-Востока СССР. Обр. 656д З. Г. Караевой. Ув. 30 000



туру (рис. 6, 7). Подобные микроstructures могут возникать в отдельных участках зерен (рис. 8), или такое строение имеет весь минерал. Следовательно, пластинчатые и столбчатые микроstructures являются своеобразным признаком, указывающим на рудоносность полевых шпатов.

Изучение небольшой серии образцов кварца различного генезиса показало заметное различие их микростроения, выявленное в электронном микроскопе. Жильный кварц имеет типичный раковистый (рис. 9) или грубоступенчатый скол. Грейзеновый кварц характеризуется блочным строением; блоки могут быть со сглаженными границами, с характерной параллельной штриховкой, иногда они хорошо окристаллизованы (рис. 10), на их поверхности отмечаются глобулы аморфного кремнезема, окруженного «кружевной» каймой фторидов со структурой (по данным микродифракции), близкой к флюориту (рис. 11). Кроме того, широко распространены мелкие кристаллики (в длину несколько микрометров) более позднего кварца (рис. 12). Подобные картины наблюдались во многих метакристаллах кварца, являющихся вкрапленниками в кислых породах [5].

В электронном микроскопе изучалось большое число образцов криолита (фторалюмината натрия  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), в основном из полевошпатовых метасоматитов редкометального месторождения Восточной Сибири и некоторых других регионов Советского Союза, а также Гренландии. Криолиты выявили несколько характерных картин микростроения.

Некоторые образцы криолита из полевошпатовых метасоматитов редкометальных месторождений Восточной Сибири и Украины обладают спокойным, слегка раковистым сколом (рис. 13). Большинство криолитов из изученных месторождений имели четкое микроблочное строение, блоки могут быть ортогональных сечений, но чаще они наблюдаются в виде прекрасно образованных кристаллитов размером 5—10 мкм (рис. 14, 15). Под влиянием деформаций блоки приобретают определенную ориентировку (см. рис. 15), иногда заметно при этом деформируясь (рис. 16). Деформационное влияние на криолит может быть и более значительно: блоки исчезают, образец приобретает полосчатое строение (рис. 17), нередко минерал оказывается сильно перемятым (рис. 18).

Мы детально изучали микростроение цирконов разного генезиса. Так, циркон из полевошпатовых метасоматитов (Восточная Сибирь) обычно имел грубый, раковистый скол (рис. 19), цирконы же из карбонатитов Восточного Саяна характеризовались очень четким микроблочным строением, блоки имели ортогональные сечения (рис. 20), в редких случаях они были вытянуты и субпараллельны друг к другу (рис. 21).

Блочное микростроение отмечалось для многих минералов, изученных в электронном микроскопе: магнетита, ильменита, касситерита (рис. 22), граната (рис. 23) и др.

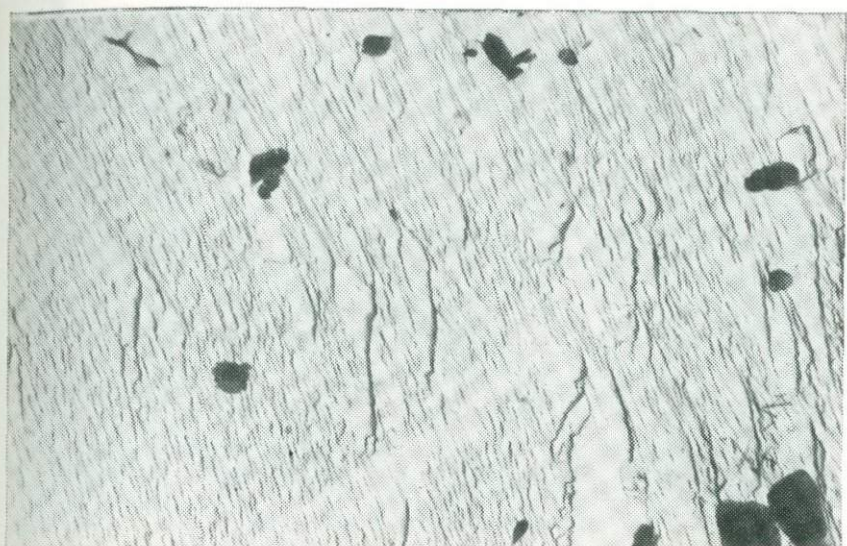


Рис. 7. Тонкопластинчатая микроструктура рудного ортоклаза из «пегматита» Северо-Востока СССР. Обр. 598а З. Г. Карасевой. Ув. 15 000

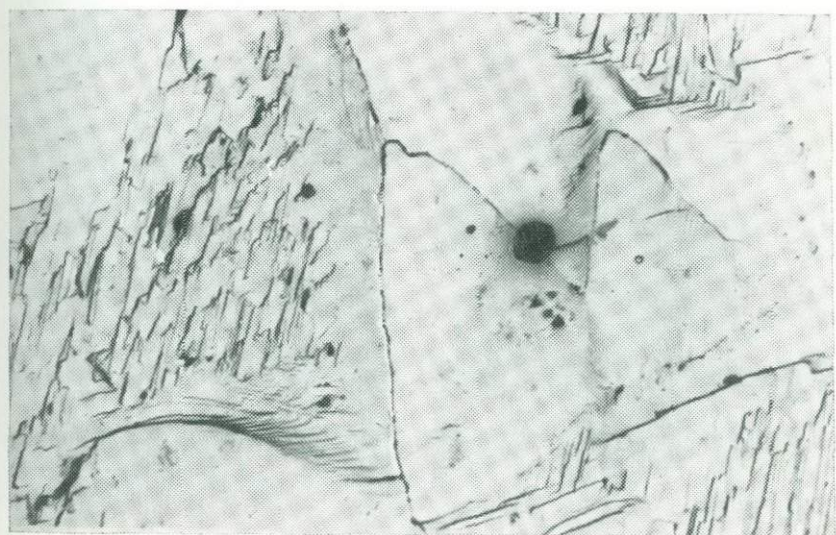


Рис. 8. Пластинчатая микроструктура ортоклаза рудоносных пород, развивающаяся внутри блоков. Обр. 656д З. Г. Карасевой. Ув. 7500



Рис. 9. Раковистый скол жильного кварца из Якутии. Обр. 480 З. Г. Караевой. Ув. 5000



Рис. 10. Микроблочное строение кварца из близповерхностных грейзенов Якутии. Глобулы — аморфный кремнезем. Обр. 662л З. Г. Караевой. Ув. 5000



Рис. 11. Микровключения аморфного кремнезема с реакционными каймами в кварце из близповерхностных грейзенов Якутии. Обр. 362 З. Г. Караевой. Ув. 15 000

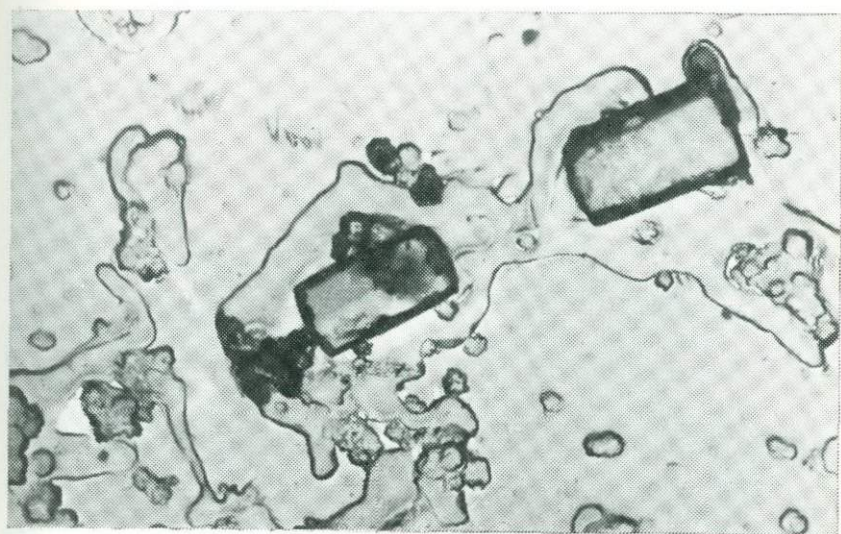


Рис. 12. Кристаллики позднего кварца в грейзеновом кварце Якутии. Обр. 324 З. Г. Караевой. Ув. 5000

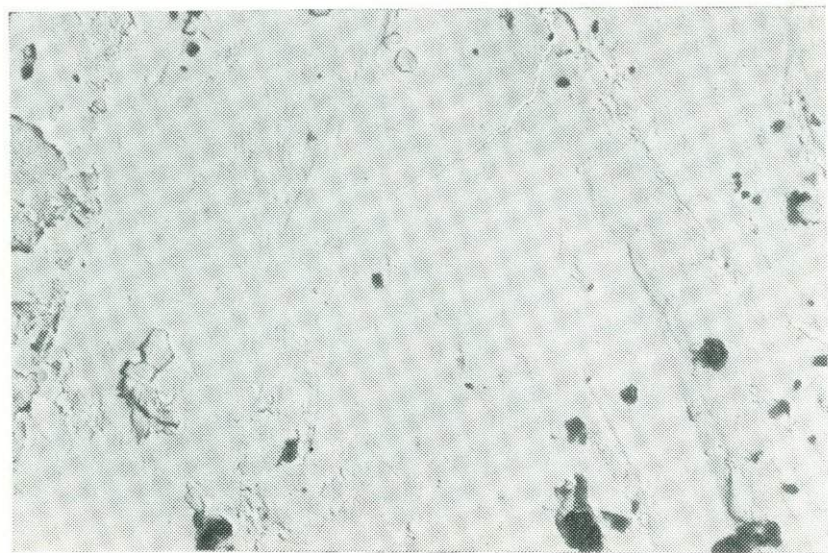


Рис. 13. Спокойный, слегка раковистый скол вкрапленного криолита из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 8 (100) С. В. Рябенко. Ув. 3000

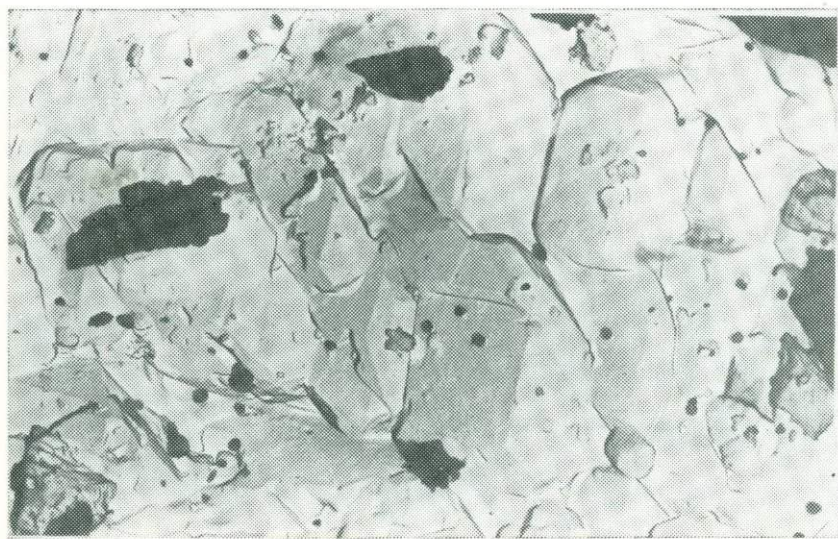


Рис. 14. Близше микростроение прожилково-вкрапленного криолита из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 23-40 С. В. Рябенко. Ув. 5000

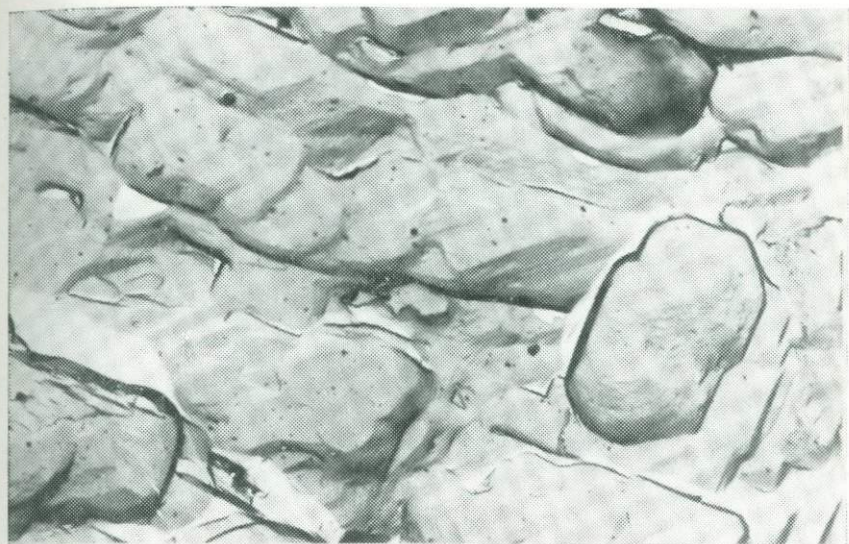


Рис. 15. Микроблочное строение криолита из пегматитов месторождения Ивигтут (Гренландия). Блоки субпараллельны друг к другу. Обр. 3-1093 из музея Ленинградского университета. Ув. 3000

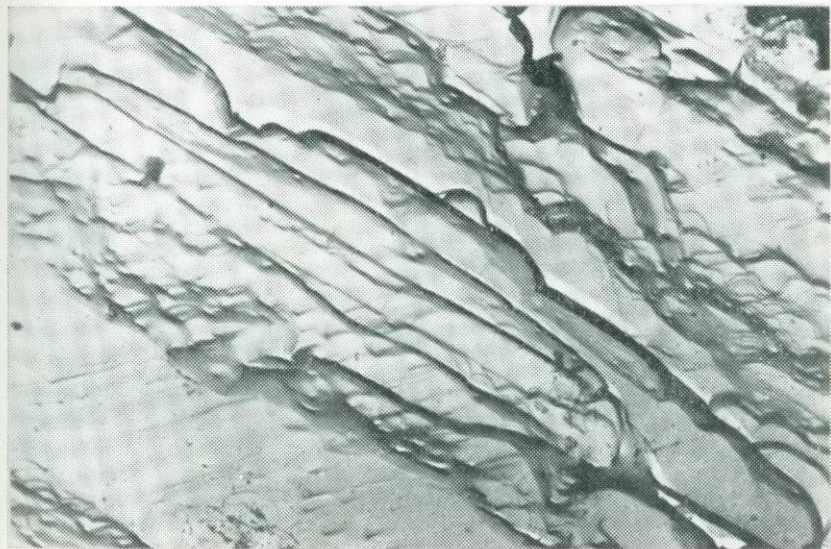


Рис. 16. Деформационные структуры в криолите из месторождения Ивигтут (Гренландия). Обр. 3-1093 из музея Ленинградского университета. Ув. 3000

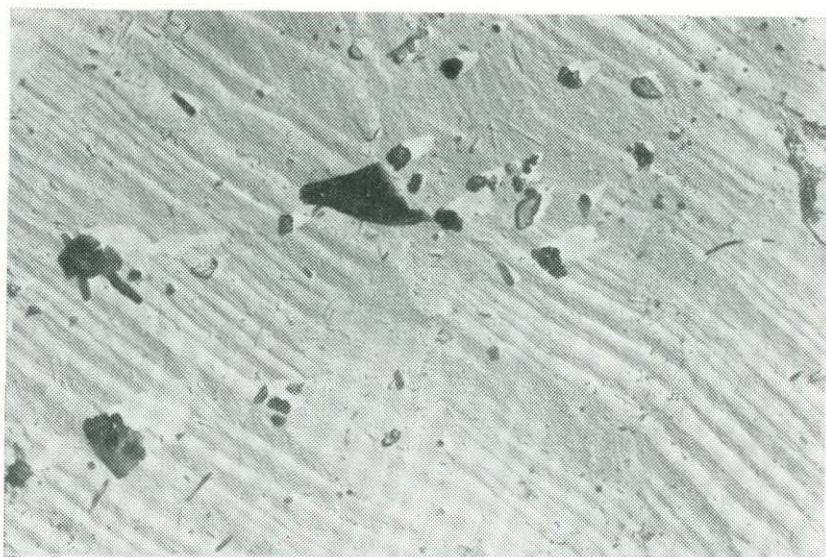


Рис. 17. Деформационная микроструктура прожилково-вкрапленного криолита из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 34/311 С. В. Рябенко. Ув. 5000



Рис. 18. Деформационная структура гнездового криолита из криолитовой зоны полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 24/79 С. В. Рябенко. Ув. 5000

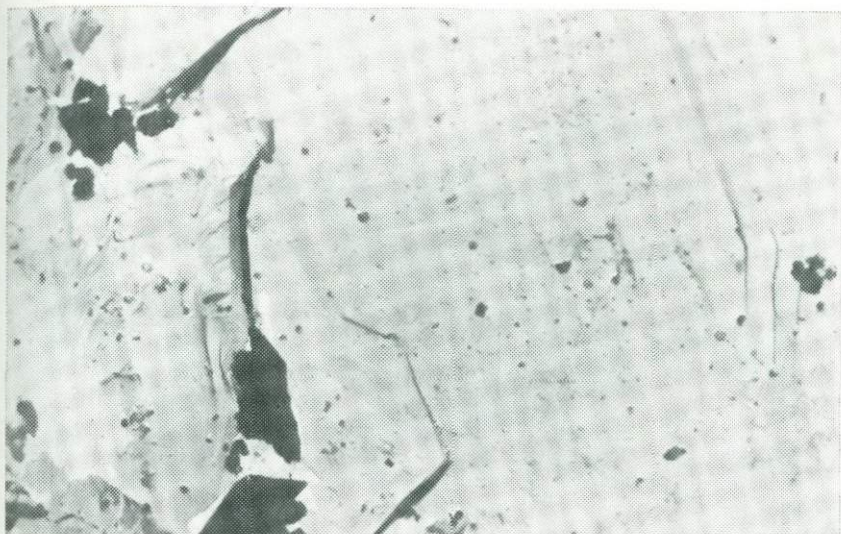


Рис. 19. Грубый, раковистый скол циркона из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 8/35 Т. Н. Шуриги. Ув. 5000



Рис. 20. Микроблочное строение циркона из карбонатов Восточного Саяна. Обр. 110-9 В. С. Гайдуковой. Ув. 3000

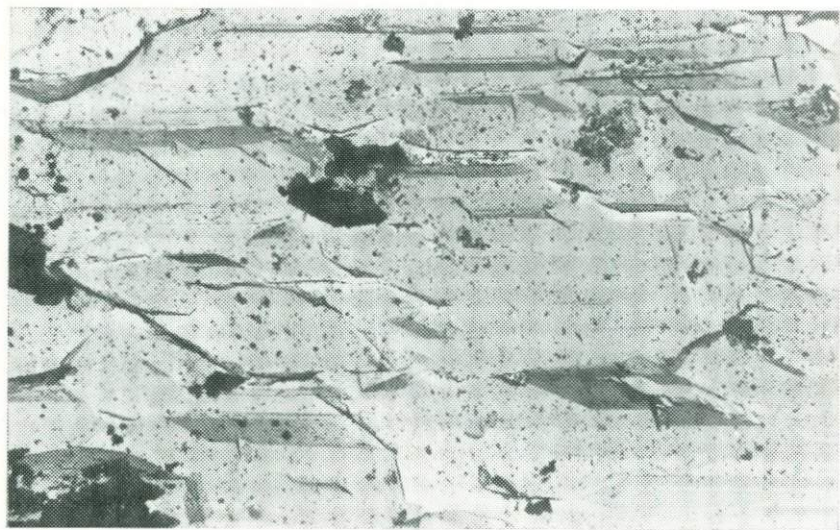


Рис. 21. Удлиненные, субпараллельные микроблоки в цирконе из карбонатов Восточного Саяна. Обр. 2153а В. С. Гайдуковой. Ув. 5000

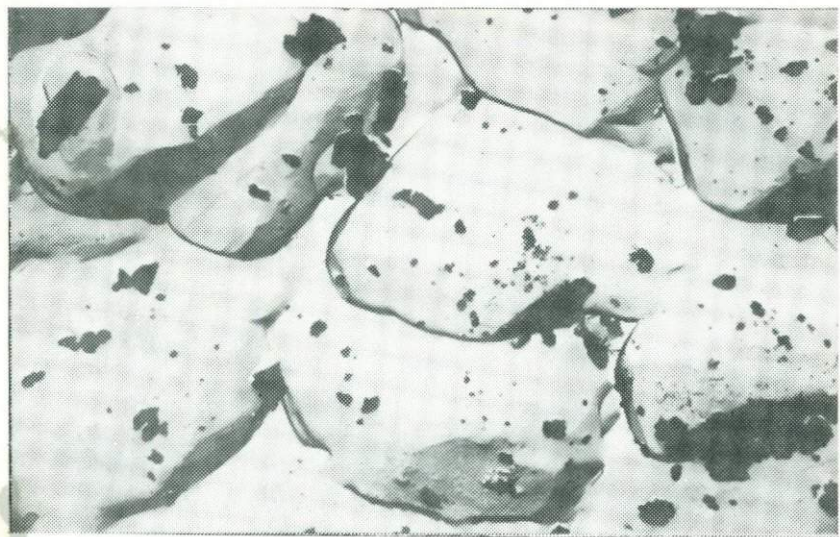


Рис. 22. Микроблочное строение касситерита из касситерит-сульфидного месторождения Дальнего Востока. Обр. ЛН-4 Л. Б. Ворониной. Ув. 3000

## МИКРОСТРОЕНИЕ КАК ИНФОРМАЦИЯ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ

Как уже указывалось, реальные минералы всегда отличаются от идеальных, химически чистых соединений: они несут в себе как бы отпечатки той среды и тех условий, при которых они образовались и в дальнейшем изменялись [11]. Каждый минерал, выделяющийся в строго определенных условиях, характеризуется



Рис. 23. Блочное микростроение оловосодержащего граната из скарнов Северо-Запада европейской части СССР. Обр. 0439 И. М. Григорьева. Ув. 30 000

своими тонкими особенностями состава, морфологии, свойств, структурных характеристик и парагенных ассоциаций, которые рассматриваются в учении о типоморфизме минералов. В последние годы для изучения типоморфизма все шире привлекаются новые методы, среди которых одно из первых мест занимает электронная микроскопия.

Изучение минералов в электронном микроскопе продолжается уже несколько десятилетий, но, как правило, в первую очередь обращается внимание на фазовую микронеоднородность минералов. Для этого существует несколько причин. Во-первых, наблюдая в минералах определенный комплекс микровключений, встречаемых 2—3 раза, можно уже сделать из этих наблюдений какие-то выводы и больше не исследовать минерал (это вполне понятно, так как препарирование — работа очень трудоемкая); во-вторых, участки минерала с микрофазами очень эффектны и обычно именно они снимаются в большом количестве. При этом микростроение самой матрицы минерала-хозяина остается вне поля зр

а снятые по ходу отдельные типы рельефа в общем не заполняют этот пробел.

Как показали наши работы по электронно-микроскопическому изучению микростроения минералов, именно эта характеристика позволяет получить наиболее интересную информацию об условиях образования минерала, но для этого, как уже неоднократно указывалось, необходимо отснять большой материал, чтобы выявить наиболее типичные картины.

В электронном микроскопе была изучена большая систематическая коллекция калиевых полевых шпатов. Этот материал собирался геологом ВИМС З. Г. Караевой в течение 30 лет. В процессе многолетних исследований ею были сделаны сотни химических и спектральных анализов калиевых полевых шпатов, большое число данных рентгенографии и ИК-спектроскопии и многие другие анализы. Около 100 образцов были изучены и в электронном микроскопе. Для изучения были взяты калиевые полевые шпаты следующих пород.

1. Породы оловорудных провинций (Mz) — гранодиориты, пегматоидные граниты (часто рудовмещающие), оловоносные граниты, метасоматиты и гидротермальные кварц-полевошпатовые жилы, где калиевый полевой шпат представлен ортоклазом; микроклин появляется только в участках деформации и перекристаллизации ортоклаза. Среди них можно выделить ортоклаз безрудных и оловорудных гранитоидов.

В электронном микроскопе в ортоклазе безрудных гранитоидов всегда наблюдаются мелкие капли-глобулы, которые, сливаясь, образуют пластинки (см. рис. 1, 2), часто отмечаются и типичные структуры распада, представленные очень тонкими пластинками альбита — до нескольких десятков микрометров в длину и доли микрометров — в ширину (см. рис. 108).

Ортоклаз оловорудных гранитоидов в электронном микроскопе обнаруживает грубообломочное строение; повсеместно появляется тонкая столбчатая или пластинчатая микроструктура; структуры распада отсутствуют (см. рис. 6, 7).

2. Калиевые полевые шпаты гранитов, гранитогнейсов и пегматитов редкометального пояса ( $Pt_{2-3}$ ) представлены промежуточным микроклином с несовершенной структурой. В электронном микроскопе микроклины состоят из мелких блоков изометричной формы (см. рис. 4), иногда блоки удлиненные хорошей огранки. По данным электронной микроскопии, в этих микроклинах, в отличие от других, изученных калиевых полевых шпатов, содержится в том или ином количестве слоистый силикат, особенно насыщены им микроклины редкометальных пегматитов. В рудоносных породах микроклин, как и рудный ортоклаз, приобретает пластинчатую микроструктуру.

3. В танталоносных «гранитах» ( $Pz_3$ —Mz) калиевые полевые шпаты представлены промежуточным и максимальным микроклинами (амазониты). По данным электронной микроскопии, все выделения амазонита имеют четко выраженное микроблочное

строение. Блоки округлой формы, размером до нескольких микрометров (см. рис. 5). Характерны тонкие полисинтетические двойники, возникающие, вероятно, в результате деформации.

На этих примерах видно, что разновидности калиевых полевых шпатов имеют типоморфное микростроение. Ортоклаз рудных провинций в различных породах (гранодиориты, пегматонидные граниты, оловорудные граниты, метасоматиты и др.) характеризуется близкими микроструктурами: безрудные ортоклазы имеют тонкоглобулярную структуру с переходами через образующиеся из глобул-капель ламели к типичным пертитам; ортоклазы рудоносных пород характеризуются отсутствием структур распада и появлением в результате процессов перекристаллизации тонких столбчатых и пластинчатых микроструктур. При перекристаллизации калиевых полевых шпатов происходит упорядоченное распределение алюминия и кремния (по данным рентгенографии и ИКС) до преобразования ортоклаза в микроклин, что наглядно демонстрирует рис. 3 (микроклин имеет блочное микростроение).

Микроклин встречается во всех трех группах изученных пород, и во всех случаях он характеризовался появлением специфической микроклиновой блочности. В случае, если микроклин был представлен амазонитом, микроклиновая блочность сменялась амазонитовой, при которой округлые удлиненные блоки располагаются параллельно друг к другу.

Конечно, электронно-микроскопические характеристики, учитывающая локальность метода, обязательно нужно сочетать с данными других методов. Так, для изученных калиевых полевых шпатов типоморфными являются: 1) структурное состояние — степень совершенства кристаллического строения и Al/Si-упорядоченность (данные рентгенографии и ИКС); 2) микроструктуры, наблюдаемые в электронном микроскопе; 3) фазовый состав микровключений (по данным электронной микроскопии); 4) элементы-примеси (химический и спектральный анализы) [36].

Интересные данные получены по типоморфизму микростроения криолитов. Криолит, как известно, имеет большое практическое значение и применяется в самых различных областях промышленности. Промышленная необходимость его столь велика, что большую часть его из-за нехватки природного получают синтетически. Однако синтез криолита дорогостоящее и вредное производство, поэтому находки месторождений, пригодных для эксплуатации, очень важны. Известно уникальное месторождение криолита Ивигтут в Гренландии, на котором уже более 100 лет эпизодически добывают криолит. В последние годы геологами криолит обнаружен в некоторых полевошпатовых метасоматитах редкометальных месторождений, где он может добываться попутно.

Наиболее детально изучен криолит из полевошпатовых метасоматитов одного из редкометальных месторождений Восточной

Сибири. Здесь, по данным С. В. Рябенко [33], можно выделить следующие морфологические типы криолита.

Вкрапленный, аксессуарный криолит развит в виде неравномерной вкрапленности в рибекитовых и рибекит-эгириновых метасоматитах, где содержание его достигает 2—5%. Криолит встречается в виде округлых зерен размером 2—3 мм.

Прожилково-вкрапленный криолит приурочен к зонам перекристаллизации, которые характеризуются наличием крупнокристаллического рибекита.

Криолит образует изометричные выделения размером до 3—5 мм, иногда просечки в породе.

Таблица 1

**Микронеоднородность криолитов из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири**

Разновидность	Микростроение	Фазовая мкр неоднородность
Вкрапленный	Скол неровный, но спокойный, микроблочность почти отсутствует	Слоистый силикат — очень мало
Прожилково-вкрапленный	Скол из-за блоков ступенчатый, четкие блоки-кристаллиты	Слоистый силикат — очень мало; флюорит — единичные зерна
Гнездовой (образцы из трех разных гнезд)	Спокойный рельеф с многочисленными порами, иногда прекрасные микроблоки Четкая микроблочность, иногда следы перекристаллизации Скол неровный, поры, следы механической деформации, иногда перекристаллизация	Очень много трубчатого слоистого силиката  Микрофазы отсутствуют  То же

Гнездовой криолит встречается в различных ассоциациях: с серым жильным кварцем и микроклином в пегматоидных выделениях и др. Здесь криолит образует крупнокристаллические агрегаты. Результаты электронно-микроскопического изучения этих криолитов показаны в табл. 1.

Вкрапленный криолит характеризуется неровным, но относительно спокойным рельефом (см. рис. 13), четко выраженная блочность отсутствует. Прожилково-вкрапленный криолит сложен микроблоками размером до 5—7 мкм, блоки представляют собой хорошо ограненные кристаллики (см. рис. 14). Иногда блоки слегка деформированы, в этом случае границы их менее четкие.

Гнездовой криолит встречается в породе трех различных ассоциаций. Интересно, что криолит, взятый из одной и той же поро-

ды, но из разных гнезд, может сильно различаться по микростроению (см. табл. 1). Так, были изучены два образца из ассоциации с серым кварцем и рибекитом. Один из них отличается спокойным рельефом, слабоступенчатым сколом; другой — характеризуется исключительно четкой микроблочностью, блоки прекрасно окристаллизованы, нередко наблюдается его перекристал-



Рис. 24. Перекристаллизованный гнездовой криолит из полевошпатового метасоматита Восточной Сибири. Обр. К-1 С. В. Рябенко. Ув. 5000

лизация (рис. 24). Криолит из гнезд в кварц-микроклиновых пегматондных породах также имеет микроблочное строение, блоки почти ортогональных сечений. В этом образце также заметна перекристаллизация минерала. Наконец, криолит из криолитовой зоны характеризуется грубым сколом, интенсивно деформированной поверхностью (см. рис. 17, 18).

На основании сказанного можно сделать следующие выводы.

1. Криолиты полевошпатовых метасоматитов отличаются большим разнообразием микростроения, которое может служить типоморфным признаком определенных генераций минерала.

2. Вкрапленный, акцессорный криолит отличается наиболее спокойным рельефом, микроблочность не наблюдается, т. е. минерал образовался в более или менее спокойной обстановке, формируя единые монокристаллы без следов деформации, перекристаллизации, разбития на блоки. Нахождение и подтверждение этой разновидности криолита особенно важно на месторождении, так как именно вкрапленный криолит широко распространен и с ним связаны основные запасы месторождения.

3. Прожилково-вкрапленный криолит, образовавшийся в зонах перекристаллизации, состоит из прекрасно окристаллизованных микроблоков. Формирование его связано с интенсивной перекристаллизацией, вызванной, по-видимому, наложением более поздних процессов.

4. Наконец, гнездовой криолит представлен серией образцов, которые очень различны по микростроению, что связано со сложными условиями роста в гнездах.

В заключение описания криолита из Восточной Сибири отметим, что детальные работы по изучению криолита на месторождении только разворачиваются, поэтому выбор образцов для электронно-микроскопического исследования не был столь обстоятельным, как в случае с калиевыми полевыми шпатами. Случайность, непредставительность образцов особенно видны на примере изучения микростроения криолитов других регионов.

Единичными образцами были представлены редкометалльные месторождения Восточной Тувы, Восточного Саяна, Украины, пегматиты Ильменских гор (Урал) и месторождение Ивигтут (Гренландия). Большинство криолитов имело блочное микростроение (см. рис. 15), нередко со следами перекристаллизации и деформации (см. рис. 16), т. е. картины, в общих чертах сходные с теми, которые наблюдались в криолитах Восточной Сибири (табл. 2). Однако каких-либо характерных признаков для криолитов каждого из этих месторождений и тем более для различных генераций внутри месторождений выделить невозможно (слишком мало образцов удалось изучить), поскольку исследовались в основном образцы, полученные из различных музеев СССР. Здесь отметим, что музейные образцы могут изучаться лишь в случае наличия там систематической генетической коллекции минерала, что, к сожалению, бывает очень редко.

В электронном микроскопе была изучена серия сложных фторидов, обычно сопутствующих криолиту. Поскольку находки их в природе редки, интересно было изучить имеющийся в нашем распоряжении уникальный материал. Изучены образцы: томсенолита  $\text{NaCaAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — минерал моноклинной сингонии; ральстонита  $\text{Na}_x(\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x})(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  — кубический, со структурой пирохлора; гагаринита  $\text{NaTRCaF}_6$  — тригональный минерал.

Электронно-микроскопическое изучение томсенолита показало, что образцы томсенолита из пустот криолитовой зоны метасоматитов Восточной Сибири на репликах выявляют раковистый скол. При этом хорошо проявляется спайность минерала. Обычно микростроение томсенолита характеризуется блочной микроструктурой; блоки могут быть ортогональных сечений, размер их до 20 мкм и более. В некоторых участках образцов наблюдаются блоки удлиненной призматической формы, расположение их субпараллельное или хаотическое (рис. 25). Поскольку томсенолит часто развивается в пустотах криолита, внутри его зерен также могут встречаться кристаллы криолита, образующиеся по межблочным пространствам (см. рис. 104). Ральстонит, образующий-

ся в тесной ассоциации с томсенолитом, но несколько позже, нередко наблюдается на сколах томсенолита: он развивается в виде мелкокристаллического агрегата по межзерновым пространствам томсенолита (рис. 26), иногда ральстонит нарастает эпитаксически на грани томсенолита (рис. 27).

Таблица 2

Микронеоднородность криолитов из разных регионов СССР и Гренландии

Месторождение	Микростроение	Микрофазы
Полевошпатовые метасоматиты Восточной Тувы	Вкрапленный криолит: неровный скол, микроблочность. Гнездовой криолит: интенсивная деформация, редко микроблоки	Только в пленках по трещинам криолита (слюда, флюорит, аморфная фаза). Очень мало, пирохлор
Полевошпатовые метасоматиты Восточного Саяна	Вкрапленный криолит: микроблочность. Гнездовой криолит: скол раковистый, следы деформации, головки кристаллов перекристаллизованного криолита	Отсутствуют  Очень редко, циркон
Полевошпатовые метасоматиты Украины	Редкая микроблочность, полисинтетические двойники, газожидкие включения	Отсутствуют
Амазонитовые пегматиты (Ильменские горы, Урал)	Микроблочность, интенсивная деформация	Отсутствуют
Различные породы Ивигтута (Гренландия)	Прекрасно выраженная микроблочность, структуры деформации	Практически отсутствуют

В образце томсенолита из месторождения Ивигтут (Гренландия) также обнаружена блочность, образующая столбчатую структуру, блоки параллельны друг к другу. Образцы ральстонита, как уже отмечалось, взяты из пустот в криолитовой зоне, где он формируется совместно с томсенолитом. Мелкозернистый ральстонит развивается по томсенолиту, располагаясь в межзерновых пространствах последнего и нередко образуя почти полные по нему псевдоморфозы, но с сохранением границ блоков томсенолита (см. рис. 26).

Для ральстонита характерны мелкоблочные структуры, иногда мелкие блоки субпараллельны, образуют сетчатые структуры;

особенно типичны для изученных образцов ральстонита мелкосетчатые образования (рис. 28). Агрегат кристаллов выявляет на репликах хорошо выраженные кристаллики размером не более 1 мкм (см. рис. 84). Характерная для ральстонита зональность проявляется и на репликах, отдельные зоны кристаллов имеют разную скульптуру: зоны с шагреновой поверхностью сменяются

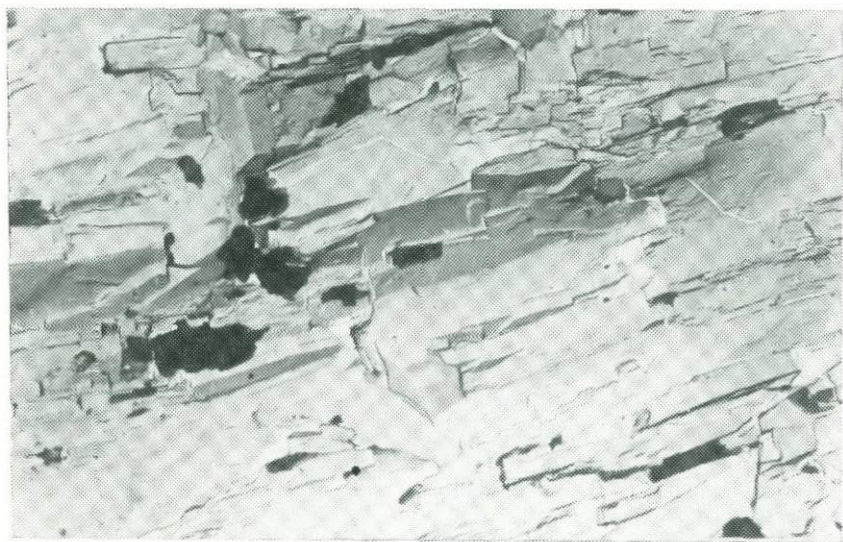


Рис. 25. Микроблочное строение томсенолита из полевошатовых метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 21/79 С. В. Рябенко. Ув. 3000

зонами с ориентированными ямками природного травления. Иногда зональность подчеркивается микровключениями слоистого силиката. В одном случае наблюдалась картина, напоминающая структуру распада твердого раствора, но, так как микрофаза не извлекалась на реплику, она не могла быть диагностирована.

В электронном микроскопе исследовались два типа гагаринита из метасоматитов Восточной Сибири.

*Первый тип* был представлен крупнокристаллическими агрегатами гагаринита из гнездового криолита. На репликах со сколов выявляют очень характерную для большей поверхности образца пластинчатую структуру или мелко столбчатую, составленную из плотно уложенных удлиненных кристалликов, что хорошо видно при больших увеличениях (рис. 29). На фоне пластинчатой и столбчатой микроструктур выделяются многочисленные очень мелкие включения различных минеральных фаз: неправильной формы зерна — сам гагаринит, мелкие кубики — флюорит и призм — циркон (рис. 30).

*Второй тип* гагаринита был представлен непрозрачным агрегатом из рибекит-альбитовых метасоматитов. Этот гагаринит резко

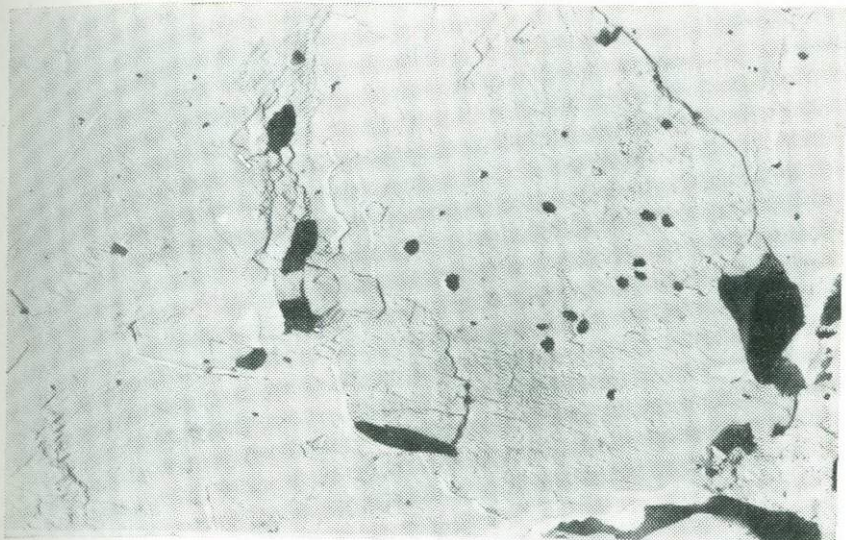


Рис. 26. Развитие мелкозернистого ральстонита по блокам томсенолита. Полевошпатовые метасматиты Восточной Сибири. Обр. 100/79 С. В. Рябенко. Ув. 3000

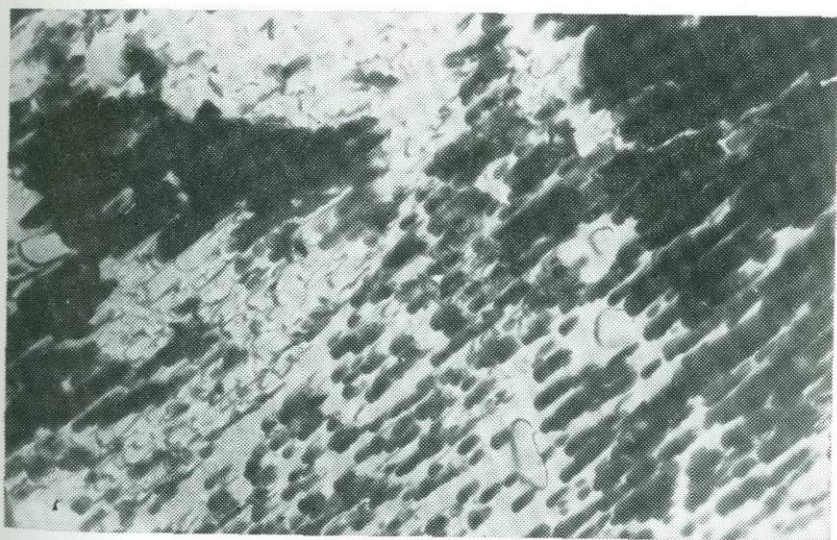


Рис. 27. Эпитаксическое нарастание ральстонита на томсенолит. Обр. 100/79 С. В. Рябенко. Ув. 14 000

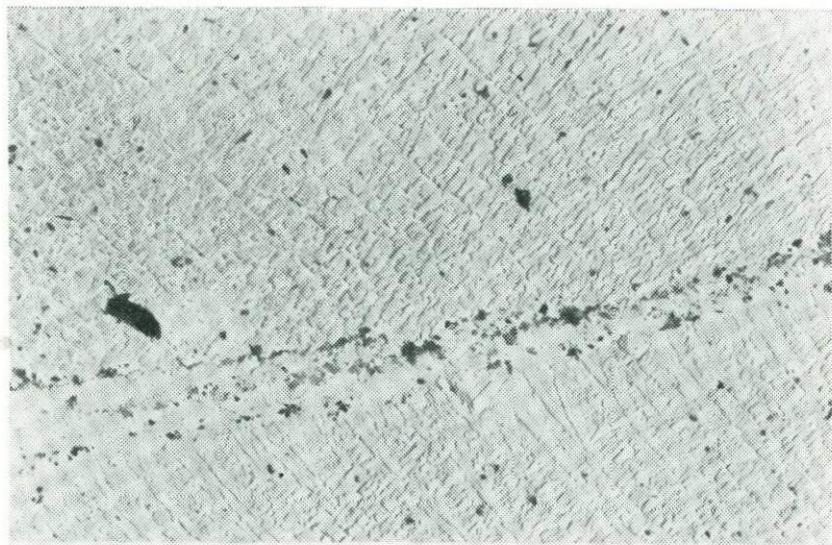


Рис. 28. Мелкосетчатая структура — характерное внутреннее строение ральстонита. Обр. 21/79 С. В. Рябенко. Ув. 3000

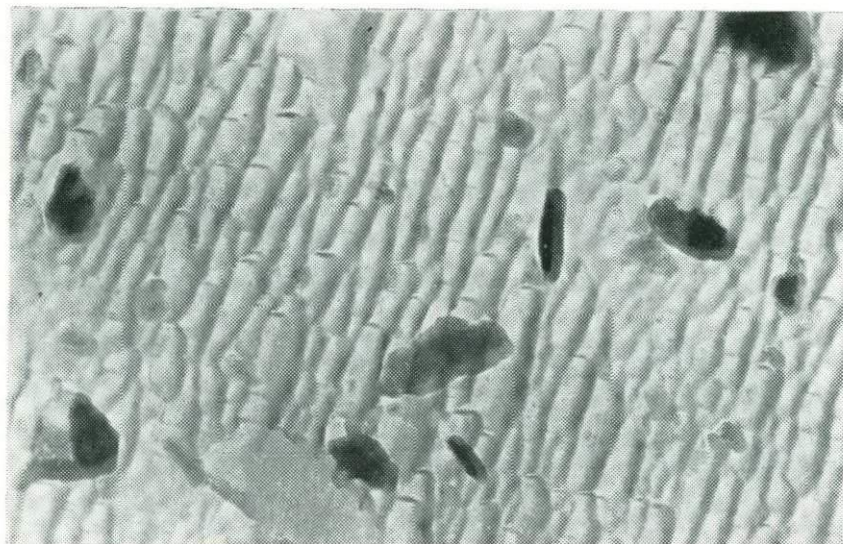


Рис. 29. Мелкостолбчатая структура гагаринита, составленная из плотно уложенных удлиненных кристалликов. Обр. 159 С. В. Рябенко. Ув. 22 000

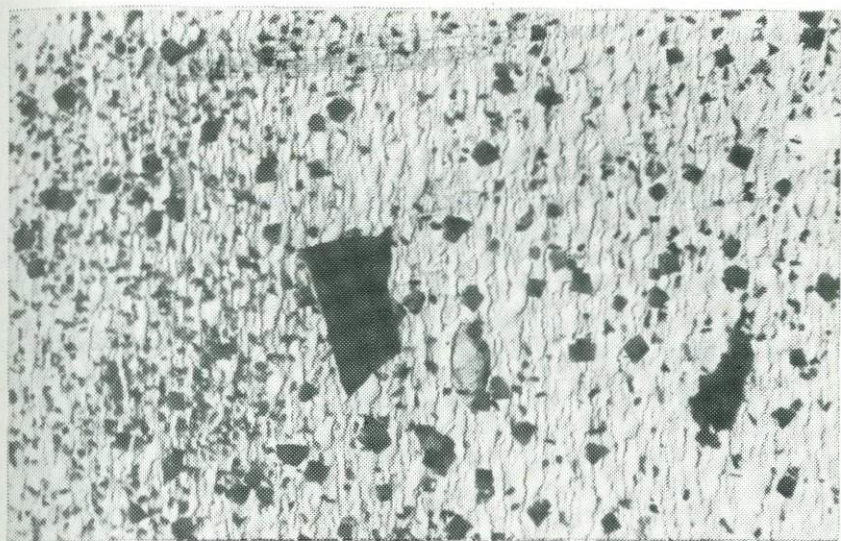


Рис. 30. Мелкопластинчатая структура гагаринита. Включенные микрофазы: флюорит (кубики), циркон (иглолочки). Обр. 159 С. В. Рябенко. Ув. 5000



Рис. 31. Микроблочное строение гагаринита из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 34/9 С. В. Рябенко. Ув. 10 000

отличается от предыдущего по микростроению. В нем также наблюдается микроблочность, но блоки более крупных размеров (рис. 31), т. е. картина обычная для большинства описанных фторидов. Значительные участки выявляют сильную коррозию поверхности поздними растворами, возможно, также воздействие деформаций.

Электронно-микроскопическое изучение сложных фторидов позволяет выделить некоторые их характерные черты.

1. Почти все образцы фторидов обладают микроблочным строением, близким к ортогональным сечениям — изометричным или удлинненным, нередко блоки субпараллельны друг к другу. Каждый фторид обладает специфическими особенностями: а) томсенолит из всех месторождений характеризуется наличием изометричных или удлинненных блоков, нередко субпараллельных; б) для ральстонита типичны кристаллы хорошо выраженной формы, четкая зональность в строении отдельных кристаллов, своеобразная сетчатая структура; в) гагаринит по микростроению отличается от других фторидов. Образцы из рибекитовых метасоматитов в общих чертах близки к описанным фторидам: в них наблюдаются микроблоки, иногда субпараллельные. Гагаринит из криолитовой зоны имеет только ему присущие характерные черты микростроения и комплекс микровключений. Он отличается от других фторидов мелкоблочным строением, блоки создают тонкопластичатую или мелко столбчатую структуру.

2. В изученных фторидах иногда отмечаются следы деформаций, но в общем эти процессы проявлены слабо. Почти не наблюдались также структуры выщелачивания поверхности образцов поздними растворами, столь характерные для многих изученных в электронном микроскопе минералов.

3. Микровключения минеральных фаз отмечаются очень редко — можно сказать, что изученные образцы фторидов отличаются высокой степенью чистоты даже на микроуровне.

Впервые были получены данные по микростроению бериллов (совместная работа с И. И. Куприяновой). При изучении типоморфных свойств берилла одной из узловых проблем его генезиса является механизм образования кристаллов, условия их кристаллизации, т. е. встает вопрос о том, образовались ли они в свободной полости или метасоматическим путем. С целью получения данных в указанном аспекте изучены образцы берилла четырех месторождений разных генетических типов (табл. 3).

Берилл из пегматитов альбит-микроклинового типа характеризуется очень неоднородным, разнообразным по микрорельефу сколом (табл. 4, обр. КВ-13). Можно выделить три основных типа микрорельефа, поверхности: 1) грубо ступенчатый скол, являющийся, очевидно, отпечатком грани кристалла; 2) представлен микроблочностью, причем блоки разной величины от долей до нескольких десятков микрометра; блоки могут иметь ортогональные сечения, чаще округлые. Нередко блоки разной величины образуют полосчатые структуры (рис. 32); 3) микрорельеф отли-

чается четко выраженной ромбовидно-призматической отдельностью. Параллельно базисной грани кристаллитов видна сложнопоступенчатая поверхность, плоские площадки которой ограничены гранями под углом  $60^\circ$  и  $120^\circ$  (рис. 33). Причем на продольных сколах одна из граней призмы развита лучше, чем поперечная к ней грань. Подобные сколы образуют столбчатые, нередко мелко-столбчатые или микропоступенчатые структуры. Таким образом, изучение микрофотографий образца берилла из альбит-микроклиновых пегматитов показало наличие в нем блочного и столбчатого микростроения с гаммой переходных и смешанных микроструктур.

Берилл из мощной мусковит-берилл-альбитовой жилы месторождения флогопит-маргарит-бериллового типа (см. табл. 4, обр. 34-152), хотя по внешнему облику напоминает предыдущий образец, по характеру микро рельефа значительно от него отличается. Здесь отмечаются гладкий и раковистый микросколы, относящиеся, по-видимому, к чистым монокристаллам минерала. Наиболее распространены сложнопризматический и призматически-пирамидальный микро рельефы. Наблюдаемые сочетания различных граней пирамид выявляют то четкие, то хуже образованные головки микрокристаллов (рис. 34). Нередко удлиненные, тонкопризматические выделения создают своеобразные сложнопризматические агрегаты (рис. 35). Наблюдается также сложнопоступенчатый микро рельеф, сформированный призматическими гранями с зазубренными краями (рис. 36). Для берилла этого месторождения характерно присутствие включений высококонцентрированных растворов-расплавов, которые на репликах проявляются в виде полостей вакуолей, вокруг которых при вскрытии (раскалывании образца) оседают мельчайшие кристаллики солей (?). Следовательно, для образца 34-152 характерно монокристалльное микростроение (гладкие сколы) и агрегаты призматических и пирамидальных кристаллитов в различных сочетаниях.

Микро рельеф поверхности берилла (см. табл. 4, обр. 34-59) из менее мощной будинированной мусковит-берилловой жилы в зоне расланцованных слюдитов отличается рядом специфических особенностей. Для этого образца наиболее типичен удлиненно-блоковый рельеф скола, границы блоков округлены (рис. 37). Подобный рельеф может быть образован сочетанием округленных граней призмы и пирамиды. При этом отмечаются участки с разной интенсивностью проявления данных элементов: то более отчетливо выделяются пирамидальные головки, то форма блоков приближается к короткопризматической, то четко развиты грани призмы и блоки становятся узкими, удлиненными очертаний. В образце встречаются также гладкие и раковистые поверхности скола; иногда наблюдаются полосчатые структуры, образованные удлиненными блоками с субпараллельным их расположением (см. рис. 37). Кроме того, отмечен своеобразный скол (рис. 38), по-видимому, обусловленный воздействием расланцевания породы,

Характеристика образцов берилла

Образец	Тип месторождения	Условия нахождения, минеральная ассоциация	Цвет берилла	Морфология выделения берилла	Коллекция
КВ-13	Пегматиты альбит-микроклиновые	Гнезда (до 0,5 м) среди кварца, альбита, мусковита, микроклина	Белый, непрозрачный из-за трещиноватости	Параллельно-шестоватое блоковое строение кристаллов с отдельностью по призме	И. И. Куприянова
34-152	Флогопит-маргарит-берилловый	Мусковит-берилл-альбитовая жила (до 1,5 м) с флюоритом, апатитом, маргаритом	Непрозрачный из-за трещиноватости	Короткопризматические кристаллы и ксеноморфные выделения	„
34-59	То же	Разлинзованная мусковит-берилловая жила с кварцем и плагиоклазом среди флогопитового слюдита	Полупрозрачный светло-зеленый	Призматические кристаллы (до 3—5 см)	„
Мал-6	„	Флогопитовый слюдит	Светло-зеленый от полупрозрачного до мутного	Призматические кристаллы с ромбовидным габитусом	„

Мал-1-1	„	Флогопитовый серебристый слюдит	Изумрудная зелень от прозрачного до мутного	Сростки короткопризматических кристаллов до 0,5 см	„
192-14	„	В трещине темно-коричневого слюдита с флюоритом, хлоритом, фенгитом	Светло-синий, прозрачный	Гнезда игольчатых кристаллов до 1 мм в поперечнике	„
V-a	Кварцево-жильный в гранитах	Кварцевая жила с бериллом, мусковитом, полевым шпатом, флюоритом, сульфидами	Светло-голубой, полупрозрачный	Призматические кристаллы до 1—2 см в ширину	Ж. Д. Никольская
944	То же	Кварцевая жила с бериллом, гематитом, вольфрамитом	Бесцветный, полупрозрачный	Сноповидные сростки кристаллов размером 1×1,5 см с индукционными гранями	„
2425	Мусковит-флюорит-берилловый	Кварц-мусковит-берилловый прожилок среди мусковит-флюоритового грейзена по известняку	Бесцветный, полупрозрачный	Короткопризматические кристаллы до 1,2 см шириной и ксеноморфные зерна	В. Т. Шацкая

## Микростроение бериллов разного генезиса

Номер	Образец	Микрорельеф	Микростроение	Условия кристаллизации
1	KB-13	1) Грубоступенчатый (грань?); 2) Блочность: блоки ортогональные, округлые; разной величины; 3) Столбчатый; 4) Мелкостолбчатый, микроступенчатый	1) Блочное; 2) Микростолбчатое	Свободный рост агрегата из пегматитового расплава
2	34-152	1) Гладкий, раковистый (мало); 2) Сложнопризматический и призматически-пирамидальный; головки кристаллов	1) Монокристаллы; 2) Агрегат призматических и пирамидальных кристаллов	Свободный рост из флюида в трещинной полости. Деформация (обр. 34-59) при расщеплении и будинировании жилы
3	34-59	1) Гладкий, раковистый, полосчатый; 2) Блочность: блоки округлые и удлиненные; локальные деформации	1) Монокристаллы; 2) Блочное; 3) Локальные деформации	То же
4	Мал-6	1) Гладкий, слегка раковистый; 2) Едва намечающаяся блочность; коррозия поверхности образца; 3) Широкое развитие полосчатости — деформация	1) Монокристаллы; 2) Слабая блочность; 3) Коррозия; 4) Деформация	Метасоматический рост в околожильном слюдите. Деформация при расщеплении слюдита

5	Мал-1-1	1) Гладкий, раковистый, полосчатый; 2) Нечеткая блочность; 3) Перекристаллизация, растворение и перерождение вещества	1) Монокристаллы; 2) Нечетко-блочное; 3) Поздние изменения	То же
6	192-14	1) Гладкий; 2) Грубоступенчатый и четкополосчатый (грань со штриховкой) 3) Пирамидально-призматический; 4) Поздняя блочность	1) Монокристаллы; 2) Агрегат пирамидок и призмочек; 3) Поздние изменения	Свободный рост в полости выщелачивания
7	V-a	1) Гладкий; головки кристаллов; 2) Удлиненно-призматический; 3) Блочность: ортогональные и округлые блоки, разноразмерные, субпараллельные 4) Мелкостолбчатая структура (редко)	1) Монокристаллы; 2) Агрегат призмочек; 3) Блочное; 4) Микростолбчатое	Свободный рост совместно с кварцем в жильном выполнении
8	944	1) Раковистый, полосчатый, полосчато-ступенчатый; 2) Сложных рельефов нет	1) Монокристаллы	То же
9	2425	1) Гладкий; 2) Нечеткая блочность (отдельные участки); 3) Широкоразвитая четкая блочность разноразмерная, иногда субпараллельная	1) Монокристаллы; 2) Блочное	Свободный рост в полости выщелачивания известняка

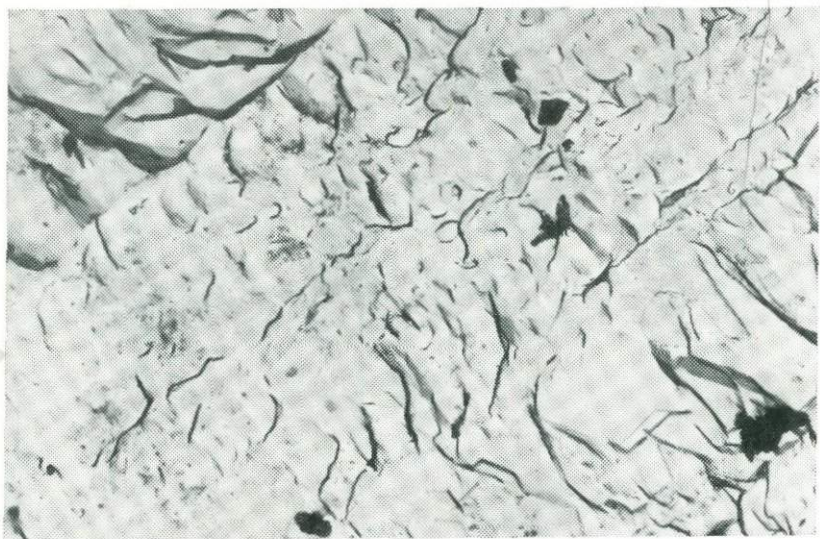


Рис. 32. Нечеткоблочное микростроение берилла из пегматитов, Западная Сибирь. Обр. КВ-13 И. И. Куприяновой. Ув. 7000

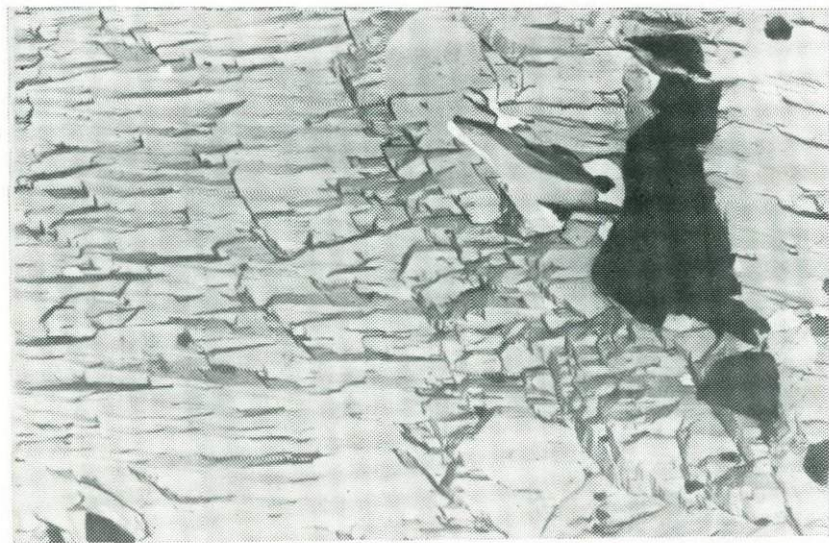


Рис. 33. Столбчатая микроструктура берилла из пегматитов, Западная Сибирь. Обр. КВ-13 И. И. Куприяновой. Ув. 4000

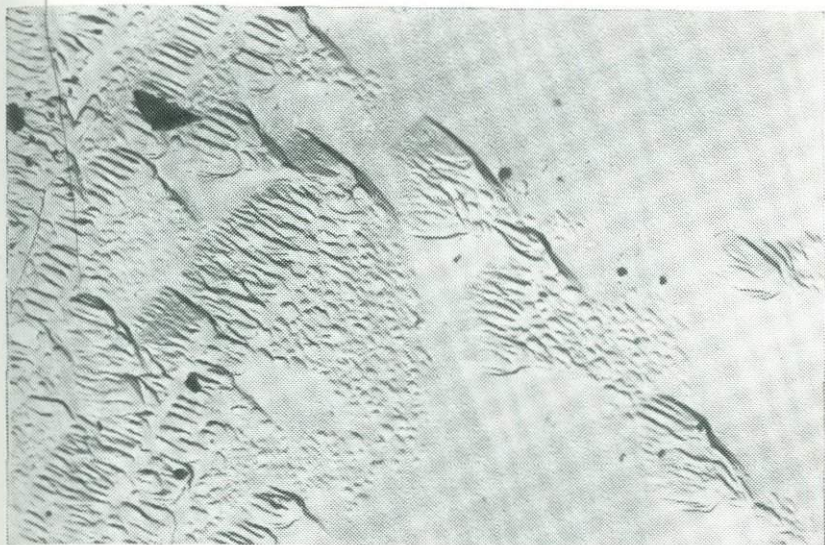


Рис. 34. Головки микрокристаллов берилла из флогопит-маргарит-бериллового месторождения. Западная Сибирь. Обр. 34-152 И. И. Куприяновой. Ув. 4000

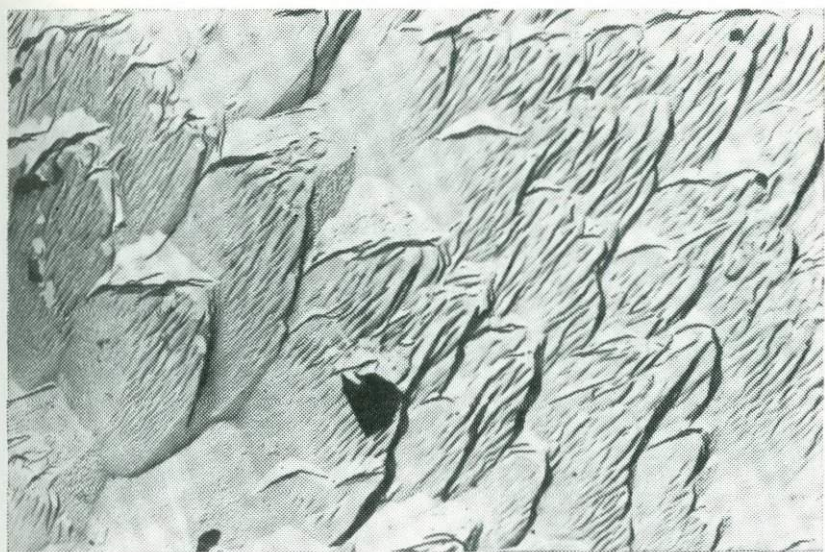


Рис. 35. Сложнопризматические агрегаты в берилле из флогопит-маргарит-бериллового месторождения. Западная Сибирь. Обр. 34-152 И. И. Куприяновой. Ув. 10 000



Рис. 36. Сложноступенчатый микрорельеф берилла из флогопит-маргарит-бериллового месторождения, Западная Сибирь. Обр. 34-152 И. И. Куприяновой. Ув. 7000

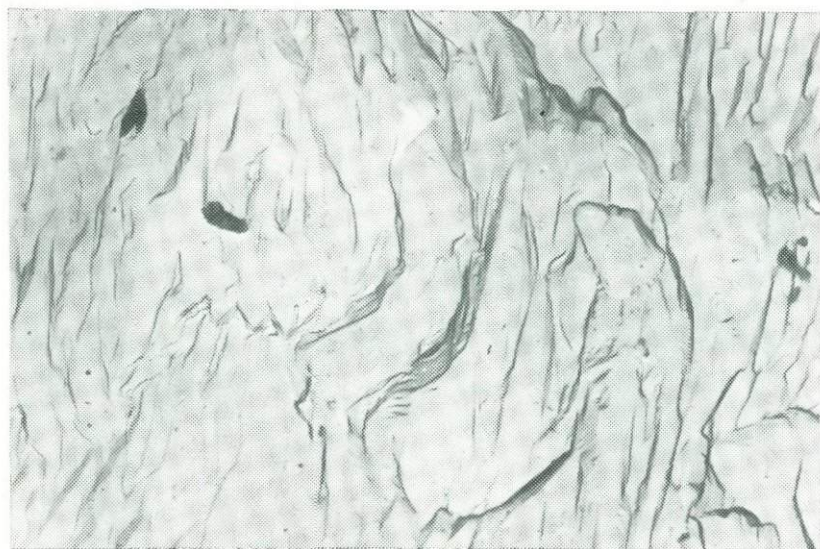


Рис. 37. Сложная микроблочная структура берилла из флогопит-маргарит-бериллового месторождения, Западная Сибирь. Обр. 34-59 И. И. Куприяновой. Ув. 7000

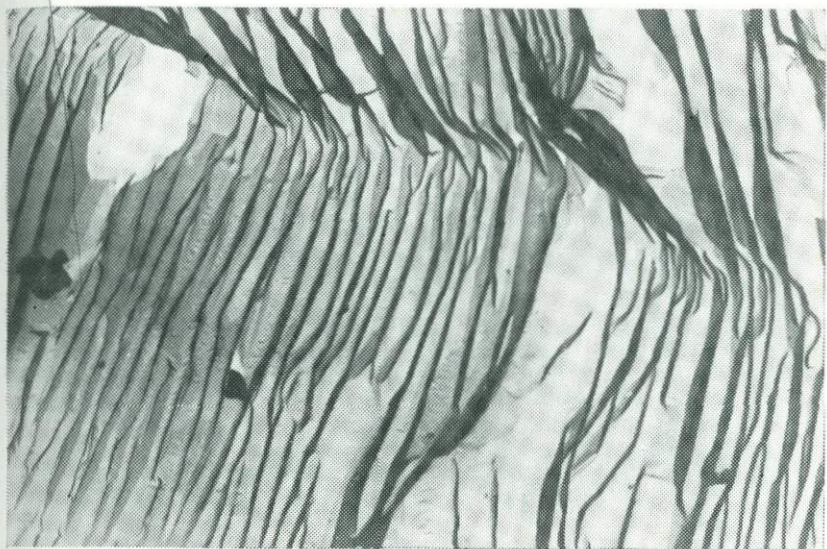


Рис. 38. Полосчатая микроструктура, образованная в результате деформации в берилле из флогопит-т-маргарит-берилласового месторождения. Западная Сибирь. Обр. 34-59 И. И. Куприяновой. Ув. 7000

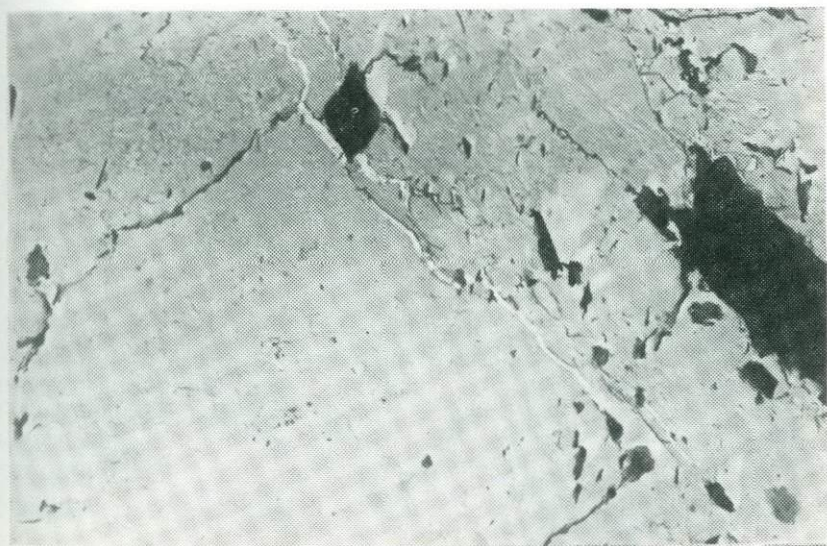


Рис. 39. Нечеткая блочность в берилле из флогопитового слюдита. Западная Сибирь. Обр. Маал-6 И. И. Куприяновой. Ув. 4000

т. е. данный образец выявляет гладкое (монокристалльное) микростроение, микроблочность и участки с локальными деформационными микроструктурами.

Совершенно иной микрорельеф скола типичен для кристаллов берилла (см. табл. 4, обр. Мал-6) из метасоматического околожильного слюдита. Здесь широко распространены два типа сколов: 1) гладкий, слегка раковистый скол; иногда на этом сколе выявляется едва намечаемая блочность, здесь же всегда отмечается в той или иной степени коррозия поверхности образца (рис. 39); очевидно, появление блоков связано с процессами выщелачивания образца поздними растворами; 2) широко развиты полосчатые структуры: наблюдаются полосы двух направлений, создающие полосчатые и сетчато-полосчатые микроструктуры (рис. 40). В данном образце берилла при наличии обычных монокристалльного и нечеткого микроблочного строения матриц впервые отмечалось широкое развитие полосчатости, по-видимому, связанной с проявлением локальных деформаций, и коррозия поверхности образца.

Сростки изумрудной зелени (обр. Мал-1—1) из апоультрабазитового серебристого флогопитового слюдита отличаются значительной неоднородностью поверхности скола: отмечается нечеткоблочная микроструктура, размер и форма блоков могут изменяться даже в пределах одного микроснимка. Видны участки очень своеобразного тонкопараллельного линейного строения (рис. 41). Отмечаются также гладкий и раковистый микрорельефы. В общем, данный образец (Мал 1—1) напоминает предыдущий (Мал-6), обнаруживая монокристалльное, нечеткоблочное микростроение матрицы, а также поздние изменения поверхности образца, проявляющиеся в виде слабой коррозии сколов.

Весьма разнообразны формы сколов тонкопризматического берилла поздней генерации (обр. 192-14), который образует друзоподобные скопления в полостях выщелачивания вдоль трещины, пересекающей бериллоносную слюдяную зону. В этом образце часто видны плоские гладкие сколы, которые местами осложнены неровной грубой ступенчатостью. Нередки пирамидально-призматические рисунки скола (рис. 42). Кроме того, выявлена своеобразная пирамидальная поверхность (рис. 43), которая нередко сочетается с гладким рельефом или рельефом, обладающим слабо выраженной субпараллельной штриховкой. Иногда в образце отмечается поздняя блочность, связанная с выщелачиванием поверхности образца, и тонкополосчатая микроструктура (рис. 44). Несмотря на обилие картин микроскопов, все они сводятся к довольно простой характеристике микростроения данного образца: монокристалльного и состоящего из агрегата пирамидок и призмочек; отмечаются поздние изменения образца.

Берилл из кварцево-жильного месторождения (см. табл. 4, обр. Va) обладает широким спектром микрорельефа поверхности скола, в некоторых случаях совпадающего с микрорельефом образца берилла из других месторождений (обр. KB-13, 34-59,

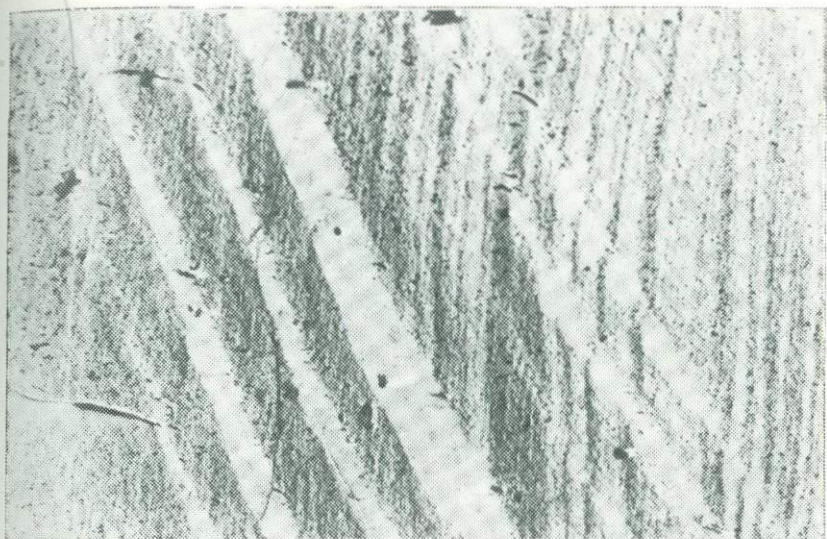


Рис. 40. Сетчато-полосчатая микроструктура в берилле из флогопитового слюдита. Западная Сибирь. Обр. Мал-6 И. И. Куприяновой. Ув. 3000

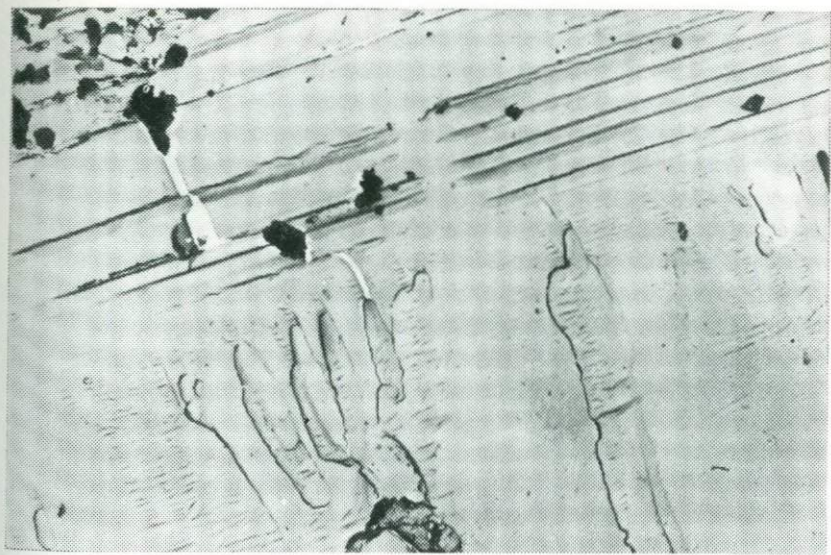


Рис. 41. Полосчатая микроструктура берилла из флогопитового серебристого слюдита. Западная Сибирь. Обр. Мал 1-1 И. И. Куприяновой. Ув. 3000



Рис. 42. Пирамидально-призматическое микростроение берилла из флогопит-маргарит-бериллового месторождения, Западная Сибирь, Обр. 192-14 И. И. Куприяновой. Ув. 7000

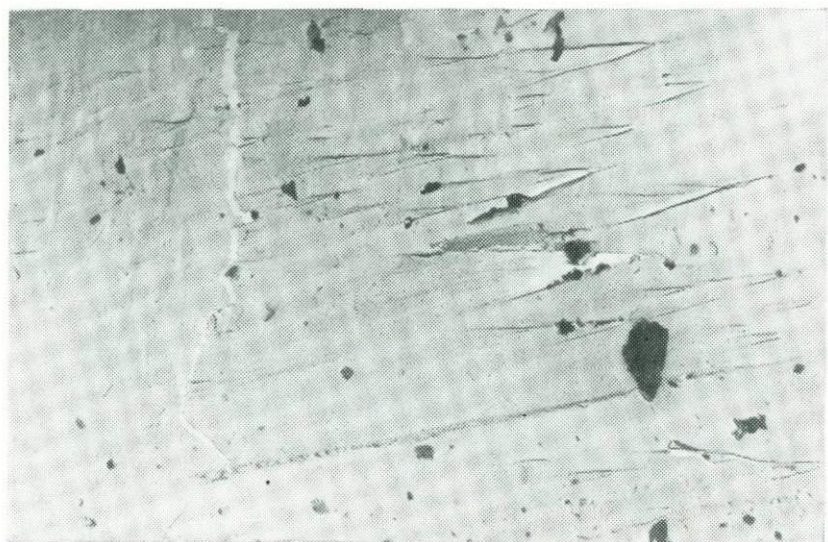


Рис. 43. Пирамидальный микро рельеф берилла из флогопит-маргарит-бериллового месторождения, Западная Сибирь, Обр. 192-14 И. И. Куприяновой. Ув. 7000

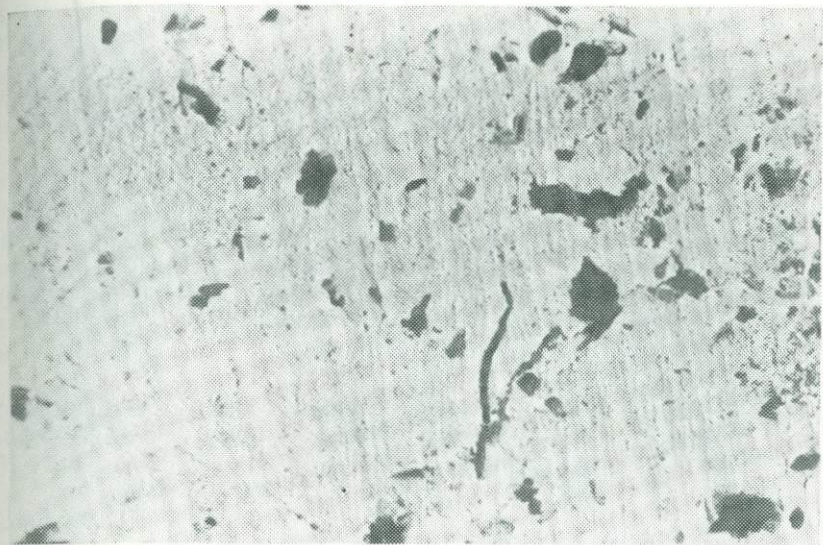


Рис. 44. Тонкополосчатая микроструктура берилла из флогопит-маргарит-бериллового месторождения. Западная Сибирь. Обр. 192-14 И. И. Куприяновой. Ув. 7000

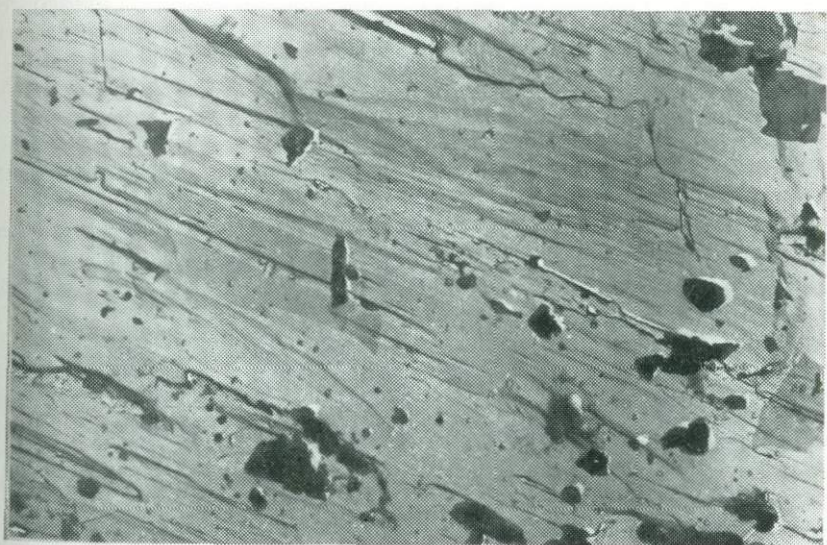


Рис. 45. Полосчатая микроструктура берилла из кварцевой жилы в гранитах. Казахстан. Обр. Va Ж. Д. Никольской. Ув. 7000

192-14). Так, ромбовидно-призматический рельеф обр. Va совершенно аналогичен таковому в образце KB-13; округлопризматический рельеф и призматически-ребристый скол близки к сколам в образцах KB-13 и 34-59; грубоступенчатый и гладкий сколы идентичны микрорельефу обр. 192-14. Сам берилл образца Va характеризуется гладким, ровным сколом, на котором иногда наблюдаются головки мельчайших кристалликов берилла; удлиненно-призматические образования создают полосчатые структуры (рис. 45). Широко развита микроблочность: блоки ортогональных сечений и округлые, разноразмерные, нередко расположение блоков субпараллельное (рис. 46). Изредка отмечалась мелко-столбчатая структура (рис. 47). Таким образом, все разнообразие микросколов выявляет следующие типы микростроения данного берилла: монокристалльное, агрегатно-призматическое, микроблочное, микростолбчатое.

В берилле из другого кварцево-жильного месторождения (см. табл. 4, обр. 944) сложных микрорельефов практически не наблюдалось. Отмечались сколы раковистые, слабopосчатые (рис. 48), полосчато-ступенчатые, т. е. в общем, сколы, характерные, как нам кажется, для чистых (в смысле микростроения матрицы) монокристаллов. В этом образце в отличие от других отмечалось большое количество сферолитовых и игольчатых микровключений минеральных фаз, что затрудняло наблюдение микросколов самого берилла.

Берилл (обр. 2425) из самого низкотемпературного в данном исследовании месторождения мусковит-флюорит-бериллового типа нередко показывает на репликах гладкий, ровный скол; в отдельных участках проявлялась нечеткая блочность. Наиболее широко развита в образце четкая микроблочность, либо ортогональных сечений, в последнем случае с субпараллельным расположением блоков (рис. 49); либо округлых или частично ограниченных, имеющих разную величину даже в пределах одного микроснимка (рис. 50).

При изучении бериллов в электронном микроскопе были отмечены микровключения минеральных фаз, количество которых в отдельных образцах было весьма значительно; в настоящее время проводится их диагностика.

Поскольку детальное изучение микростроения бериллов из различных генетических типов месторождений проводилось впервые и количество образцов для подобного исследования незначительно, весьма трудно четко и определенно ответить на поставленный вопрос: каков механизм образования каждого конкретного образца берилла? В табл. 4 приведены данные по условиям кристаллизации бериллов, которые были получены по геолого-минералогическому материалу, и она позволяет сравнить эти данные с результатами электронно-микроскопического исследования. Проведенные предварительные работы по микростроению различных бериллов показывают, что в каждом исследованном образце присутствует большое число электронно-микроскопических картин.

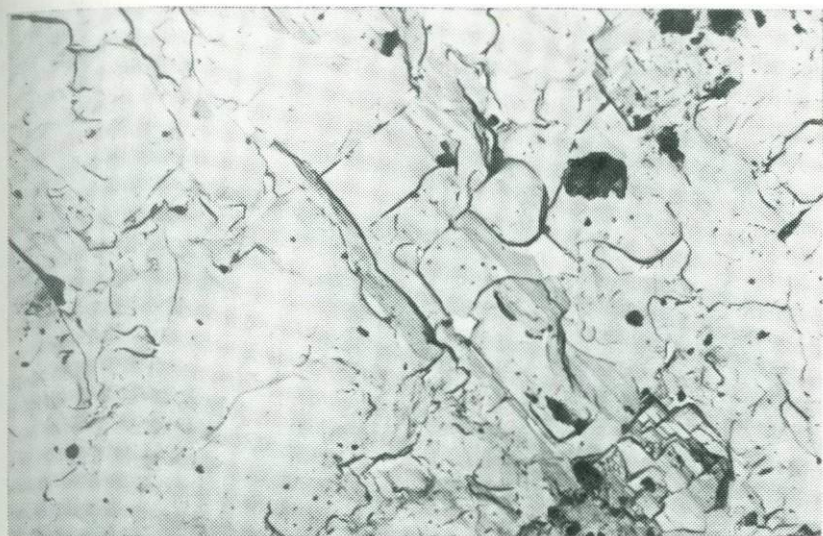


Рис. 46. Блочное микростроение берилла из кварцевой жилы в гранитах. Казахстан. Обр. Va Ж. Д. Никольской. Ув. 7000

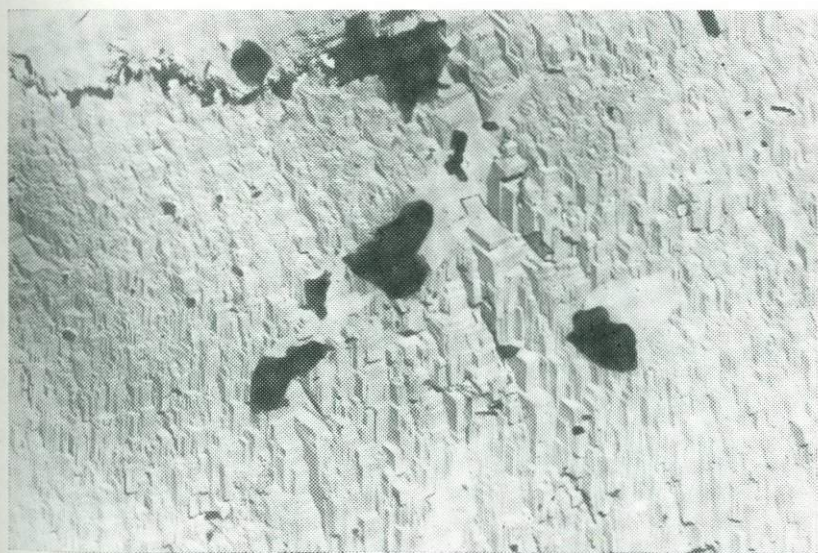


Рис. 47. Мелкостолбчатая структура берилла из кварцевой жилы в гранитах. Казахстан. Обр. Va Ж. Д. Никольской. Ув. 7000

Однако уже сейчас можно сделать вывод о том, что при свободном росте кристаллов берилла чаще наблюдаются гладкие сколы (монокристалльное микростроение), четкая блочность, агрегаты типичных кристаллических форм берилла: призм и пирамид в различном сочетании.

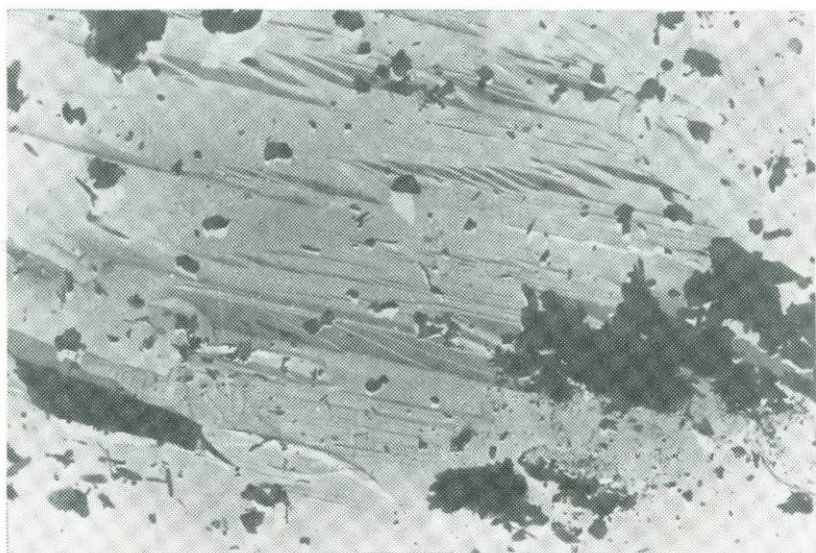


Рис. 48. Нечеткополосчатый микрорельеф берилла из кварцевой жилы. Казахстан. Обр. 944 Ж. Д. Никольской. Ув. 6000

В процессе метасоматического роста в кристаллах берилла при наличии обычных гладких и раковинистых сколов почти отсутствует блочность или она едва намечается; при таком образовании берилла обязательно наблюдаются поздние изменения образца, выраженные в корродировании поверхностей поздними растворами, с чем по-видимому, и связана вторичная слабопроявленная блочность.

Изучение в электронном микроскопе матрицы минералов показывает, какая большая генетическая информация заключена в их микростроении. В процессе образования минерала возникают специфические особенности микростроения: в монокристаллах — микроблочность, появляются зерна, глобулы. Само строение минерала становится неоднородным, что имеет принципиальное значение, так как именно границы между блоками, зернами, глобулами становятся теми путями, по которым происходят: а) циркуляция растворов и протекают дальнейшие процессы изменения минерала; б) сбрасывание элементов-примесей из матрицы минерала с образованием вдоль этих границ собственных минеральных фаз, содержащих те элементы, которые ранее изоморфно входили в структуру минерала.



Рис. 49. Блочное микростроение берилла из мусковит-флюорит-бериллового месторождения. Восточная Сибирь. Обр. 2425 В. Т. Шацкой. Ув. 3000



Рис. 50. Четко выраженная блочность берилла из мусковит-флюорит-бериллового месторождения. Восточная Сибирь. Обр. 2425 В. Т. Шацкой. Ув. 3000

Минерал несет не только отпечаток той среды, в которой он сформировался, но и всех последующих преобразований, происходящих в течение его «жизни». Эту своеобразную «жизнь» минерала во всей полноте и сложности можно наблюдать и изучать при помощи электронной микроскопии. Электронно-микроскопические работы позволяют изучить самые ранние стадии растворения минерала, его переотложение, перекристаллизацию, деформационные процессы, замещение более поздними минералами и др.

### Перекристаллизация минералов

Природный минерал редко сохраняется таким, каким он образовался. Последующие процессы могут сильно изменить его облик и внутреннее строение. Во многих минералах широко развиты процессы перекристаллизации и рекристаллизации, связанные с различными термическим или динамическим воздействием.

Перекристаллизация минерала в электронном микроскопе наблюдалась на большой серии образцов калиевых полевых шпатов. Процесс этот выражался в появлении мелкозернистого материала в межзерновых пространствах, нередко захватывая большие площади минерала. С этим процессом часто связано образование вторичной тонкодисперсной слюды и некоторых рудных минералов (см. рис. 161). Явления перекристаллизации могут быть связаны с локальными механическими деформациями, при этом обычно образуются полосчатые микроструктуры; сплошные выделения калиевого полевого шпата преобразуются в мелкозернистый агрегат (рис. 51).

Перекристаллизация широко наблюдалась в криолитах; здесь процесс также начинался по межзерновым пространствам, постепенно захватывая целые блоки и кристаллы, превращая минерал в мелкозернистый агрегат (см. рис. 24). Нередко в процессе перекристаллизации возникают на вновь образованных кристалликах минерала сложные кристаллографические формы, как это наблюдалось в форстеритах из карбонатитов (рис. 52).

### Явления растворения минерала и переотложения выносимого из него вещества

Особенно ярко проявляются возможности электронной микроскопии при изучении поздних процессов изменения минералов — коррозии, растворения поверхностей минерала и последующего переотложения выносимого из него вещества. Микроскопически и в шлифах минералы, кажущиеся совершенно неизменными, в электронном микроскопе очень часто обнаруживают хотя бы слабую коррозию. Так, в цирконах из карбонатитов было установлено блочное микростроение; при этом поверхности блоков редко были гладкими, обычно наблюдались явления их коррозии



Рис. 51. Деформированный и перекристаллизованный амазонит из прожилков альбитизированных гранодиоритов Забайкалья. Обр. 69/3 З. К. Каравой. Ув. 5000

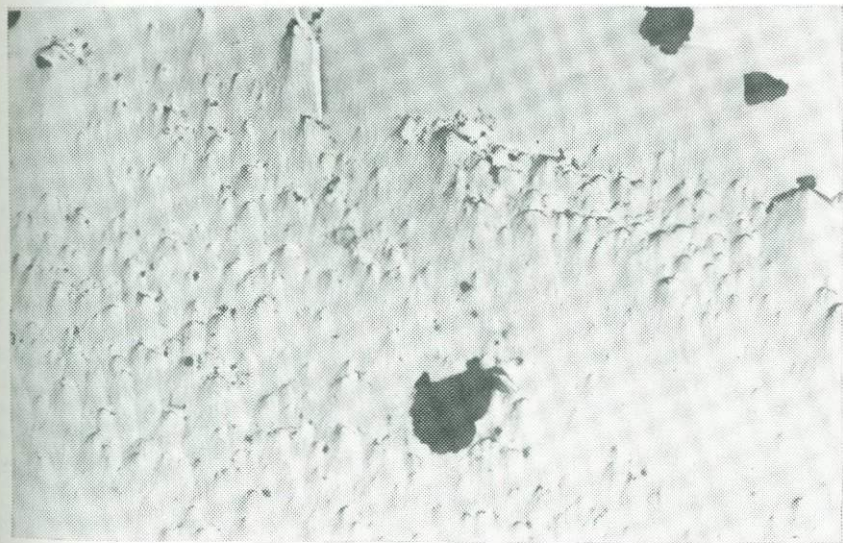


Рис. 52. Головки кристаллов форстерита, образующиеся при его перекристаллизации. Флогопит-форстерит-магнетитовая порода месторождения Кольского полуострова. Обр. 72/1 Е. М. Эпштейна. Ув. 5000

(рис. 53), иногда весьма широко проявленные (см. рис. 20, 21). Как правило, при растворении минералов происходит образование новых минеральных микрофаз, материалом для которых могут служить компоненты, выщелоченные из минерала или привнесенные растворами. На корродированных гранях блоков цирконов нередко появляются микровключения магнетита, Са-катапелита и др.

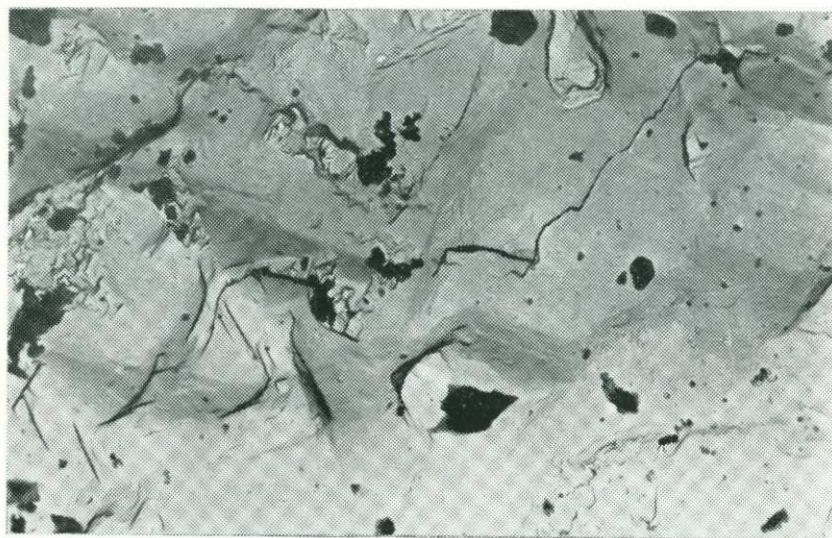


Рис. 53. Коррозия поверхности блоков циркона из карбонатов Восточного Саяна. Обр. 110/9 В. С. Гайдуковой. Ув. 7500

В процессе природного растворения минерала часто образуются ямки травления, которые в дальнейшем заполняются минералами, выпадающими из поздних растворов. В касситеритах из грейзенов наблюдались подобные ямки травления, заполненные зернами магнетита (по данным микродифракции).

Интересно отметить, что зерна магнетита осаждались и на корродированной поверхности минерала вокруг ямок травления, но расположение их здесь редкое и в основном хаотическое, в самих же ямках число зерен микрофазы намного больше, они ориентированы вертикально, т. е. параллельно стенкам углубления. На дне ямок менее четко, но все же просматривается расположение зерен магнетита, параллельное удлинению ямок (рис. 54).

Детальное электронно-микроскопическое изучение цирконов из полевошпатовых редкометальных метасоматитов Восточной Сибири показало, что скол их неровный, слегка раковистый (см. рис. 19), четкие блоки отсутствуют. Для этих цирконов характерны процессы интенсивной переработки минерала, его растворение и переотложение. В начальной стадии такой переработки

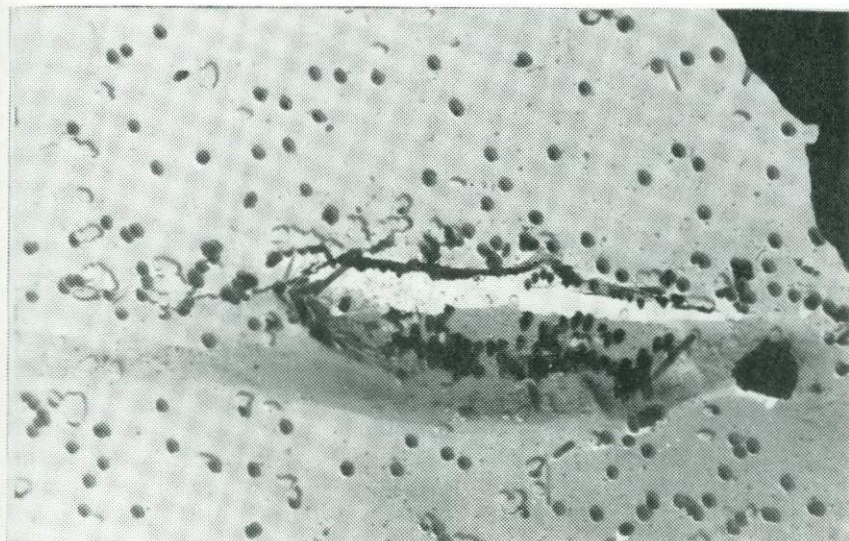


Рис. 54. Ямки природного травления в касситерите из грейзенов Алжира, заполненные зернами магнетита. Обр. 2 Л. Б. Ворониной. Ув. 15 000

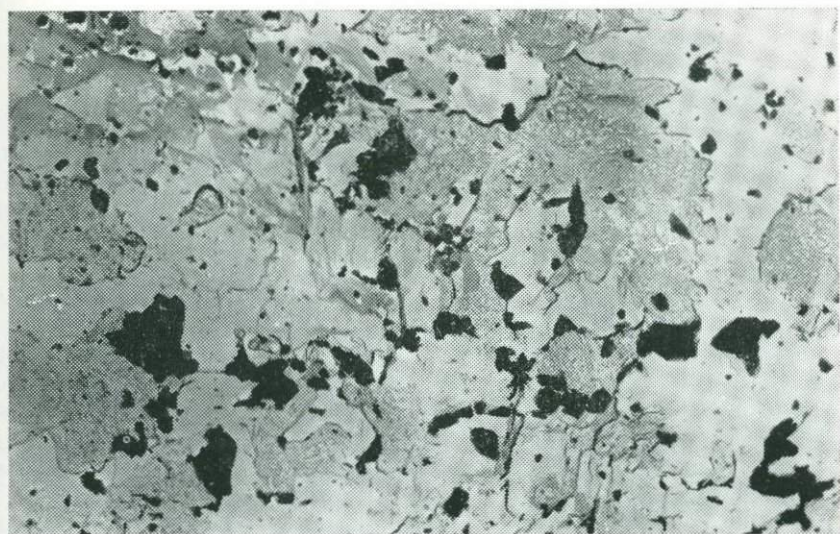


Рис. 55. Циркон из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири с интенсивно выщелоченной поверхностью. Обр. 17/55а Т. Н. Шуряги. Ув. 5000

поверхность образца покрывается мелкими шариками, возможно являющимися результатом гидратации цирконов. При более интенсивном процессе поверхность минерала сильнее переработана (рис. 55), появляются участки с колломорфной структурой. При интенсивном растворении и переотложении исходного минерала могут образоваться новые кристаллики циркона. Так, на интенсивно выщелоченной поверхности образца наблюдаются мелкие изометричные зернышки циркона, которые, сегрегируясь, образуют более крупные кристаллики (рис. 56, 56a). Наконец, процесс завершается образованием прекрасно ограненных кристаллов циркона, вся диагностика выполнена методом микродифракции (рис. 57). Интересно, что при раскалывании головок дигипирамидальных кристаллов (при очень больших увеличениях) каждый кристалл сложен внутри полигональными блоками (рис. 58). Это еще раз подтверждает его образование вследствие сегрегации мелких зерен. Таким образом, исследованные кристаллы циркона состоят как бы из нескольких генераций, образовавшихся в результате его поздней переработки: 1) изометричных мельчайших зернышек размером 0,1—0,2 мкм; 2) дигипирамид размером до 3 мкм; 3) самого монокристалла. Все это говорит о неспокойной, сложной жизни минерала, постоянном его растворении и переотложении.

Широко развитые процессы переработки поздними растворами касситеритов из различных генетических типов пород детально изучались автором. Эти материалы были обобщены в работе «Микронеоднородность касситерита...» [25].

### Особенности строения метамиктных минералов

Метамиктные минералы представляют собой своеобразные псевдоморфозы аморфного вещества по первично кристаллическим образованиям. Известно, что метамиктные минералы, являясь рентгеноаморфными, в то же время в электронном микроскопе обнаруживают участки кристаллического строения, выявляемые с помощью микродифракции.

Для изучения метамиктных минералов необходимы прямые методы наблюдения вещества в электронном микроскопе. В данной работе используются материалы по изучению минералов косвенным методом — с помощью реплик — и потому вряд ли правомочно ставить какие-либо задачи, чтобы решить проблему метамиктности минералов. Тем не менее характерные микроструктуры метамиктных минералов, полученные методом репликования, представляют определенный интерес и описаны ниже.

В работах по электронно-микроскопическому изучению метамиктных минералов часто приводятся снимки с микроглобулярной структурой [4]. Подобные картины отмечены и нами. Так, при исследовании метамиктных давидитов из редкометалльных и хрусталеносных пегматитов были встречены следующие микроструктуры, характеризующие их внутреннее микростроение: гло-

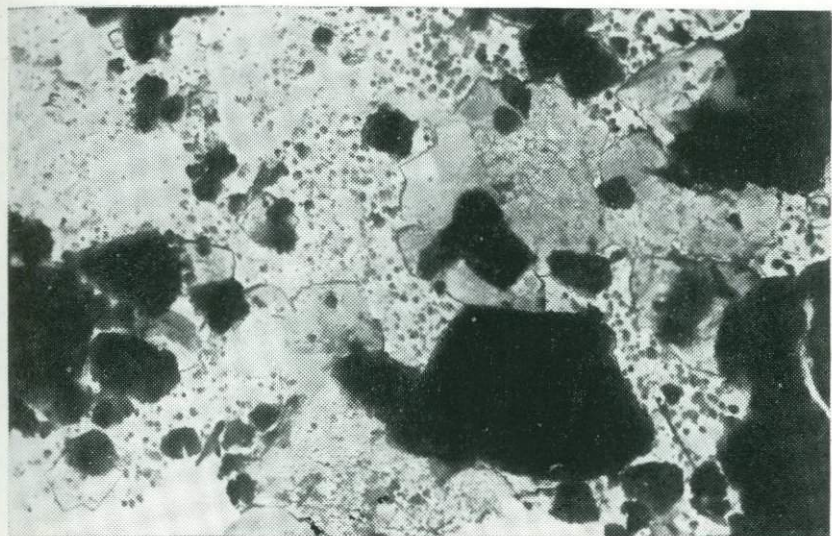


Рис. 56. Циркон из полевошпатовых редкометальных метасоматитов Восточной Сибири. Сегрегация мелких кристалликов циркона в более крупные зерна. Обр. 8/35 Т. Н. Шурги. Ув. 5000

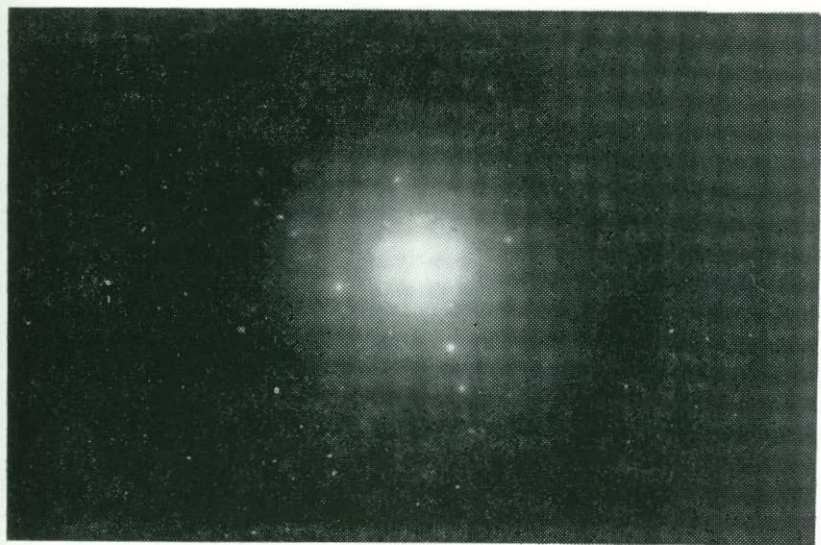


Рис. 56а. Микродифракционная картина от мелкого кристаллика циркона

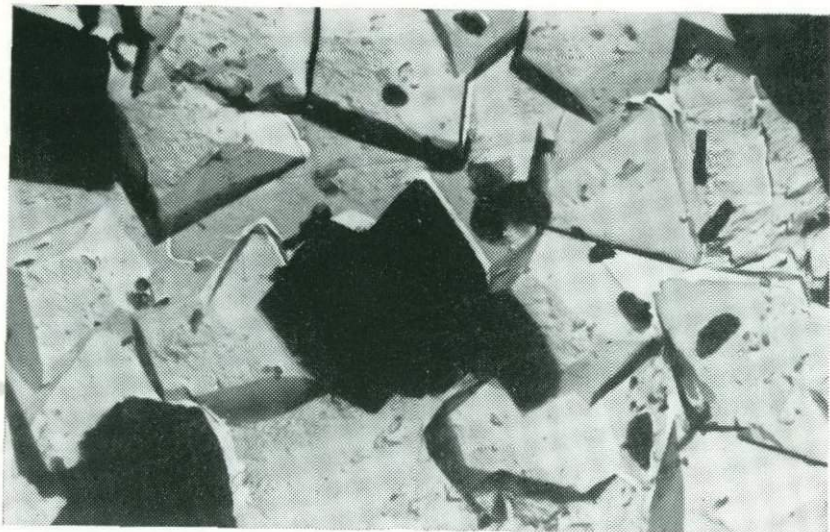


Рис. 57. Кристаллы циркона, образовавшиеся в результате растворения и переотложения исходного циркона. Полевшпатовые метасоматиты Восточной Сибири. Обр. 8/35 Т. Н. Шурги. Ув. 7500

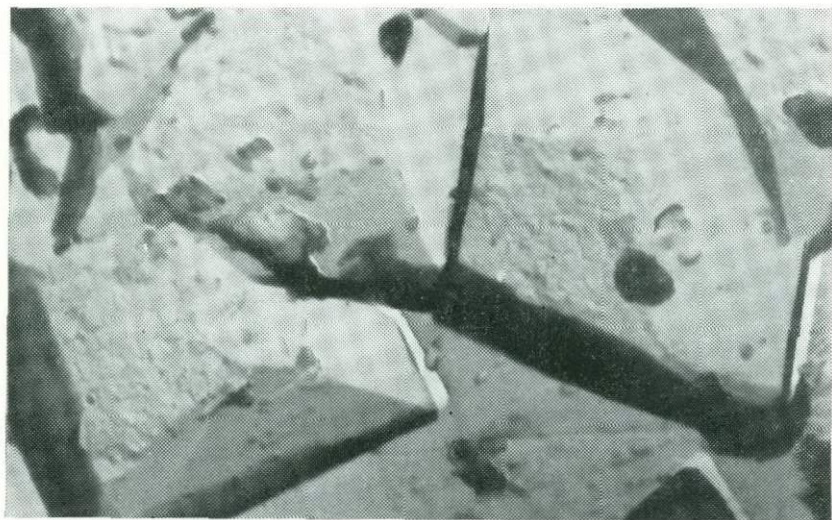


Рис. 58. Внутреннее блочно-микростроение кристаллов циркона. Деталь рис. 38. Ув. 50 000

булярные, колломорфные, сферолитовые, дендритовидные и др. Наиболее распространена микроглобулярная структура с разнообразиями: 1) сплошная равномерно- и неравномерноглобулярная (рис. 59), 2) прожилково-глобулярная, 3) структура отдельных и сдвоенных глобул. Своеобразная колломорфная структура нередко представлена изометричными зернами разной величины, распределенными зонально (рис. 60). Описанные образцы давидитов были полностью метамиктными и восстанавливали кристаллическую структуру лишь после прокаливания. Отметим также, что эти давидиты почти не содержали радиоактивных элементов, но были обогащены редкими землями.

Урановый давидит из спессартитов шт. Аризона (США) на рентгенограммах выявлял слабые отражения, т. е. не был полностью метамиктным. В нем отсутствовали микроглобулярные структуры, но в большом количестве наблюдались зародыши кристалликов давидита. В урановых давидитах из спессартитов и плагноклазитов (шт. Аризона, США; Южная Австралия), которые слабо раскристаллизованы, встречаются в большом количестве призматические кристаллы давидита с характерными двойниками (рис. 61) или сростки толстопластинчатых кристаллов (рис. 62). Очевидно, именно присутствие подобных кристаллитов в метамиктном веществе вызывает появление отражений на рентгенограммах (до прокаливания).

При изучении в электронном микроскопе другого метамиктного уранотитаната — браннерита из калиевых метасоматитов [26] выявлено весьма своеобразное его строение. На репликах различимы многочисленные кристаллики, погруженные в тонкодисперсную массу (рис. 63). Кристаллики имеют призматическую форму и весьма сходны с кристаллами моноклинного лодочникита (браннерита). В тонкодисперсной массе матрицы различимы более мелкие кристаллики, повторяющие морфологию первых. И те и другие выявляют микродифракционные картины, отвечающие браннериту, т. е. данный браннерит, являясь рентгеноморфным, оказывается кристаллическим на уровне дифракции электронов. Микроструктуры, отмеченные в давидитах, здесь не наблюдались.

Глобулярные микроструктуры широко развиты в редкоземельно-урановом циртолите [22], причем картины на репликах со сколов образца были удивительно монотонны (рис. 64). Микродифракционные исследования глобулярных частичек во многих участках образца показали, что они аморфны даже на электронномикроскопическом уровне. Очевидно, наблюдаемые глобулы являются аморфными гидроокислами основных элементов циртолита: Zn, Th, U, так как содержание воды в образцах достигает 7,5 %; после прокаливания образцов до 850 °С в течение 6 ч вода удаляется, происходит раскристаллизация окислов указанных элементов, что и проявляется на рентгенограммах.

Таким образом, природу глобулярного микростроения в описанных случаях можно объяснить по-разному. Глобулярное стро-

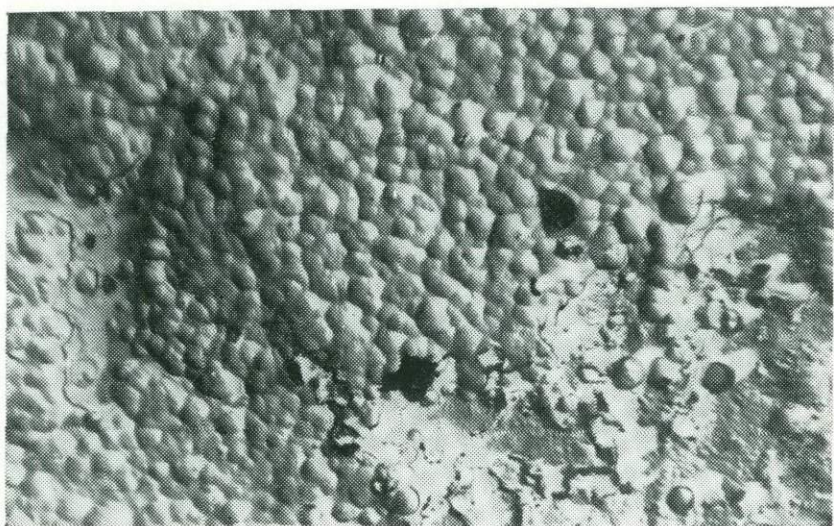


Рис. 59. Глобулярная микроструктура редкоземельного давидита из редкометального пегматита Казахстана. Обр. Е. И. Семенова, Ув. 3000



Рис. 60. Зональная колломорфная микроструктура редкоземельного давидита из хрусталеносных пегматитов Казахстана. Обр. Е. С. Ильменева, Ув. 3000

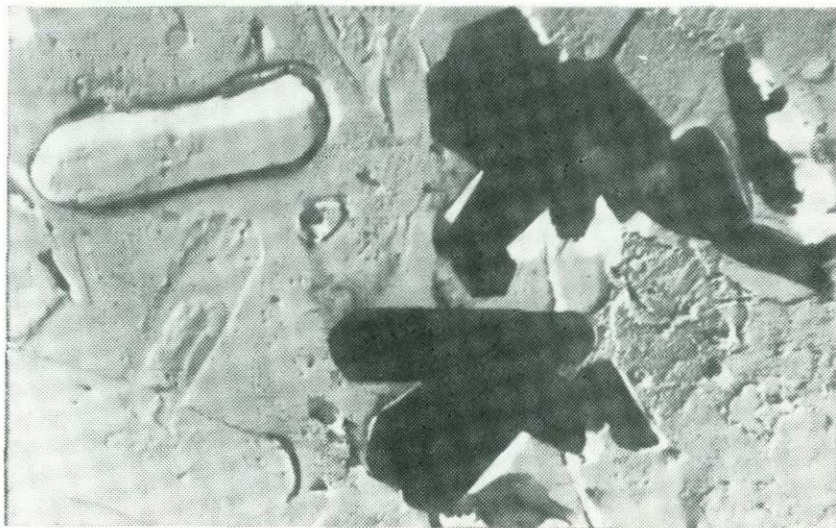


Рис. 61. Кристаллы и их сrostки в слабoкpисталлизoваннoм дaвидитe из спeссapитoв Aризоны (США). Обр. из Минepaлoгичeскoгo музeя AН СССР им. Фepсмaнa. Ув. 3000

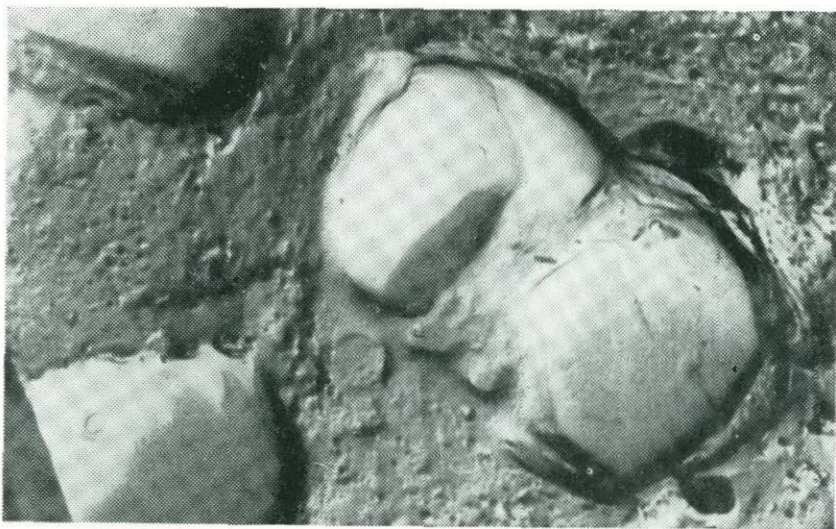


Рис. 62. Кристаллы в слабoкpисталлизoваннoм дaвидитe из пoлeвoшпaтoвыx пopoд Южнoй Aвстpaлии. Обр. из Минepaлoгичeскoгo музeя AН СССР им. Фepсмaнa. Ув. 3000



Рис. 63. Хорошо ограниченные кристаллики браннерита, погруженного в тонкодисперсную массу того же минерала. Пирит-карбонат-калишпатовые метасоматиты. Обр. В. М. Поляковой. Ув. 5000

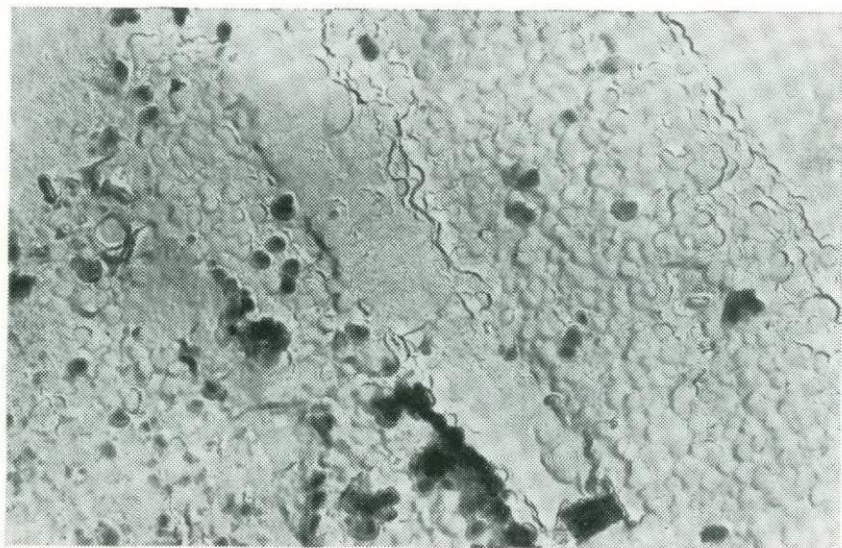


Рис. 64. Глобулярно-полосчатая микроструктура цирколита из пегматитов месторождения Забайкалья. Обр. В. А. Корнетовой. Ув. 24 000

ение наблюдалось исследователями во многих минералах и не только метамиктных; наблюдались глобулы и в кристаллических минералах, что объяснялось их коллоидным происхождением (например, в пиритах, гидроокислах железа и др.).

В электронном микроскопе во многих минералах в отдельных участках можно выявить глобулярные микроструктуры: подобные

Таблица 5

Химический состав пирохлора из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири (в %)

Окислы	Вкрапленный пирохлор (биотит-рибекитовые метасоматиты)	Массивный пирохлор (полевошпат-кварцевые метасоматиты)	Окислы	Вкрапленный пирохлор (биотит-рибекитовые метасоматиты)	Массивный пирохлор (полевошпат-кварцевые метасоматиты)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	49,90	55,14	MnO	0,16	—
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,55	2,08	SiO <sub>2</sub>	3,58	5,98
TiO <sub>2</sub>	7,11	3,95	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,15	0,40	Na <sub>2</sub> O	0,80	6,55
ZrO <sub>2</sub>	0,23	0,40	K <sub>2</sub> O	0,14	0,41
FeO	0,10	—	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	6,60	1,97
PbO	1,68	0,74	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,06	—
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1,97	1,33	F	2,04	4,55
ThO <sub>2</sub>	0,75	0,53	С у м м а	101,18	101,06
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,87	13,70	—F ≈ O <sub>2</sub>	—0,86	—1,91
CaO	1,11	3,23	С у м м а	100,32	99,15
MgO	0,14	0,10			

картины наблюдались в полевых шпатах, кварцах, касситеритах, уранинитах, пирохлорах, цирконах и многих других. Глобулярная микроструктура не является обязательным признаком метамиктного вещества, а, по-видимому, связана с условиями образования минерала.

Это особенно хорошо видно на большой серии минералов группы пирохлора, взятых из двух различных генетических типов месторождений. Исследовались образцы из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири и карбонатитов Восточного Саяна. Первые были метамиктными, пирохлоры из карбонатитов — кристаллическими. Химический состав некоторых изученных пирохлоров приведен в табл. 5, 6, 7.

В метамиктных пирохлорах из полевошпатовых метасоматитов наблюдались характерные трещинки «усыхания», напоминающие картину усыхания гелей (рис. 65), иногда эти трещинки залечены поздними микрофазами (рис. 66), в данном случае мелкозернистым слоистым силикатом. В некоторых трещинках отмечается раскристаллизация метамиктного вещества с образованием кубических кристалликов пирохлора (рис. 67). Однако подобные картины наблюдались очень редко.

Электронная микроскопия позволила увидеть различие в микростроении матрицы пироксенов из полевошпатовых метасоматитов и карбонатитов, т. е. метамиктных и кристаллических разновидностей. Метамиктные пироксены из метасоматитов на репликах имеют гладкий рельеф, раковистый, ступенчатый или занозистый сколы (рис. 68, 69) — типичные кристалломорфные структуры

Таблица 6

Химический состав пироксенов из карбонатитов Восточного Саяна (в %)

Оксиды	Кристаллические пироксены (№ образца)					Метамиктные пироксены (№ образца)	
	(86—24)	(4814)	(2319)	(K-108)	(3179)	(1/57)	(3298)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65,39	68,57	61,80	59,63	67,06	67,42	65,00
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сл.	—	—	4,38	1,40	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,08	0,08	0,08	3,06	0,10	0,07
TiO <sub>2</sub>	2,52	1,44	5,90	2,64	4,46	2,00	3,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,78	0,46	1,05	0,65	1,22	0,70	0,94
ZrO <sub>2</sub>	1,38	1,36	1,34	2,00	0,48	1,28	1,52
FeO	—	—	—	-0,44	—	—	—
BaO	—	—	—	—	0,72	—	—
PbO	—	—	—	0,12	—	—	—
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,0006	—	0,06	3,01	0,62	—	0,002
ThO <sub>2</sub>	0,13	0,48	0,79	3,55	0,83	2,06	2,18
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,08	1,42	2,48	0,13	2,11	1,01	0,87
CaO	16,20	15,38	16,56	12,70	4,08	14,51	15,29
SrO	—	0,57	0,55	0,84	5,06	0,69	1,55
MgO	0,23	0,06	0,19	—	—	0,07	0,036
MnO	0,10	0,12	0,05	0,017	—	0,12	0,05
SiO <sub>2</sub>	0,65	—	0,14	0,32	0,50	—	0,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	—	—	—	0,67	—	—
Na <sub>2</sub> O	6,60	7,57	7,40	4,64	0,25	7,19	5,98
K <sub>2</sub> O	0,08	0,15	0,04	0,06	—	0,18	0,01
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,64	0,40	2,05	3,71	5,68	0,68	2,05
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	0,40	0,15	0,64	0,13	0,28	0,20
F	0,40	0,90	1,10	0,25	—	0,45	0,18
-F≈O <sub>2</sub>	0,17	0,38	0,46	0,11	—	0,19	0,08
Сумма	99,51	98,98	101,27	99,70	99,33	98,55	99,29

[25], традиционно считающиеся типичными для кристаллических минералов. В кристаллических пироксенах карбонатитов гладкие сколы практически не наблюдались, а глобулярные и колломорфные структуры (рис. 70), которые считаются чуть ли не обязательными для метамиктных минералов, наблюдались редко в кристаллических и метамиктных разновидностях обоих генетических типов. Сочетание кристалломорфных и колломорфных микроструктур у этих двух типов пироксена представлено на рис. 71 и 72. Таким образом, данное исследование, проведенное на большой коллекции образцов (около 30 образцов пироксенов), не подтвердило обязательное наличие у метамиктных разновидностей колломорфных структур, а у кристаллических разновидностей — кристалломорф-

ных, но оно показало четкое различие в микростроении пирохлоров из полевошпатовых метасоматитов и карбонатитов, что скорее всего может быть специфической особенностью, связанной с происхождением минерала (табл. 8).

Этот вывод подтверждается также значительным развитием процессов природного растворения поверхности образца. Пиро-

Таблица 7

Химический состав гатчеттолитов и циркониевых пирохлоров из карбонатитов Восточного Саяна и Кольского полуострова

Оксиды	Номер образца				
	8-6	83-11	4534д	44	1809
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53,68	50,95	43,76	27,92	24,12
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,28	1,80	10,54	0,42	16,10
TiO <sub>2</sub>	0,53	5,00	7,56	0,68	3,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,59	1,89	1,91	2,35	—
ZrO <sub>2</sub>	0,40	1,77	0,50	30,46	29,20
FeO	—	—	—	—	3,18
BaO	—	—	0,70	0,29	—
UO <sub>2</sub>	4,43	—	—	3,96	6,50
UO <sub>3</sub>	—	0,46	11,81	—	—
ThO <sub>2</sub>	8,11	7,37	2,60	3,02	0,55
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	2,74	2,03	2,58	0,23
CaO	13,42	12,34	5,50	7,68	6,52
SrO	0,36	—	0,50	0,32	—
MgO	1,74	—	—	0,74	0,21
MnO	0,12	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	3,48	—	0,50	1,11	4,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	—	—	2,98	0,57
Na <sub>2</sub> O	} 0,04	4,90	} 0,40	2,88	1,54
K <sub>2</sub> O		—		0,30	0,16
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,10	3,27	5,57	1,86	3,05
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,45	—	3,37	—	—
F	1,76	2,36	He опр.	1,24	0,61
-F ≈ O <sub>2</sub>	0,74	—	—	—	0,26
С у м а	99,66	—	—	—	99,66

хлоры метасоматитов, выявляя структуры выщелачивания, растворения и переотложения вещества, в целом обнаруживают не столь уж широкое развитие этих процессов. В пирохлорах же из карбонатитов настолько интенсивны процессы растворения поверхности образца, что обнаружить гладкий, неизменный участок поверхности даже в электронном микроскопе практически невозможно. Наблюдающиеся раковистый (рис. 73, 74), полосчатый (рис. 75) сколы сильно корродированы, покрыты мельчайшими каплевидными образованиями, связанными, очевидно, с поздней гидратацией.

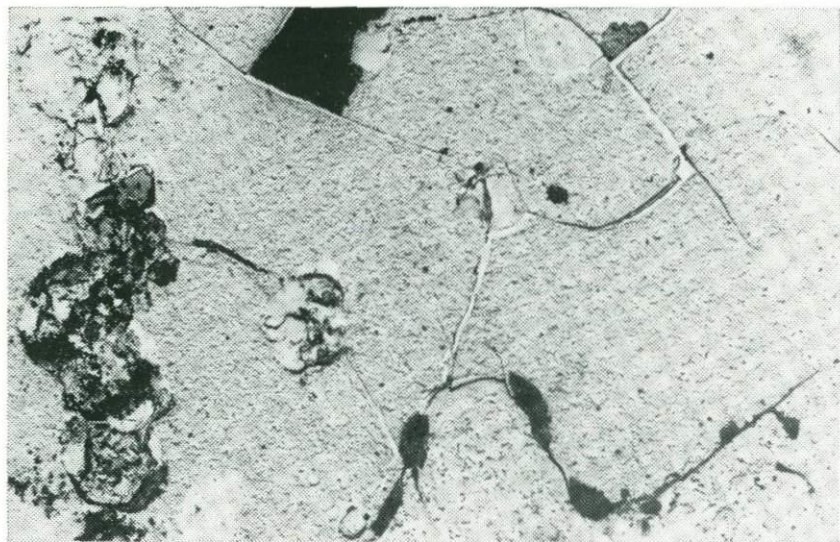


Рис. 65. Трещинки усыхания в метамиктном пирохлоре из редкометальных метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 69 Т. Н. Шуриги. Ув. 10 000

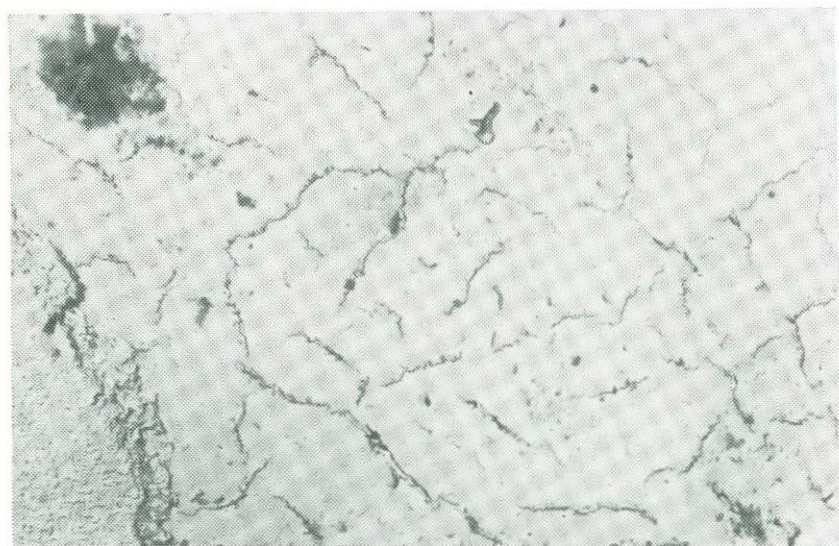


Рис. 66. Трещинки в метамиктном пирохлоре, «залеченные» поздними микрофазами. Полевшпатитовые редкометальные метасоматиты Восточной Сибири, Обр. 69 Т. Н. Шуриги. Ув. 4000

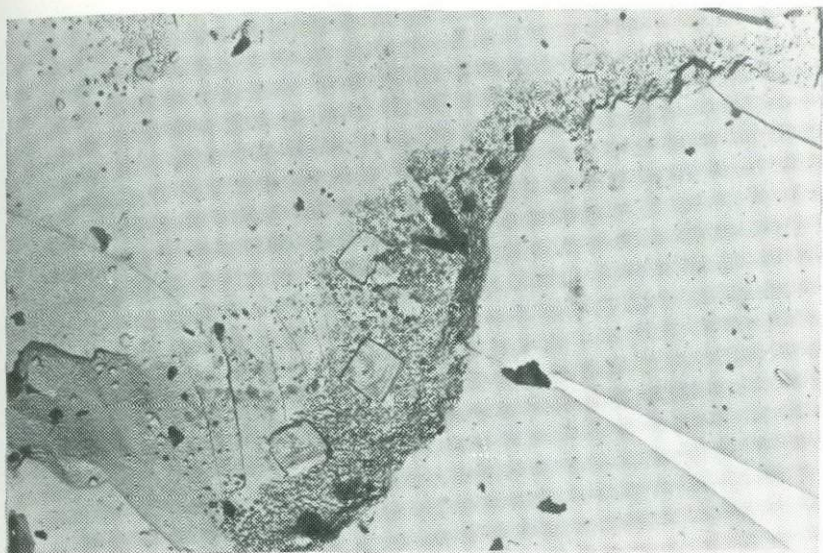


Рис. 67. Раскристаллизация метамиктного пирохлора по трещинкам. Вкрапленный пирохлор из редкометалльных метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 21/81 Т. Н. Шурги. Ув. 7500

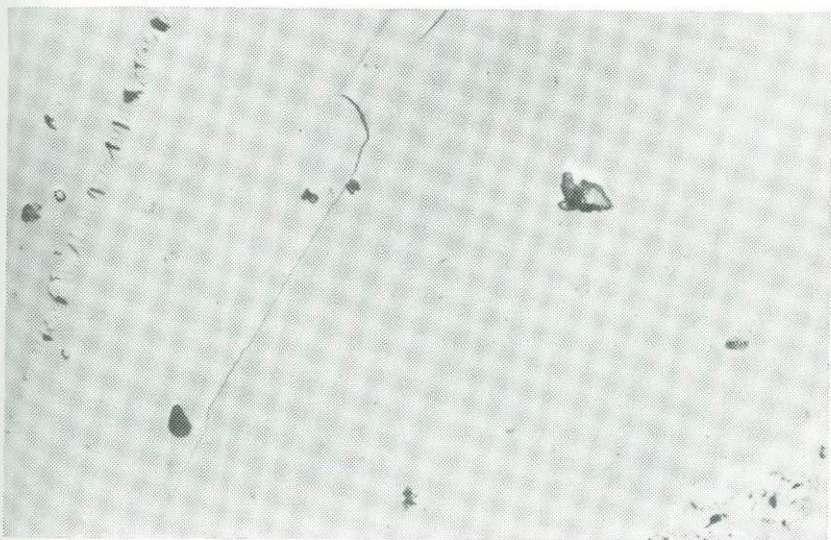


Рис. 68. Гладкий, слегка раковистый излом поверхности массивного пирохлора из редкометалльных метасоматитов Восточной Сибири. Обр. К-1 Т. Н. Шурги. Ув. 3000

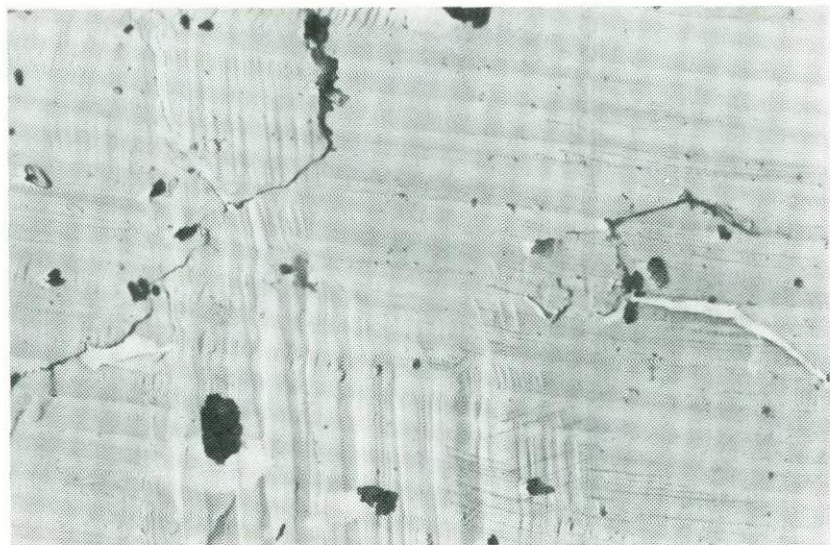


Рис. 69. Ступенчато-завозистый скол массивного пирохлора из редкометалльных метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 69/461 Т. Н. Шуриги. Ув. 4500

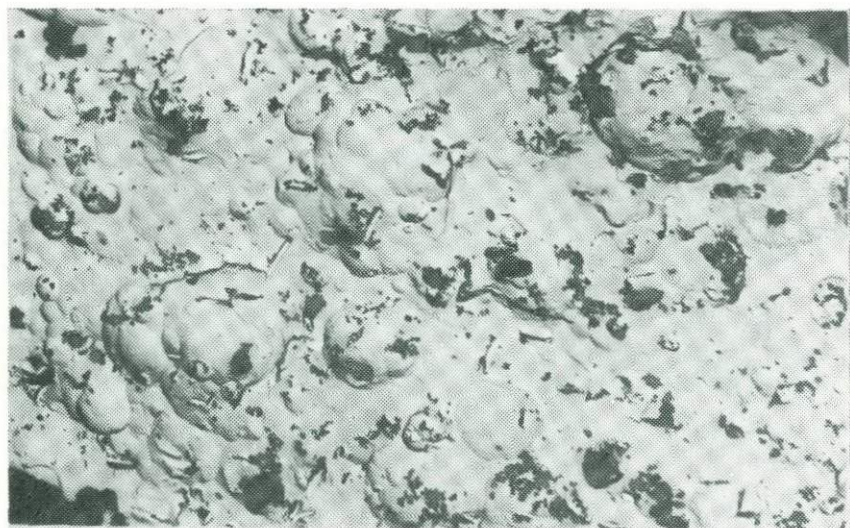


Рис. 70. Поверхность пирохлора, сложенная почками. Карбонатиты Восточного Саяна. Обр. К-108 В. С. Гайдуковой. Ув. 3000

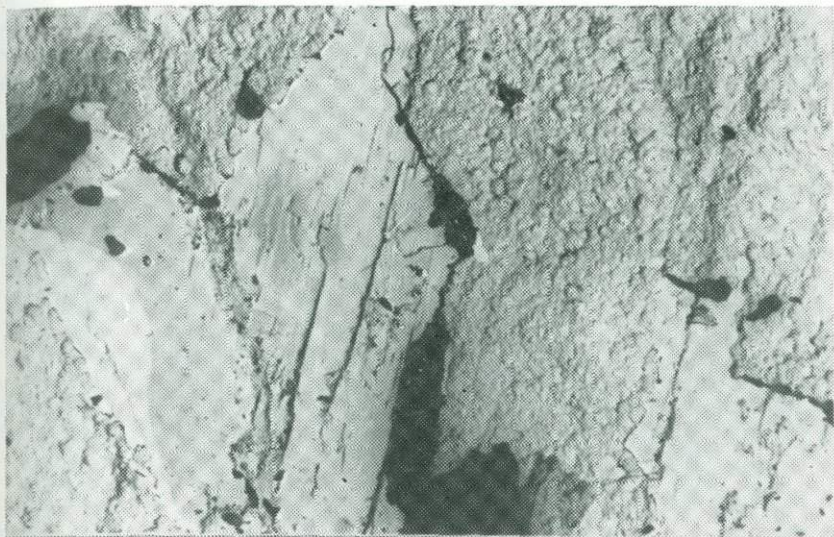


Рис. 71. Сочетание кристалломорфной и коллоидной микроструктур в метамиктном пирохлоре из метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 69 Т. Н. Шурги. Ув. 5000

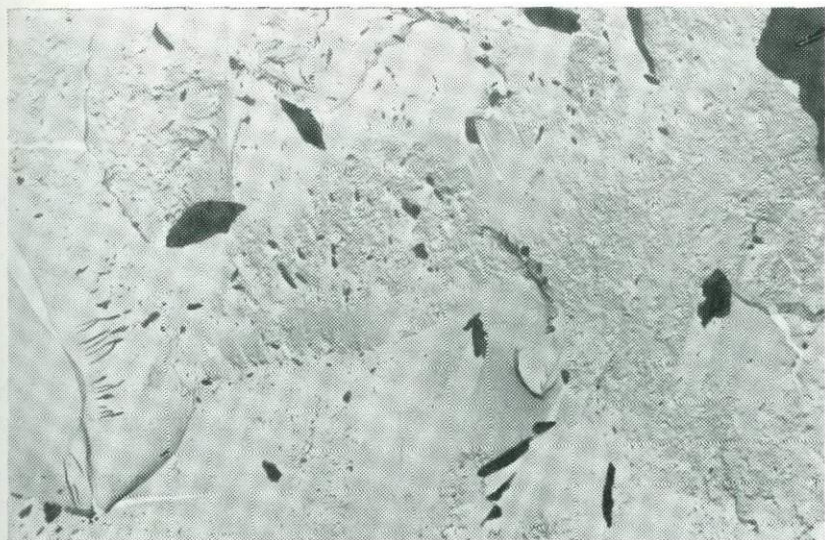


Рис. 72. Раковистый скол пирохлора из карбонатов Восточного Саяна. Обр. 2100 В. С. Гайдуковой. Ув. 5000

Микроструктуры, близкие к колломорфным, нередко образуются в результате выщелачивания и растворения поверхности пирохлора, в которой наблюдаются почти неизменные реликтовые участки, имеющие полосчатое строение (рис. 76). В процессе растворения минерала может наблюдаться разбитие его на бло-

Таблица 8

**Сравнение микронеоднородности пирохлоров из полевошпатовых метасоматитов и карбонатитов**

Характер неоднородности	Пирохлоры	
	из полевошпатовых метасоматитов	из карбонатитов
Микростроение Характер скола	Гладкая поверхность, раковистый, ступенчатый, занозистый сколы; очень редко глобулярные микроструктуры	Гладкая поверхность скола почти не отмечалась, редко <i>блочные и глобулярные</i> микроструктуры
Структуры выщелачивания	Структуры выщелачивания, растворения, перетложения развиты слабо	Интенсивное растворение поверхности образца, сильно корродированные сколы
Природная раскristаллизация пирохлора	Многочисленные кристаллы раскristаллизованного пирохлора	Кристаллиты природной раскristаллизации не наблюдались. Отмечался тонкодисперсный пирохлор совместно с мелкозернистыми фазами (магнетит, слюда)
Фазовая микронеоднородность	Альбит, циркон, апатит, магнетит, гётит, слюды (очень мало), гидроокисел урана	Апатит, магнетит, циркон, феррит, колумбит  Слюды (очень много), гидроокислы урана, кларкеит, Na-катаплетит, бадделейт, реликтовые кальцитит и ширкелит

ки, причем они отличаются от ростовой и деформационной блочности большей изменчивостью размеров блоков и сильно корродированной их поверхностью (рис. 77).

Специфические различия пирохлоров из разных генетических типов месторождений подтверждаются характером перетложенного пирохлора. В пирохлорах из полевошпатовых метасоматитов часто наблюдаются многочисленные кристаллиты пирохлора, которые могут быть результатом перетложения его при растворении поверхности образца (рис. 78, 79). В пирохлорах из карбонатитов также отмечается перетложенный пирохлор, но он пред-

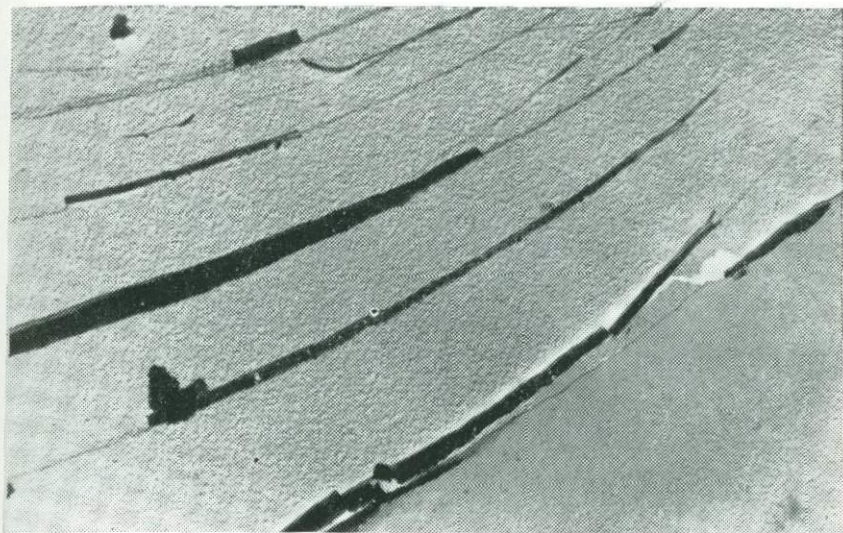


Рис. 73. Раковистый скол пикрохлора со следами природного растворения. Карбонатиты Восточной Сибири. Обр. 3298 В. С. Гайдуковой. Ув. 5000

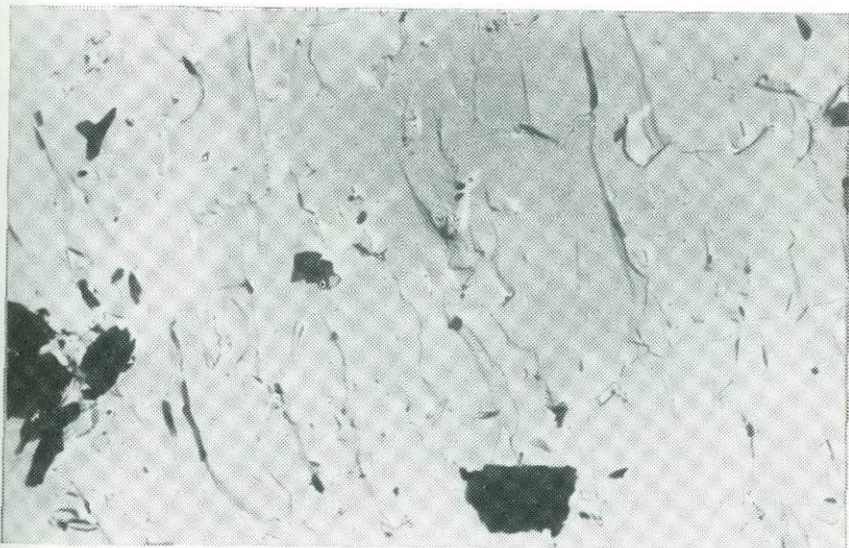


Рис. 74. Раковистый скол пикрохлора, покрытый мельчайшими каплевидными образованиями, связанными с поздней гидратацией. Карбонатиты Восточной Сибири. Обр. 4806а В. С. Гайдуковой. Ув. 5000

ставлен весьма тонкодисперсным образованием, причем отложение его происходит в тесной ассоциации с таким же тонким материалом магнетита и слоистого силиката (слюды): вероятно, в данном случае имеет место принципиально другой механизм образования тонкодисперсного пирохлора — он отлагается в комплексе с магнетитом и слюдой в тонких трещинках кристаллов пирохлора (рис. 80, 81, 81, а).

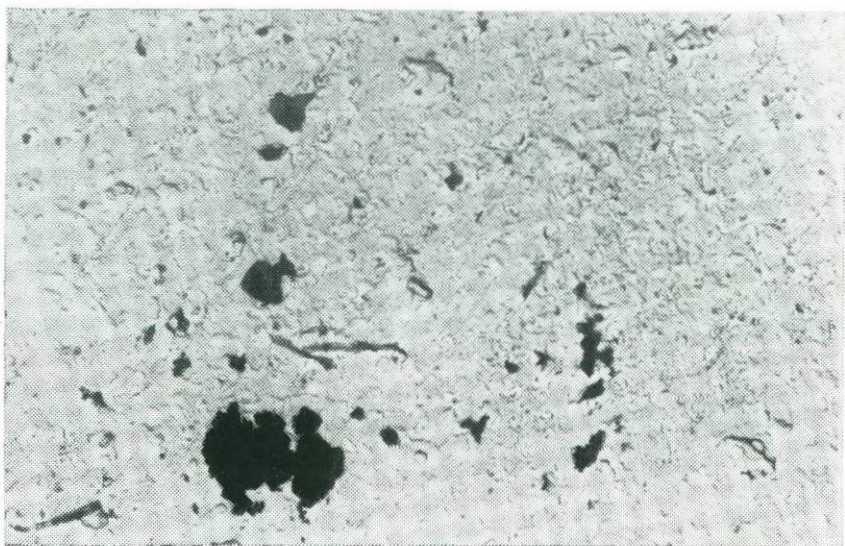


Рис. 75. Полосчатое микростроение сильно выщелоченной поверхности образца пирохлора из карбонатов Восточной Сибири. Обр. 4814 В. С. Гайдуковой. Ув. 5000

Итак, при изучении метамиктных пирохлоров в электронном микроскопе методом реплик обнаруживаются микроструктуры метамиктных минералов, наблюдаемые во многих кристаллических минералах, в которых выявляются те же процессы растворения и переотложения вещества. Для того чтобы решать вопрос метамиктизации минералов, необходимо изучать их прямыми методами, т. е. наблюдать на высокоразрешающих приборах препараты, приготовленные из самого минерала.

#### ОНТОГЕНИЯ МИНЕРАЛОВ НА ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОМ УРОВНЕ

Онтогенция минералов — очень важное направление генетической минералогии, заложенное Г. Г. Леммлейном, И. И. Шафрановским, Д. П. Григорьевым. Основные положения, изложенные в монографии Д. П. Григорьева и А. Г. Жабина [15], базируются на детально изученных макрообъектах (включая световую оптику). Эти работы могут быть дополнены электронно-микроскопи-



Рис. 76. Реликтовая полосчатая микроструктура среди колломорфной массы в метамиктном пирохлоре из редкометальных метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 69 Т. Н. Шуриги. Ув. 10 000



Рис. 77. Блоки, образующиеся при выщелачивании пирохлора. Редкометальные метасоматиты Восточной Сибири. Обр. 69 Т. Н. Шуриги. Ув. 5000

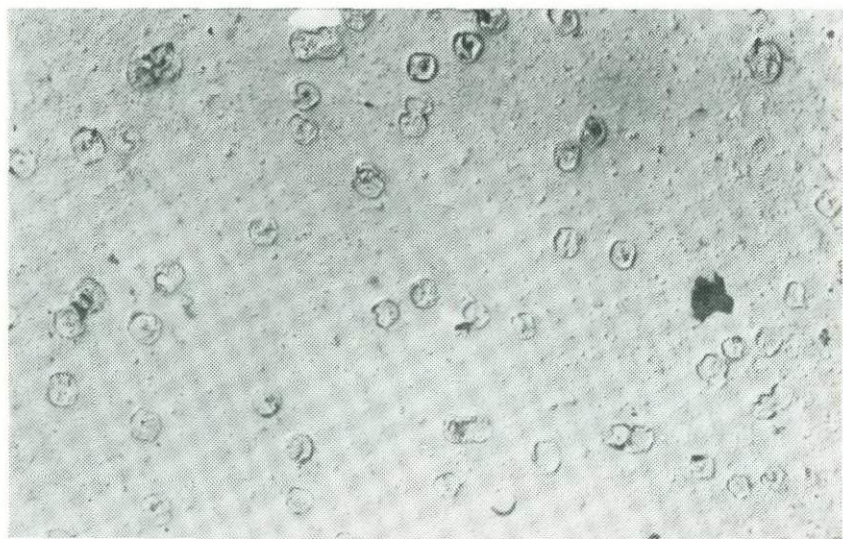


Рис. 78. Кристаллики пирохлора, образующиеся в метамиктном веществе массивного пирохлора из редкометальных метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 69 Т. Н. Шурги. Ув. 5000



Рис. 79. Кристаллиты пирохлора, образовавшиеся в результате раскристаллизации метамиктного вещества. Вкрапленный пирохлор из метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 21/183 Т. Н. Шурги. Ув. 7500

ческими наблюдениями, которые позволяют увидеть тончайшие нюансы микроморфологии кристаллов и их агрегатов. Именно в электронном микроскопе можно обнаружить самые начальные стадии зарождения минерала, дефекты в реальном кристалле, характер и степень его изменения.

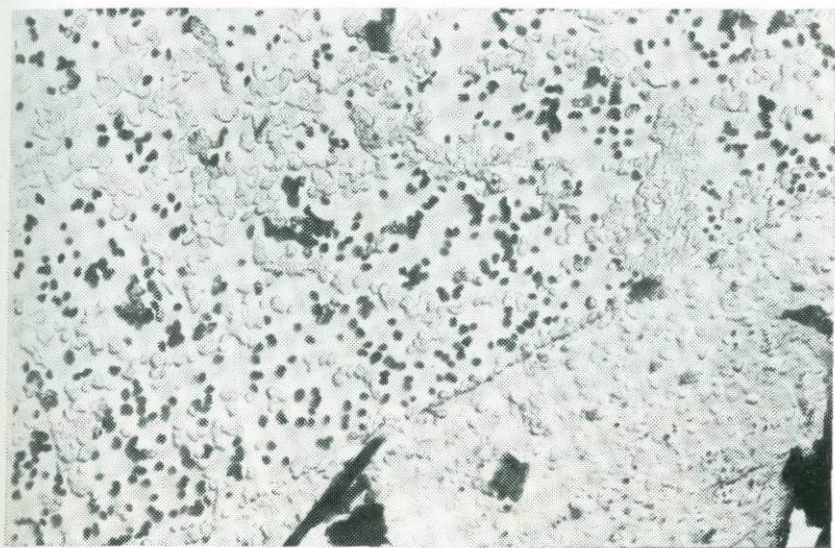


Рис. 80. Мелкие зернышки перепrecиженного пирохлора и иголки Na-катаплетта в гарттолите из карбонатитов Кольского полуострова. Обр. ТВ-1 Н. С. Барсуковой. Ув. 5000

Надо отметить, что для онтогенических исследований мелких кристаллов более целесообразно использовать сканирующий электронный микроскоп, который при достаточно высокой разрешающей способности имеет большую глубину резкости. Кроме того, для этого метода не требуется препарирования, т. е. кристалл или агрегат кристалла не будет разрушен. Такие работы иллюстрируются прекрасными микрофотографиями, например в работе Рааде и Канга [47], где приведены снимки редких фторидов, образующихся на некоторых месторождениях совместно с криолитом.

Однако работы с просвечивающим электронным микроскопом нередко также дают интересную информацию по онтогении минералов. Так, плотные скопления вольфрамита представлены на репликах щетки весьма своеобразных кристалликов, грани которых интенсивно корродированы (рис. 82). Макроскопически однородный кристалл бадделейта при изучении в электронном микроскопе оказался состоящим из многочисленных кристалликов, расположенных параллельно друг к другу и главному удлинению кристалла, при этом наблюдается характерная для бадделейта штриховка (рис. 83).

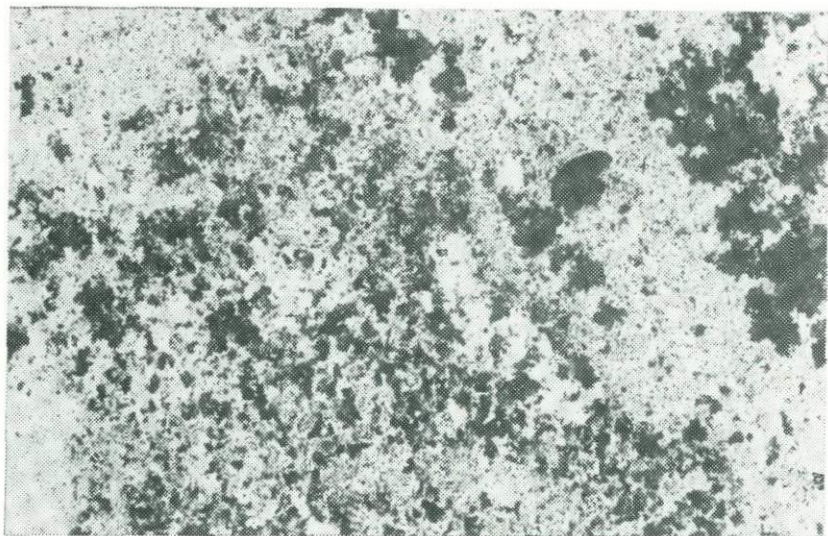


Рис. 81. Скопление тонкодисперсных пирохлора и слюды в трещинке монокристалла пирохлора из карбонатитов Восточного Саяна. Обр. 4806а В. С. Гайдуковой. Ув. 5000

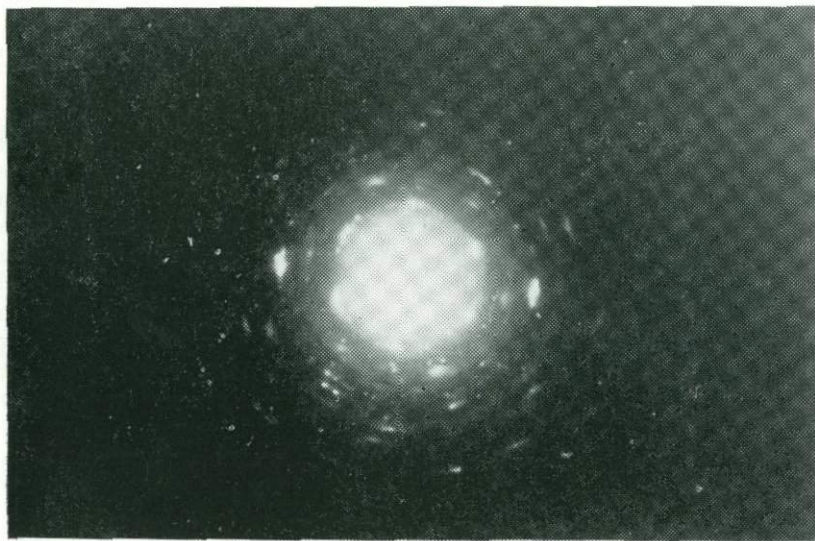


Рис. 81а. Микродифракционная картина от смеси тонкодисперсных пирохлора и слоистого силиката

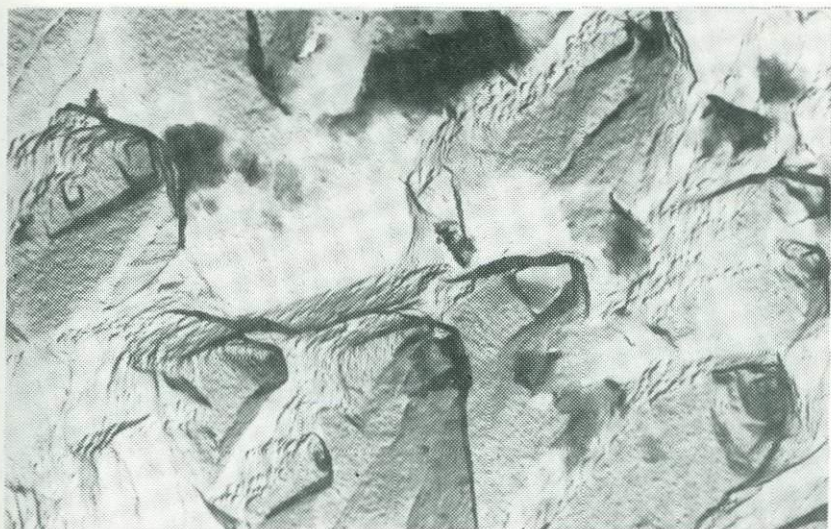


Рис. 82. Агрегат кристаллов вольфрамита. Обр. 146/63 И. Е. Максимюк. Ув. 10 000

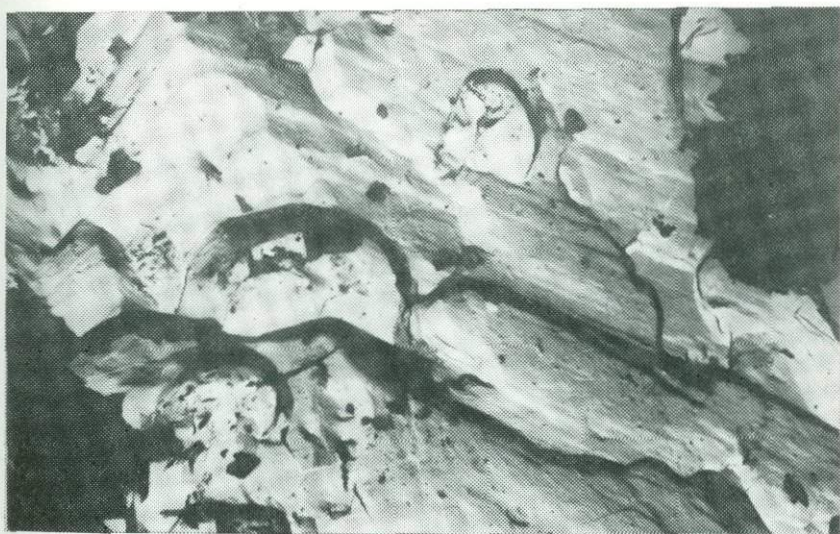


Рис. 83. Микроблочное строение монокристаллов бадделейта из карбонатитов месторождения Кольского полуострова. Обр. 5169 Н. С. Барсуковой. Ув. 7000



Рис. 84. Кубооктаэдрические кристаллы ральстонита из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 21/79 С. В. Рябенко. Ув. 10 000



Рис. 85. Агрегат кристаллов ральстонита, выросших на поверхность блока томсенолита. Метасоматиты Восточной Сибири. Обр. 100/79 С. В. Рябенко. Ув. 5000

Изучение исключительно тонкозернистого ральстонита из метасоматитов Восточной Сибири обнаружило, что его кристаллики имеют форму кубооктаэдров (рис. 84) величиной от 0,1 до 1 мкм. Ральстонит, развиваясь несколько позже томсенолита, нарастает на его относительно крупные блоки, соблюдая определенную ориентировку нарастания (рис. 85).

Таблица 9

Химический состав цирконов

Окислы	Малаконы			Цирколиты (пегматиты Забайкалья)	
	Циркон	измененные гранофиры (Киргизия)	полевошпатовые метасоматиты (Тува)	красный	зеленый
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,00	0,12	0,20	0,80	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,10	0,52	—	—
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,01	0,07	Сл.	Сл.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	6,00	0,72	2,15	1,40
ZrO <sub>2</sub>	64,05	61,50	56,85	40,49	43,34
HfO <sub>2</sub>	0,50	0,30	1,95	6,50	6,49
UO <sub>3</sub>	—	—	0,10	—	—
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,03	0,68	—	7,50	10,80
ThO <sub>2</sub>	0,01	0,24	1,29	—	—
Σ (La, Ce) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	—	0,30	7,02	4,25
ΣY <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,20	2,66	—	—
CaO	0,10	0,10	0,77	1,38	1,97
MgO	0,30	0,20	0,05	Сл.	—
MnO	0,02	0,03	Сл.	—	—
SiO <sub>2</sub>	31,08	29,70	31,56	27,00	26,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00	3,00	0,73	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	—	0,56	7,84	5,15
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	0,45	—	—
С у м м а	99,50	—	—	100,68	100,20

Своеобразная онтогеническая информация была получена при электронно-микроскопическом изучении цирконов (включая малаконы) из различных месторождений. Во всех изученных образцах в небольших количествах встречены микровключения окислов радиоактивных элементов со структурой флюорита типа UO<sub>2</sub> и (Th, U)O<sub>2</sub> даже при очень низких содержаниях урана и тория в цирконе (табл. 9). Окисел урана и тория имеет характерные для этой минеральной фазы формы кристаллов, но для каждого типа месторождения различные: глобулы — в полевошпатовых метасоматитах (Восточная Сибирь), пленки — в карбонатитах Восточного Саяна, кубооктаэдрические кристаллы в измененных субщелочных породах Киргизии, почки — в полевошпатовых метасоматитах — альбититах Тувы (рис. 86—89).

Интересные данные можно получить при изучении граней кристаллов. Например, грани октаэдрических кристаллов кристаллического пирохлора имели стеклянный блеск и казались совершен-

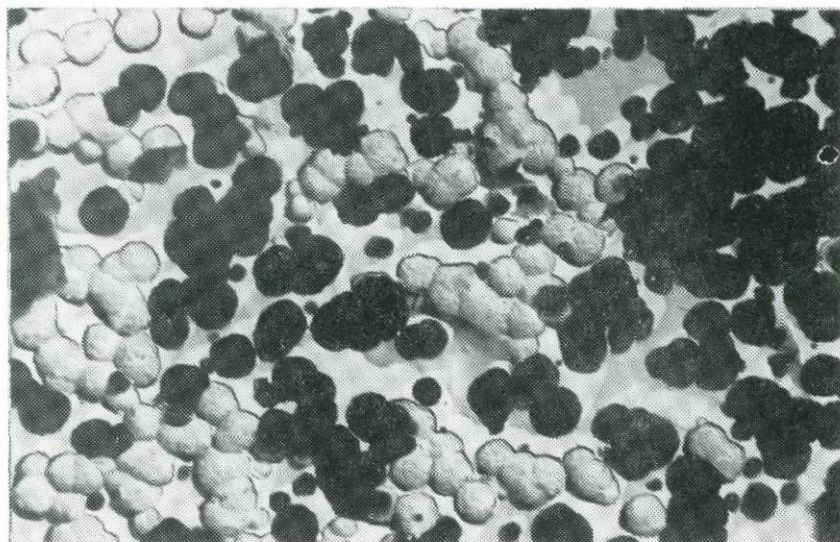


Рис. 86. Глобулярные выделения  $UO_2$  в цирконе из метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 13/136 Т. Н. Шуриги. Ув. 13 000

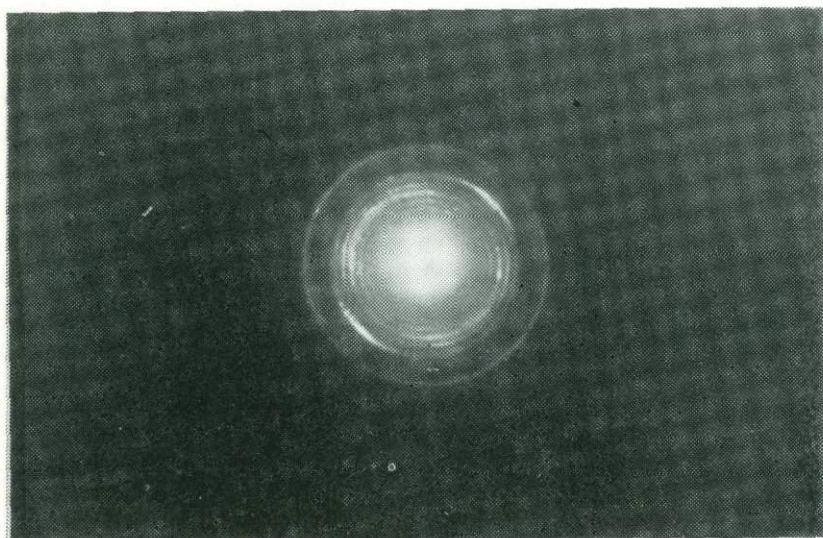


Рис. 86а. Микродифракционная картина  $UO_2$  (глобулы)

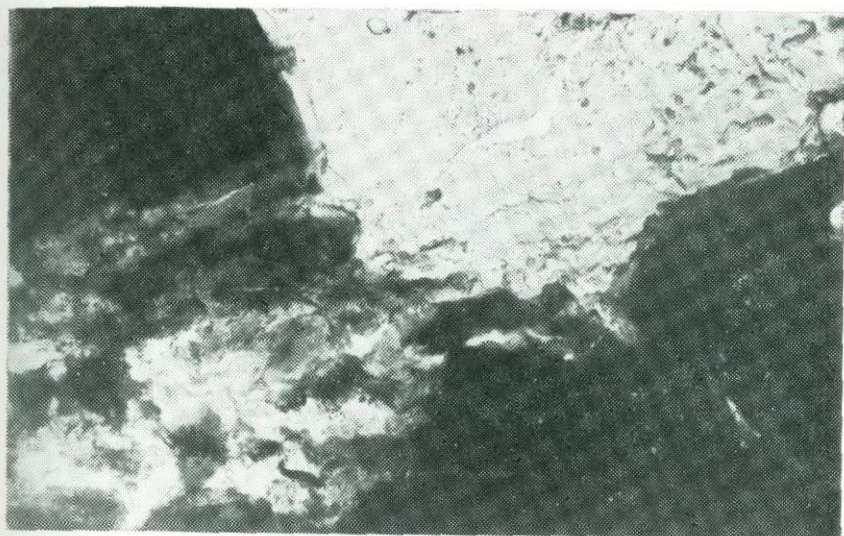


Рис. 87. Пленочные образования  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  в цирконе из карбонатитов Восточного Саяна. Обр. 110-9 В. С. Гайдуковой. Ув. 13 000

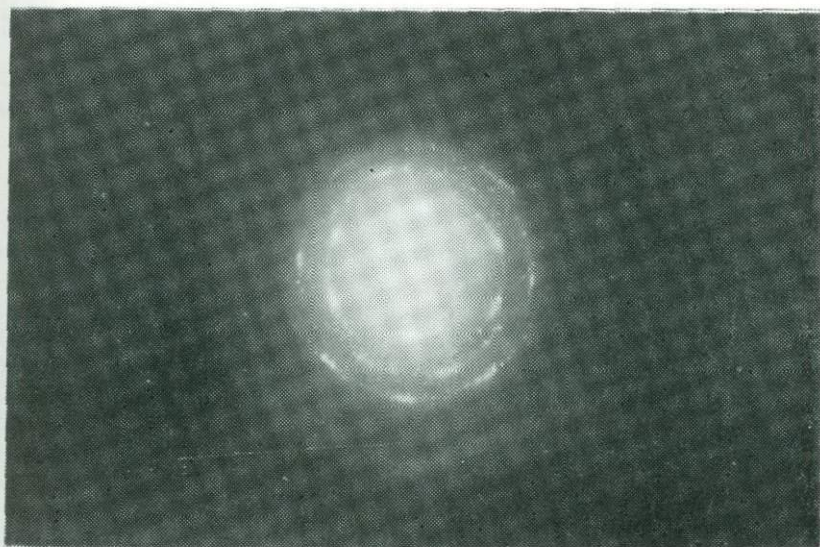


Рис. 87а. Микродифракционная картина  $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  с  $a_0 = 5.50 \cdot 10^{-1}$  нм (пленка в цирконе)

но гладкими. В электронном микроскопе, действительно, отмечаются участки довольно гладкие, с характерными ступенями роста (рис. 90). Однако встречены и такие участки, где на гранях наблюдается масса различных дефектов, которые могут быть вызваны и условиями роста минерала, и более поздними изменениями, когда кристалл уже образовался (рис. 91).

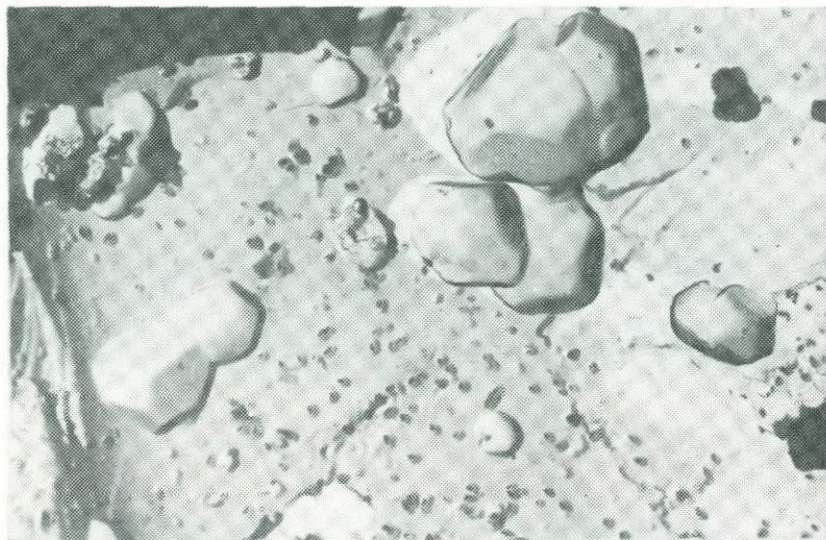


Рис. 88. Микровключения кубооктаэдрических кристаллов  $(Th, U)O_2$  в малаконе из измененных графитов Киргизии. Мелкие зернышки — торит. Обр. И. Т. Александровой. Ув. 14 000

Целенаправленные онтогенические работы с помощью электронной микроскопии должны ставиться специально на хорошо подобранных коллекциях кристаллов или агрегатах различных минералов.

В общем, многие явления онтогении минералов: зарождение и рост кристаллов, захват при росте механической примеси с образованием зональности (см. рис. 98), газожидкие включения (см. рис. 94, 95), синтаксия и эпитаксия минералов (см. рис. 106, 133), распад твердых растворов (см. рис. 108—112, 118—129) — широко наблюдаются при изучении минералов в просвечивающем электронном микроскопе с помощью обычных угольных реплик и многие из них разбираются здесь в соответствующих разделах.

Просвечивающая электронная микроскопия при изучении онтогении минералов показала особенности их микромира: 1) макроскопические монокристаллы часто оказываются состоящими из блоков, т. е. по существу являются блок-кристаллами; 2) высокая разрешающая способность электронно-микроскопического метода позволила выявить роль поверхностной энергии при образо-



Рис. 89. Почка, имеющая структуру, близкую к  $UO_2$  в малаконе из альбититов Тувы.  
Обр. Н. В. Скоробогатовой. Ув. 10 000

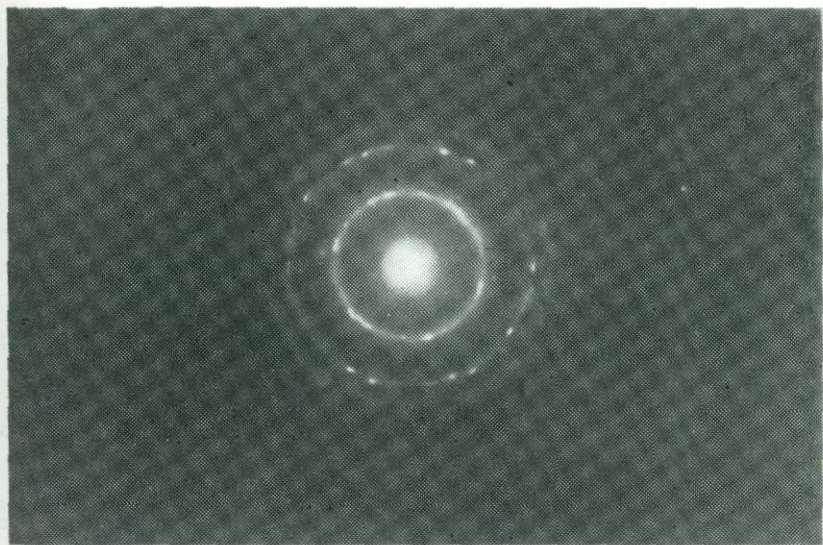


Рис. 89а. Микродифракционная картина, близкая к  $UO_2$  (почка в малаконе)

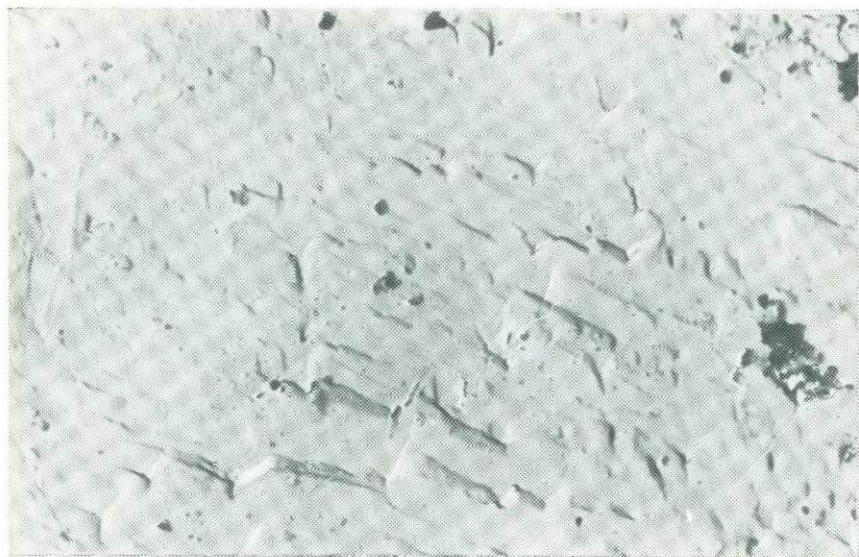


Рис. 90. Ступени роста на границах кристалла пирохлора из карбонатитов Восточного Саяна. Обр. 86-24 В. С. Гайдуковой. Ув. 5000



Рис. 91. Сильно корродированная грань кристалла пирохлора из карбонатитов Восточного Саяна. Обр. 4814 В. С. Гайдуковой. Ув. 3000

вании минеральных фаз на микроуровне — их морфология соответствует наименьшей поверхностной энергии (глобулы, почки и т. д.); 3) широко распространены микрофазы минералов в виде тончайших пленок, состоящих из чрезвычайно дисперсных частиц; 4) четко прослеживается ориентирующее влияние матрицы, возможно, поэтому так часто микровключения минералов имеют закономерное расположение по отношению к минералу-хозяину.

Электронно-микроскопические исследования показали, что практически во всех минералах присутствуют в том или ином количестве микровключения минеральных фаз. Непрерывно возрастает поток работ о находках мельчайших включений в минералах, ранее казавшихся гомогенными. Все это существенно изменяет наше представление о природе минеральных видов и об изоморфизме в них. Многие примеси, считавшиеся изоморфными, оказались механическими, т. е. присутствуют в минералах в виде различных микрофаз.

Фазовая микронеоднородность может различаться по времени образования относительно минерала-хозяина, т. е. микровключения могут быть прото-, син- и эпигенетическими [29].

#### ТИПЫ ФАЗОВОЙ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ МИНЕРАЛОВ

Протогенетическая, или унаследованная, фазовая микронеоднородность обычно представлена реликтами захваченных твердых фаз при образовании минерала-хозяина. В калиевых полевых шпатах из различных метасоматических пород наблюдались микровключения первичной слюды. Зерна ее не имеют четких контуров, иногда границы изъедены, расположение зерен нередко кучное (рис. 92). Подобные микровключения могут представлять собой реликты более ранних минералов, которые были метасоматически переработаны.

При изучении криолитов из различных месторождений СССР и Гренландии обнаружено присутствие в них реликтов более раннего, очевидно захваченного при кристаллизации криолита (рис. 93). Обычно зерна реликтового криолита мелкие, образуют скопления; форма частиц неправильная, угловатая или округлая. Иногда подобные реликтовые зерна уже сильно переработаны и сохраняются только как бы теньевые кристаллы. В цирконах из поздних кальцитовых карбонатитов Восточного Саяна в электронном микроскопе отмечались реликтовые циркониевые минералы из более ранних карбонатитов — циркелит и кальциртит (см. рис. 152, 153).

Сингенетические микровключения наблюдаются в минералах очень широко. К ним относятся: захват микровключений при кристаллизации (зональность, секториальность и др.); синтаксические закономерные сростки, образующиеся при одновременной кристаллизации двух и более минеральных фаз; газожидкие включения в минералах и некоторые другие.

Большое количество газожидких включений было встречено в некоторых касситеритах. При раскалывании образца для получения свежего скола полости с газожидкими включениями вскрыва-

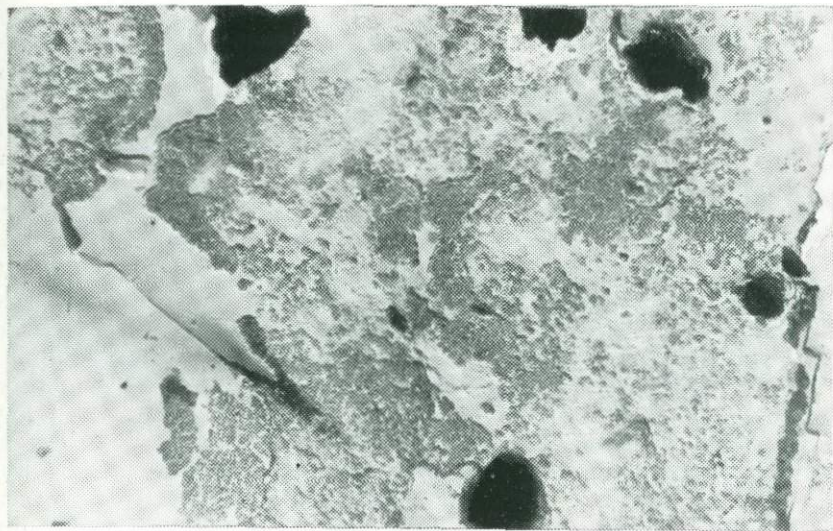


Рис. 92. Слоистые силикаты в ортоклазе из гранодиоритов. Крупные выделения — первичная слюда, мелкие зерна — вторичные слоистые силикаты. Обр. 389а-1 Э. Г. Карасвой. Ув. 30 000

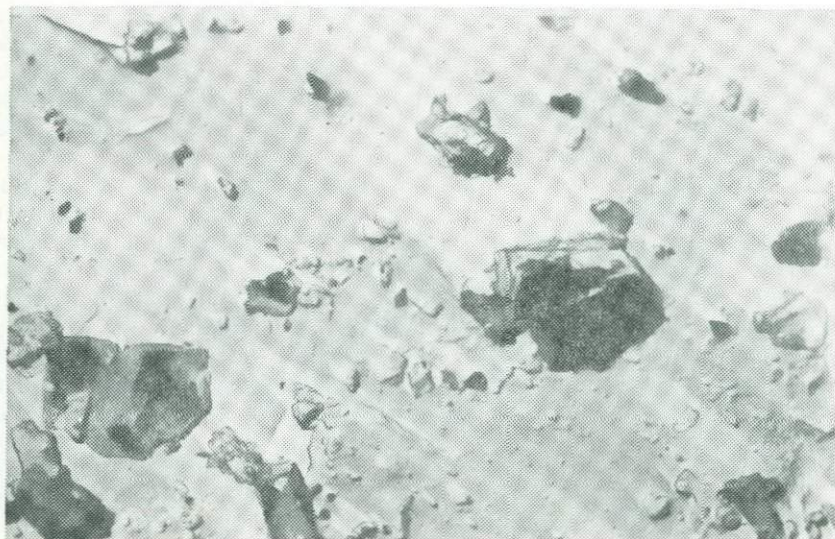


Рис. 93. Криолит, включающий реликты более раннего криолита, из метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 24/79 С. В. Рябенко. Ув. 3000

лись, содержимое выплескивалось и вокруг полости кристаллизовались различные минеральные фазы (обычно силвин). Часто реплика на месте полости рвется, в редких случаях просматривается строение самой полости с находящимися на ее дне твердыми фазами (рис. 94). При изучении реплик с пирохлоров в редких случаях также отмечались полости газожидких включений. Реплики с пирохлоров не рвались и хорошо передавали своеобразную форму полости с микровключениями недиагностированного минерала гексагональной формы (рис. 95).

Исследованию газожидких включений в минералах с помощью электронной микроскопии посвящен ряд работ Р. В. Боярской [7], В. С. Сонюшкина [35] и других, в которых показано, что наиболее плодотворно проводить изучение подобных включений при сочетании просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

Образование минералов при совместной кристаллизации из расплава, раствора или при метасоматозе приводит к сросткам двух и более тесно ассоциирующих минералов. Часто наблюдаются сростания рудных минералов с минералами, сопровождающими рудный процесс. Так, при альбитизации рибекитовых метасоматитов редкометального месторождения Восточной Сибири происходит отложение сплошных массивных образований пирохлора. В электронном микроскопе наблюдается постоянный парагенезис пирохлора с альбитом (рис. 96).

Образование малакона одного из редкометальных месторождений Тувы связано с процессом альбитизации. Встречается малакон во всех разновидностях альбититов, особенно он характерен для альбит-малакон-рибекитовых жил, где содержание его достигает 70%. Здесь малакон отлагается позже рибекита, который разъедается малаконом, сохраняясь в виде реликтов. При изучении малакона в электронном микроскопе нередко наблюдались подобные реликты рибекита (рис. 97), причем большая часть зерен рибекита замещена хлоритом.

С ростом кристаллов различных минералов нередко происходит захват мельчайших примесей-микрофаз, при этом наблюдается зональное их распределение. Например, при образовании кристалла касситерита из грейzenов происходит неравномерный захват разными зонами мельчайших зернышек тапнолита, что выразительно подчеркивает зональное строение кристалла (рис. 98).

В касситеритах из редкометальных гранитов с помощью электронной микроскопии были обнаружены микровключения оловосодержащего галлуазита (рис. 99, 100) [28]. На репликах выявлены многочисленные сноповидные агрегаты, сростки тонкоигльчатого минерала, пронизывающего касситерит в различных направлениях. На многих снимках отчетливо видно радиальное расположение этих сростков, отходящих от нечетко оформленных пятен — скоплений тонкодисперсных почти аморфных зерен. В поперечном сечении тонкоигльчатые кристаллы имеют отчетливо выраженное кольцевое, трубчатое строение. Видно, что они пронизывают касситерит, т. е. образуются с ним почти одновременно. Микроди-

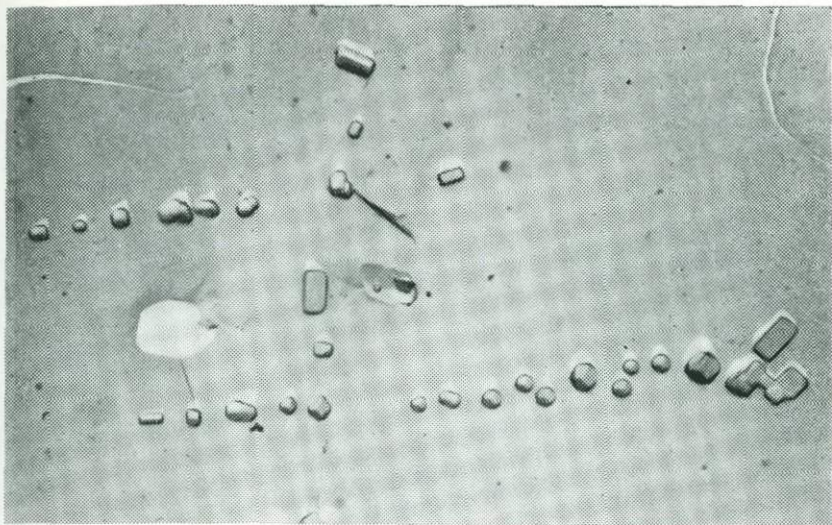


Рис. 94. Кубические кристаллики сивьина в касситерите, образовавшиеся из содержимого газожидких включений, вскрытых при раскалывании образца. Грейзены Алжира. Обр. В-451 Л. Б. Ворониной. Ув. 3000

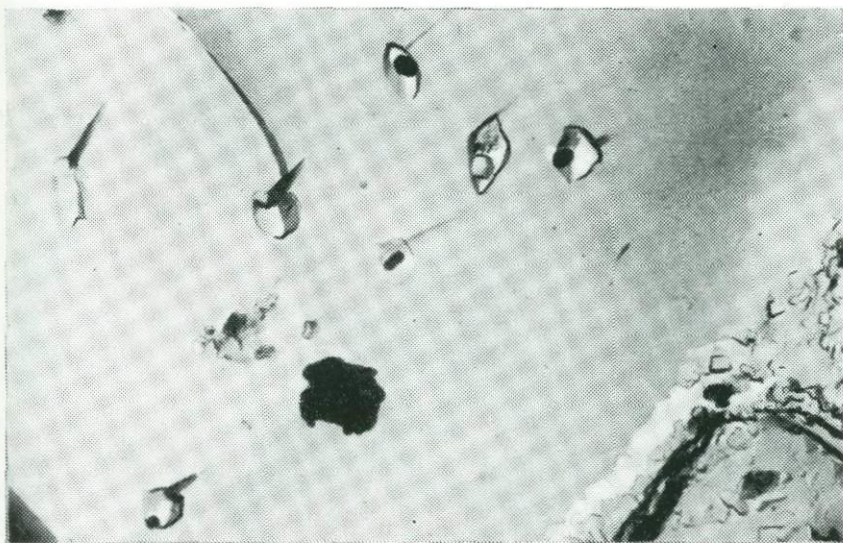


Рис. 95. Удлиненные полости газожидких включений в пирохлоре. На дне вакуолей видны микровключения гексагонального минерала (?). Метасоматиты Восточной Сибири. Обр. К-1 Т. Н. Шуриги. Ув. 18 000



Рис. 96. Срастания альбита и пирохлора в полевошпатовых метасоматитах Восточной Сибири. Обр. 69 Т. Н. Шуриги. Ув. 10 000

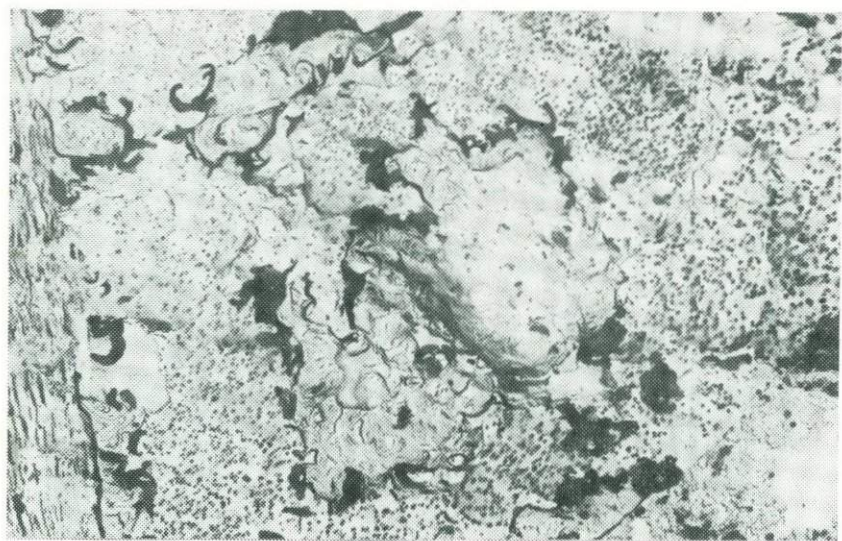


Рис. 97. Срастание рибекита (замещен хлоритом) с малаконом; видны мельчайшие зерна торита. Альбититы Восточной Тувы. Обр. Н. В. Скоробогатовой. Ув. 10 000

фракционная картина с извлеченной на реплику частицы игольчатого минерала показывает межплоскостные расстояния, характерные для галлуазита ( $d \cdot 10^{-1}$  нм):  $d_1=9,82$ ;  $d_2=7,19$ ;  $d_3=4,50$ ;  $d_4=2,58$ ;  $d_5=2,25$ ;  $d_6=1,73$ ;  $d_7=1,53$ ;  $d_8=1,27$ . На приборе ЭММА-2 было определено присутствие в минерале значительных количеств Al, Si, Fe, т. е. его можно отнести к ферригаллуазиту. Кроме того, в скоплениях тонкодисперсных частиц и вырастающих из них тру-

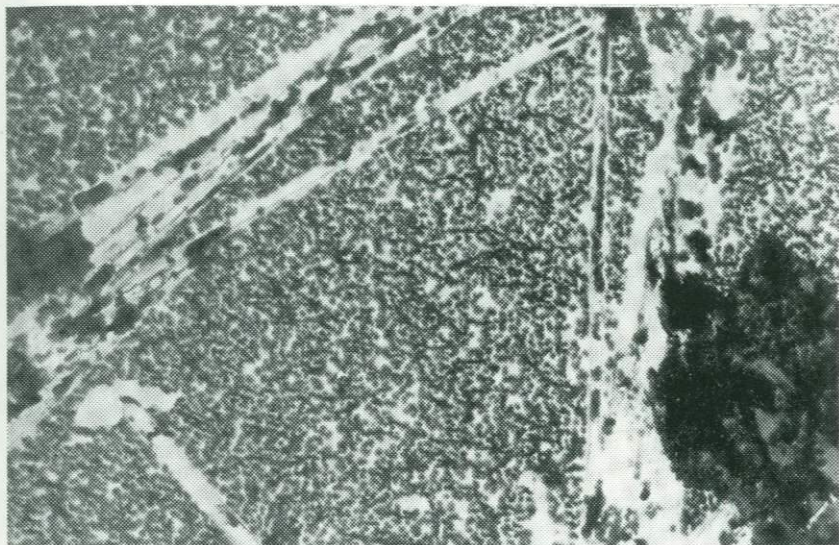


Рис. 98. Зональное распределение зерен тапзолита в касситерите из грейзенов Алжира. Обр. 2 Л. Б. Ворониной. Ув. 15 000

бочек содержится около 2—4 % Sn. Таким образом, минерал является оловосодержащим галлуазитом.

Эпигенетические микровключения наиболее широко распространены в минералах. Они отлагаются из поздних растворов в межзерновых пространствах, вдоль трещин спайности, в микротрещинках и т. д. Толщина подобных микровключений обычно не превышает  $100\text{--}200 \cdot 10^{-1}$  нм. В калиевых полевых шпатах нередко наблюдались мельчайшие выделения слоистого алюмосиликата (слюда, гидрослюда). Они могут развиваться по межблочным пространствам (см. рис. 161), вдоль спайности (рис. 101), по трещинкам, занимая иногда значительные участки в минерале (см. рис. 92).

Минералы, имеющие четкое блочное строение, содержат микровключения минеральных фаз, располагающиеся именно между блоками. Например, при изучении криолитов, которые в подавляющем большинстве не содержали микровключений, из полевошпатовых метасоматитов Тувы наблюдались микровключения пирохлора, ок-

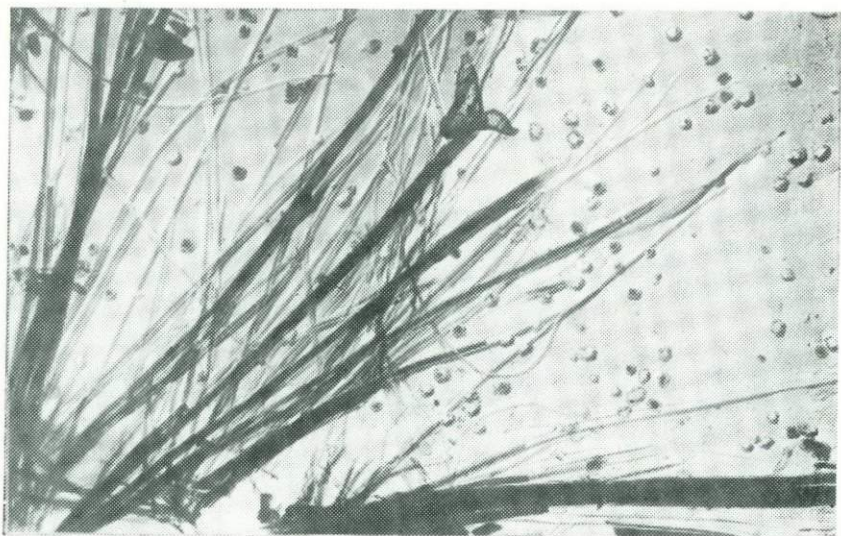


Рис. 99. Оловосодержащий галлаузит в касситерите из редкометальных гранитов Египта. Изометричные выделения — поперечный срез трубочек галлаузита. Обр. 3л Л. Б. Ворониной. Ув. 10 000

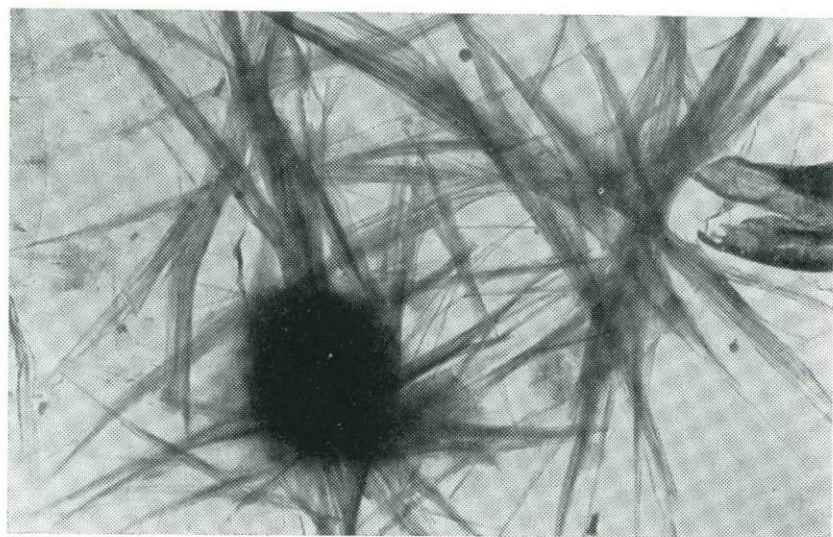


Рис. 100. Оловосодержащий галлаузит в касситерите из редкометальных гранитов Египта. Обр. 3277 Л. Б. Ворониной. Ув. 30 000

ружающие крупные, сильно выщелоченные растворами блоки (рис. 102). В другом образце криолита в межблочных пространствах выявлены цепочки хорошо образованных кристалликов циркона (?), единичная микродифракционная картина не позволила точно диагностировать кристаллики (рис. 103). В томсенолите из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири наблюдались зер-



Рис. 101. Развитие слоистого силиката по трещинам спайности ортоклаза из вкрапленников гранодиорита Якутии. Обр. 471а З. Г. Караевой. Ув. 54 000

на криолита разной величины от 1 до 3 мкм, которые находятся в межблочных участках, нередко замещая сами блоки томсенолита (рис. 104, 104а).

Интересные данные получены при изучении малакона из измененных субщелочных пород одного из месторождений Киргизии. В малаконе наблюдались микровключения ториевых минералов — торита и торинита. В данном случае речь идет о минерале метамиктном, постоянно содержащем торий в количестве от десятых долей процента до первых единиц. Появление микровключений ториевых микрофаз, возможно, связано с метамиктными преобразованиями малакона. На рис. 88 наблюдаются крупные кристаллы кубооктаэдров, выявляющих микродифракционную картину, близкую к ториниту, и мелкие зернышки торита (диагностика проведена микродифракционно и на приборе ЭММА).

В том же образце малакона обнаружены микровключения редкоземельного фторкарбоната (по данным микродифракции). Дело в том, что итросинхизит является одним из главных рудных минералов на месторождении, где он пропитывает многие породы, при-

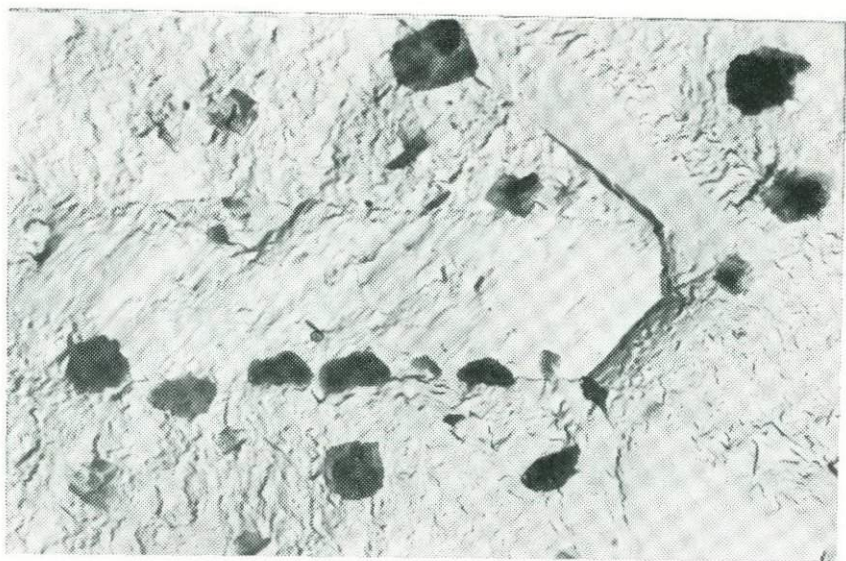


Рис. 102. Кристаллики пирохлора, приуроченные к межблочным пространствам криолита из полевошпатовых метасоматитов Восточной Тувы. Обр. Т. Н. Шуриги. Ув. 10 000

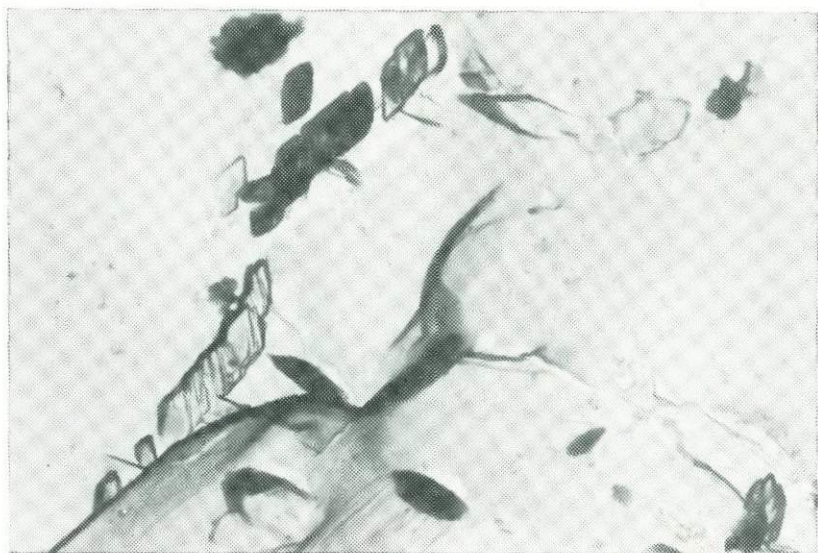


Рис. 103. Приуроченность кристаллов циркона (?) к межблочным границам криолита из метасоматитов Восточной Тувы. Обр. 2/79 Т. Н. Шуриги. Ув. 10 000

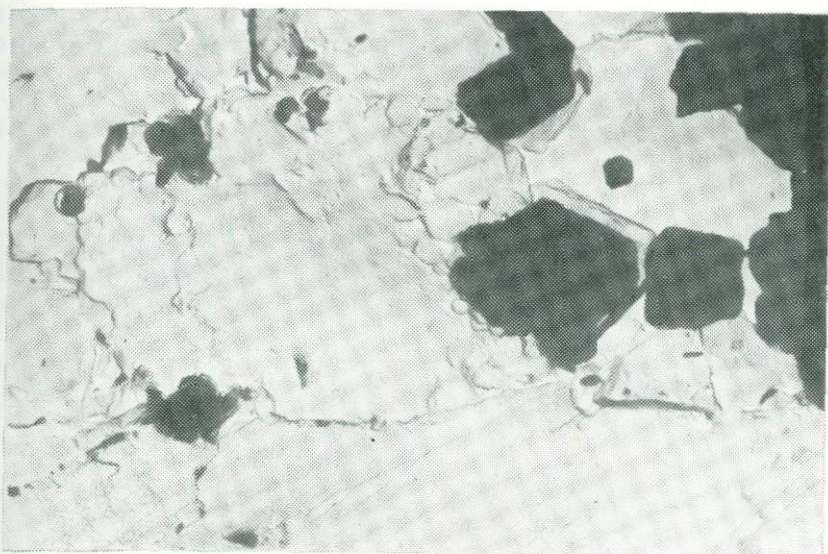


Рис. 104. Кристаллы криолита, развивающиеся в межблочных пространствах томсенолита из метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 100/79 С. В. Рябенко. Ув. 5000

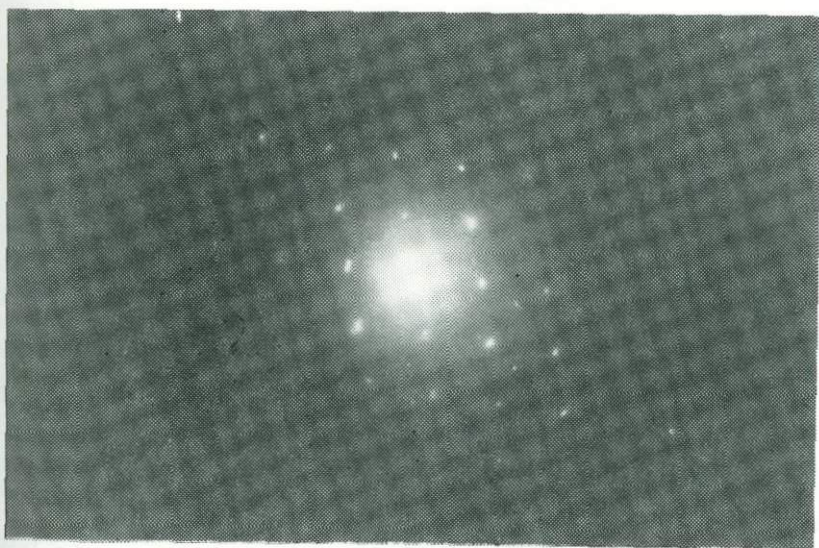


Рис. 104а. Микродифракционная картина от кристаллов криолита

давая им бурую, часто пятнистую окраску. На рис. 105 виден механизм такой пропитки: скопления мелких зернышек итросинхизита образуют как бы «залитые», наблюдаются также участки свободные от такой пропитки, с чем, очевидно, и связана неравномерность окраски образцов. Мелкие зерна, сегрегируясь, образуют более крупные хорошо ограненные кристаллы, типичные для фтор-

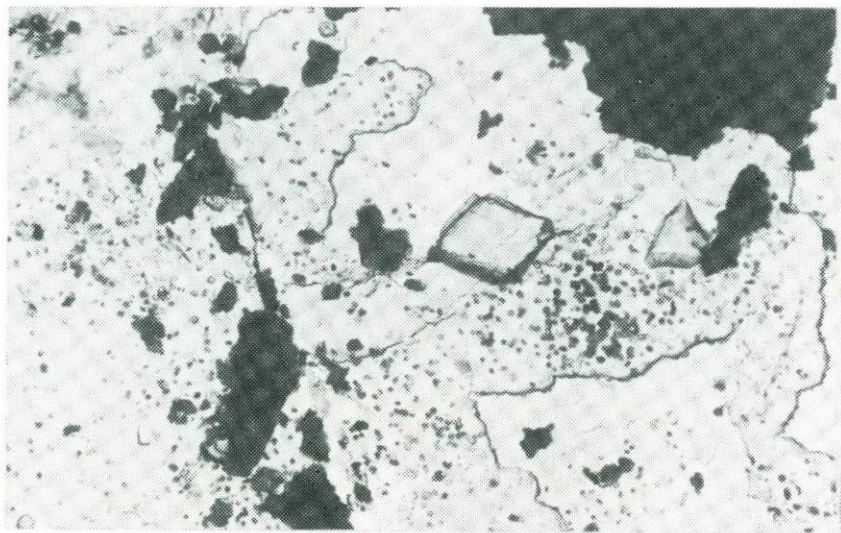


Рис. 105. Микровключения итросинхизита (мелкие зерна и ромбовидные кристаллы) в малаконе из вторичных кварцитов Киргизии. Обр. И. Т. Александровой. Ув. 5000

карбонатов. Но основная масса итросинхизита настолько мелких размеров (сотые—десятые доли микрометра), что совершенно очевидно невозможность извлечения его из руды обычной механической переработкой.

### ЗАКОНОМЕРНЫЕ СРАСТАНИЯ МИНЕРАЛОВ

Помимо неориентированных включений, которые были описаны выше, во многих случаях в минералах содержатся закономерно ориентированные вроски других минералов. В. А. Франк-Каменецкий [37] описывает типы закономерно ориентированных срастаний минералов, относя их все к эпитаксическим. Среди них по условиям образования он выделяет следующие случаи:

- 1) образование вроски в результате последовательного нарастания на кристаллическую подложку; 2) прилипание готовых зародышей (кристаллитов) к кристаллическому субстрату и их поворот в закономерные ориентировки под воздействием активной подложки; 3) одновременный рост двух или нескольких кристаллов

в виде закономерного сростка; 4) образование эпитаксических включений в результате распада твердых растворов и выделения самостоятельных фаз в эпитаксической ориентировке, что связано с изменением термодинамических условий; 5) образование включений в виде ориентированных параморфоз и замещений под воздействием внешней среды (вынос или привнос каких-либо компонентов и т. д.). Закономерные замещения в соответствии с этим делятся на три группы: без изменения состава, с привносом вещества, с выносом вещества.

Нетрудно заметить, что первые два случая большинство минералогов считают собственно эпитаксией, т. е. закономерным нарастанием минеральных включений на готсвую подложку; третий случай относится к синтаксическим сростаниям минералов; четвертый представляет собой различные структуры распада твердых растворов. Наконец, пятый случай — различные поздние преобразования минералов — параморфоз или псевдоморфоз, когда вторичное образование развивается закономерно, ориентированно в первичном минерале. В настоящее время все разобранные случаи выделены в самостоятельные разделы учения об онтогении минералов [15].

Принадлежность сростков к определенному типу закономерности взаимоотношений минералов может быть выявлена в результате их тщательного исследования. Ведь возможно закономерное сростание минералов, не обусловленное структурным подобием. В. А. Франк-Каменецкий [37] считает, что причинами этого являются: 1) геометрический отбор; 2) механическое воздействие (движущаяся среда, одностороннее давление и др.); 3) заполнение нарушений в кристалле, возникшем под влиянием изменения термодинамических условий; 4) нарастание на пассивной подложке; 5) электролитическая кристаллизация.

Конечно, важно изучение и такого рода микровключений, но правильное распознавание природы закономерных сростков помогает выяснить происхождение минерала. Для установления типа сростаний необходимо накопить повторяемые картины их распространения. В ряде случаев может оказаться, что сростание носит псевдозаконномерный характер (как, например, тапиолит в касситерите) и данный закон сростания в других случаях не повторяется. Надежным доказательством являются только исследования, проведенные на статистическом уровне.

Перечисленные типы закономерных сростаний минералов (синтаксия и эпитаксия минералов, распад твердых растворов) четко наблюдаются в электронном микроскопе, причем данный метод является самым надежным для определения гомогенности или гетерогенности многих природных изоморфных смесей.

### **Синтаксия минералов (сингенетические сростания минералов)**

Закономерные сростки минералов, образование которых происходило одновременно, называются синтаксическими [40]. Предпо-

сылкой для их возникновения является кристаллографическое сходство плоскостей срастания двух индивидов. Результатом формирования синтаксических срастаний минералов может быть образование своеобразных поликристаллов. Таковы, например, параллельные срастания редкоземельных фторкарбонатов — бастнезита и паризита, наблюдающиеся в поздних анкеритовых карбонатитах редкометального месторождения Восточного Саяна.

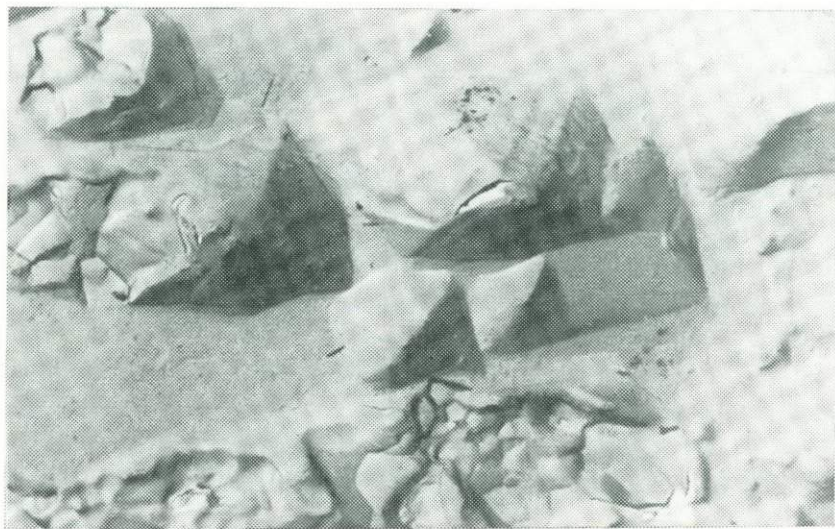


Рис. 106. Синтаксические срастания касситерита и герцинита. Из месторождения Чу-котки. Обр. И-6 Л. Б. Ворониной. Ув. 3000

Нередки синтаксические микровключения в минерале-хозяине, которые могут быть обнаружены в шлифах или только с помощью электронной микроскопии. Так, в касситеритах из кварцево-жильного месторождения Иультин были обнаружены в большом количестве микровключения лишь одной кубической фазы [25]. Количество ее в отдельных участках образца очень велико, около 20—30 % всей площади. Кубический минерал наблюдается внутри головок кристаллов касситерита при их раскалывании, причем кристаллы касситерита представлены скелетными формами, внутри все заполнено кубическими кристалликами (рис. 106). В результате образуются сростки одновременно выделяющихся минералов. Размер зерен минерала, который по данным микродифракции отнесен к герциниту ( $d \cdot 10^{-1}$  нм):  $d_1=2,95$ ;  $d_2=2,43$ ;  $d_3=2,06$ ;  $d_4=1,67$ ;  $d_5=1,46$ ;  $d_6=1,24$ , редко достигает 1 мкм, обычно же это доли микрометра. Изучение минерала на приборе ЭММА-2 показало, что в нем присутствуют только два элемента — железо и алюминий, т. е. принадлежность этой фазы к герциниту очевидна. Иногда образование герцинита происходит тогда, когда кристал-

лизация касситерита уже закончилась. В этом случае кристаллики герцинита располагаются в межзерновых пространствах касситерита (рис. 107, 107а).

### Распад твердых растворов в минералах

Одна из наиболее эффективных областей использования электронной микроскопии — изучение природных твердых растворов и их распада. До применения электронно-микроскопических методов исследования в минералогии многие твердые растворы, т. е. минералы с широкими изоморфными замещениями, считались гомогенными, а смесимость компонентов в них неограниченной. Вместе с тем всестороннее исследование твердых растворов с помощью электронного микроскопа позволяет выяснить степень упорядоченности составляющих их компонентов, пределов смесимости при различных физико-химических условиях, а также особенности соответствующих структур распада — все это имеет большое значение для различных областей науки и практики. Появилась реальная возможность уверенно определять гетерогенность тех систем, которые еще недавно считались гомогенными, а это вносит значительные коррективы в наши представления о пределах изоморфизма и непрерывных изоморфных рядов.

Структуры распада твердых растворов в различных минералах изучаются во всем мире весьма интенсивно, количество публикаций по этому вопросу огромно. Большой раздел посвящен этому вопросу в монографии под редакцией Г.-Р. Вэнка [41], недавно переведенной на русский язык. В работе приведены данные по распаду твердых растворов в пироксенах, амфиболах, калиевых полевых шпатах, плагиоклазах и других системах, описаны спиновидный распад и распад по механизму зарождения и роста. Подобные работы проведены на утоненных пластинках минералов, что позволило добиться высокого разрешения при изучении препаратов в электронном микроскопе.

Изучение структур распада методом реплик не позволяет, конечно, получить препараты столь же высокого разрешения, но позволяет достаточно быстро просмотреть большое количество образцов. Именно это преимущество надо использовать при работе с репликами. При изучении извлеченного на реплику вещества иногда достигается очень высокая степень разрешения, прекрасное качество микроснимков (например, микрофотографии магнетитов). В данной работе приведены примеры структур распада хорошо изученных изоморфных серий, таких как калиевые полевые шпаты, магнетиты и некоторые менее изученные в этом плане минералы: кальциты, гранаты, цирконы.

При изучении ортоклаза из гранодиоритов различных регионов Советского Союза отмечалось широкое развитие структур распада (пертиты). Морфология продуктов распада наблюдалась самая различная: каплеобразные выделения (см. рис. 1), ламели (см. рис. 2), пластинчатые образования (рис. 108, 109). Как уже отме-

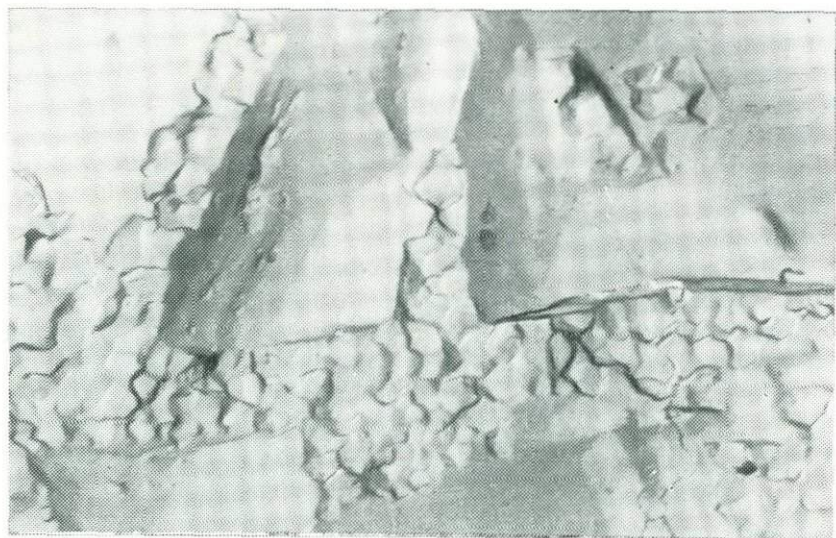


Рис. 107. Микровключения герцинита в межзерновых пространствах касситерита из месторождения Иультин. Обр. И-6 Л. Б. Воронин. Ув. 3000

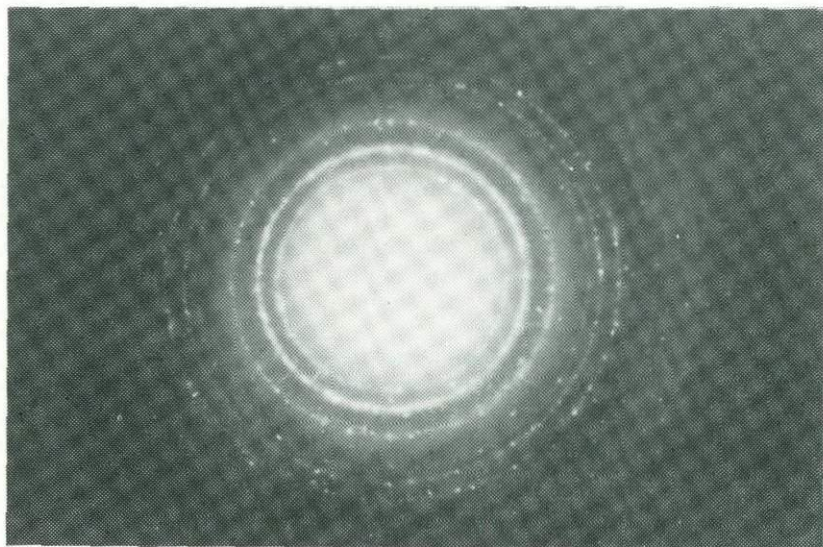


Рис. 107а. Микродифракционная картина герцинита в касситерите

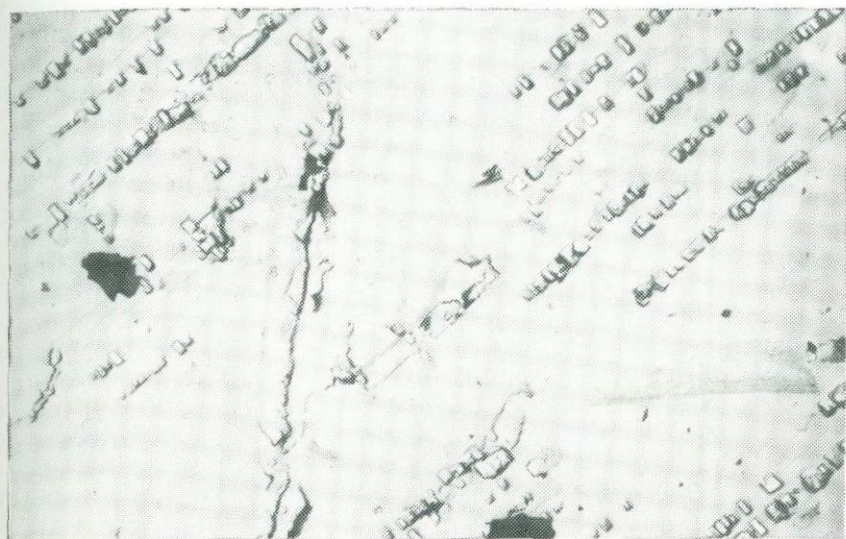


Рис. 108. Структуры распада твердого раствора (пертиты) в ортоклазе вкрапленника гранодиоритов Северо-Востока СССР. Обр. 389 З. Г. Караевой. Ув. 7500

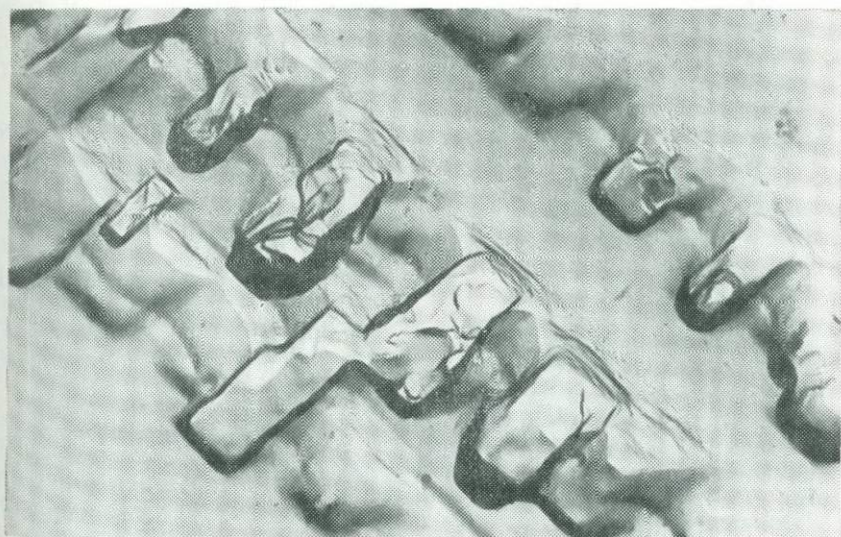


Рис. 109. Деталь снимка 89. Ув. 74 000

чалось выше, каплеобразные выделения — глобулы можно рассматривать как начальную стадию распада, расслоения состава на натриевую и калиевую составляющие. Глобулы, сливаясь, образуют пластинчатые ламели. На репликах можно изучать все морфологическое разнообразие выделений пертитов, особенно эффектных при больших увеличениях (см. рис. 109).

В электронном микроскопе изучались кальциты из пород апатит-магнетитового месторождения Ковдорского массива с содержанием  $MgO=1,38-1,60\%$ . В некоторых кальцитах, сингенетичных с изученными, в шлифах наблюдался распад на кальцит и доломит (С. В. Соколов, устное сообщение). Данные образцы, изученные всеми традиционными методами, казались гомогенными. Изучение в электронном микроскопе показало гетерогенное строение и этих кальцитов, в них выявлены типичные структуры распада (рис. 110—111), сложенные кальцитом (матрица) и доломитом (пластинчатые выделения). Размер пластинок доломита в основном 1—2 мкм, но отмечаются кристаллики и значительно более мелкие (доли микрометра). Пластины доломита, сливаясь, образуют участки до 10 мкм. Наличие распада доломита в кальците свидетельствует о вхождении значительных количеств магнезиального компонента в структуру кальцита и, как следствие этого, о достаточно высоких температурах образования данных карбонатов.

При изучении оловосодержащих гранатов андрадит-гроссулярового ряда из скарнов Карелии были впервые обнаружены решетчатые структуры распада твердого раствора в гранатах. В минералах группы гранатов очень широко наблюдаются твердые растворы разного состава, которые детально изучаются уже многие годы: исследовались они и в электронном микроскопе.

Впервые негомогенность гранатов была обнаружена Г. Криси [42] в минерале из микрогаббро. Исследованный им гранат имел сложный состав: альмандин<sub>0,49</sub> — пироп<sub>0,21</sub> — спессартин<sub>0,01</sub> — гроссуляр<sub>0,29</sub>. Просвечивающая электронная микроскопия ионно-утоненных образцов показала, что гранат состоит из многочисленных полиэдрических частиц в минеральной матрице. На приборе ЭММА-4 было установлено, что матрица несколько богаче кальцием, чем отдельные частицы. С помощью микродифракции установлено, что случайно ориентированные частицы являются результатом распада более богатой кальцием матрицы.

Мы исследовали оловосодержащий гранат, в котором были выявлены характерные решетчатые структуры распада (рис. 112). В участках со структурой распада наблюдаются микровключения редкого силиката олова — экерита  $Ca_2SnAl_2Si_6O_{16} \cdot (OH)_6$  (см. рис. 166, 167). Эти данные позволяют сделать вывод, что первоначально олово входило в структуру граната изоморфно. Затем под действием изменившихся физико-химических условий произошел распад твердого раствора граната с выделением оловоносной фазы — экерита, т. е. обособление в самостоятельную фазу элемента, не-

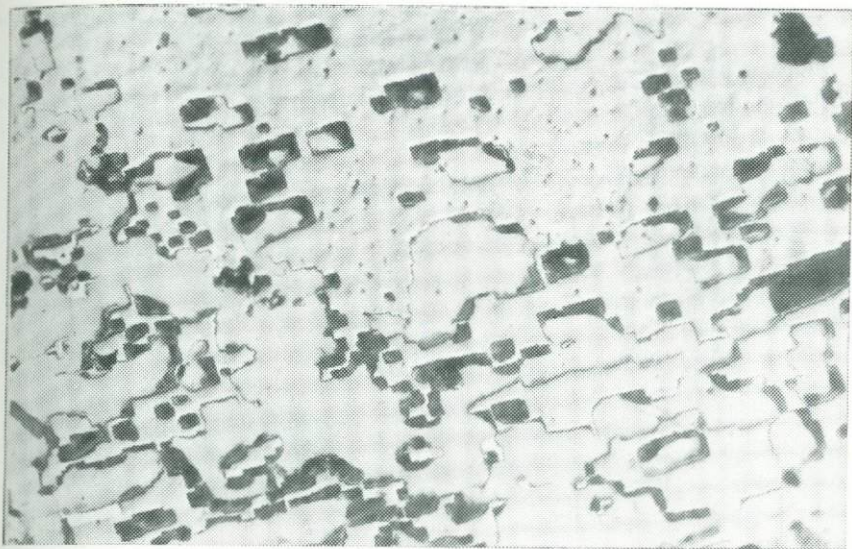


Рис. 110. Структуры распада твердого раствора (кальцит+доломит) в кальците из кальцит-форстерит-магнетитовых пород месторождения Кольского полуострова. Обр. 649 С. В. Соколова. Ув. 5000

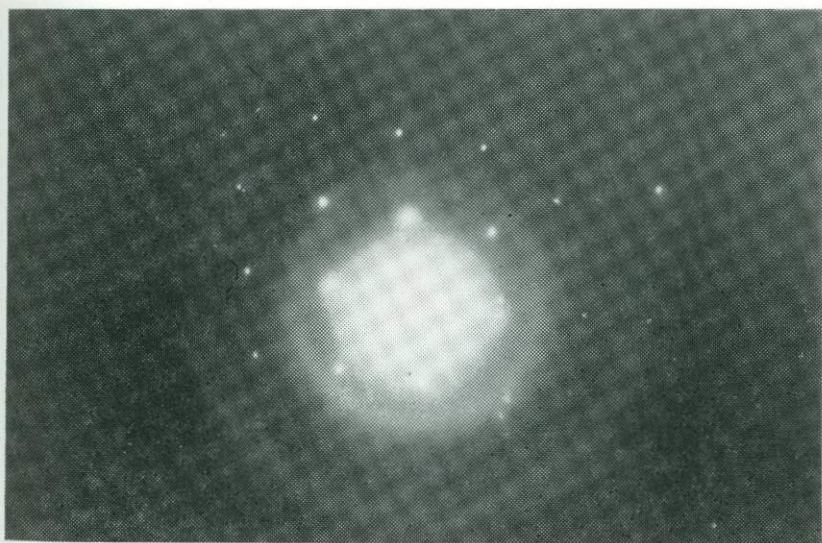


Рис. 110а. Микродифракционная картина доломита (распад в кальците)

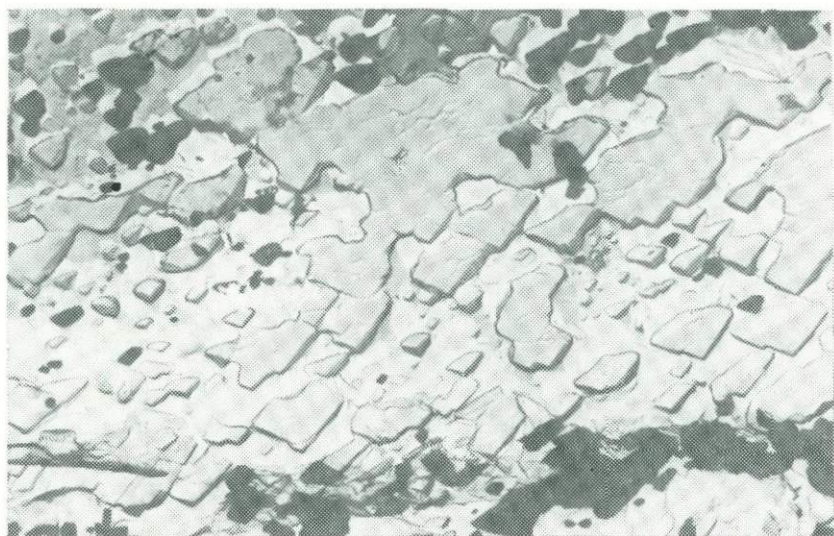


Рис. 111. Распад кальцита на кальцит и доломит. Флогопит-кальцитовый карбонатит Ковдорского массива. Обр. 75/37 С. В. Соколова. Ув. 3000



Рис. 111а. Микродифракционная картина кальцита

свойственного кристаллической структуре граната, который и сбрасывает его в ходе перекристаллизации.

В электронном микроскопе исследовались малаконы из субщелочных пород Киргизии и альбититов Тувы, а также из карбонатитов Восточного Саяна. Химическим анализом обнаружено в них заметное количество  $\text{ThO}_2$  (см. табл. 9). На репликах этих мине-

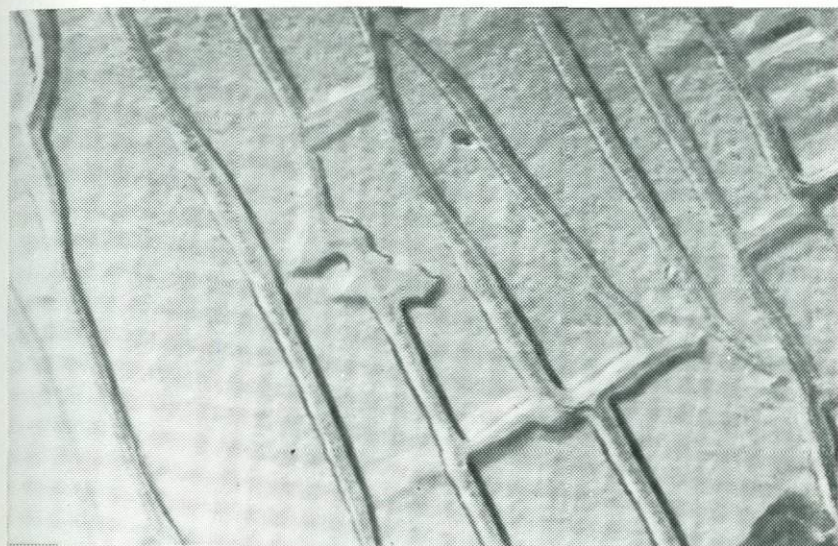


Рис. 112. Структура распада твердого раствора в оловосодержащем гранате из скарнов Кольского полуострова. Обр. 0439 И. М. Григорьева. Ув. 40 000

ралов были выявлены включения мельчайших зернышек торита (см. рис. 88, 97, 113—98). В цирконе из карбонатитов Восточной Сибири, где количество Th не превышает 0,01 %, микровключения торита наблюдались очень редко, в единичных участках. Торит в них представлен удлинненными пластинчатыми выделениями, расположенными закономерно по отношению к матрице циркона (рис. 114, 114a).

В малаконе из субщелочных пород Средней Азии зерна торита обычно располагаются хаотически, иногда в межблочных пространствах, трещинках, но в некоторых участках они образуют закономерное срастание с матрицей малакона (рис. 115, 115a). В малаконе из альбититов Восточной Сибири зерна торита всегда расположены закономерно относительно матрицы минерала-хозяина (рис. 113, 116, 117). Микровключения торита могут иметь изометричную, округлую, чаще овальную, удлинненную (см. рис. 113, 115) или пластинчатую форму (см. рис. 113). Торит может занимать отдельные участки в цирконах и малаконах, нередко его зерна, сливаясь, образуют значительные площади в матрице циркона. Описанные взаимоотношения изоструктурных торита и циркона (ма-

лакона) позволяют сделать некоторые предположения об их образовании.

1. Изучая серию электронно-микроскопических снимков (см. рис. 113—117), можно заметить, что картины весьма напоминают структуры распада твердого раствора. Возможно, первично образовавшийся при достаточно высоких температурах циркон содер-

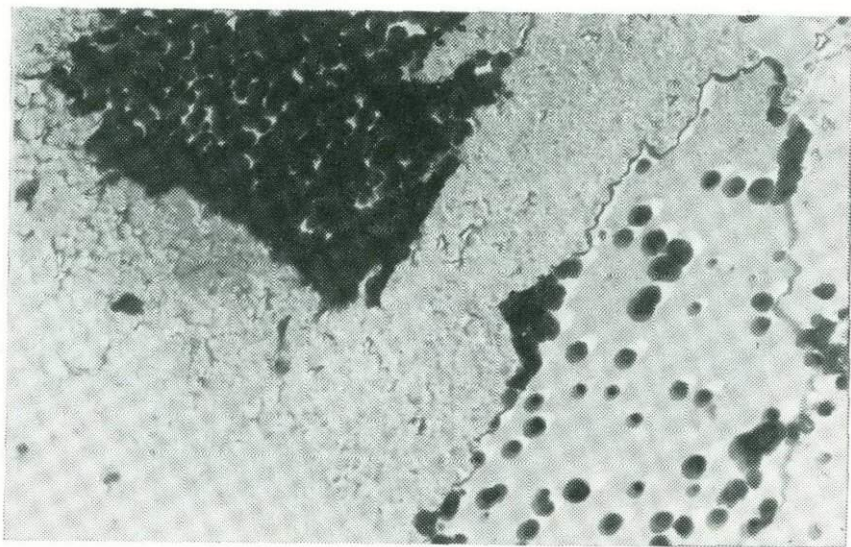


Рис. 113. Продукты распада «твердого раствора» (торит+малакон) в малаконе из альбитов Восточной Сибири. Обр. Н. В. Скоробогатовой. Ув. 13 000

жал торий в виде изоморфной примеси. При понижении температуры произошел распад твердого раствора на фазы  $ZrSiO_4$  и  $ThSiO_4$  с образованием своеобразных структур: каплевидные, иногда удлинённые, овальные или пластинчатые выделения торита располагаются по отношению к матрице циркона ориентированно, что подтверждается также текстурированными микродифракционными картинами. Позднее происходит превращение кристаллического циркона в метамиктный малакон, зернышки торита остаются кристаллическими.

2. Оригинальная гипотеза, высказанная австралийскими учеными Грехэмом и Торнбером [43] в серии статей по метамиктным минералам, дополняет уже указанное объяснение. Они считают, что фазы состава с большими изоморфными примесями имеют упорядоченные структуры лишь при повышенных температурах. При понижении температуры подобные структуры становятся метастабильными. Особенно это касается фаз, в которых находятся катионы с большим различием валентности, включая высокозаряженные. Такие минералы при низких температурах преобразуются в несколько изоструктурных фаз (в данном случае—циркон и торит),



Рис. 114. Ориентированные вроски рорита в цирконе из карбонатов Восточной Сибири.  
Обр. 2153а В. С. Гайдуковой. Ув. 13 000



Рис. 114а. Микродифракционная картина торита (вроски в цирконе)

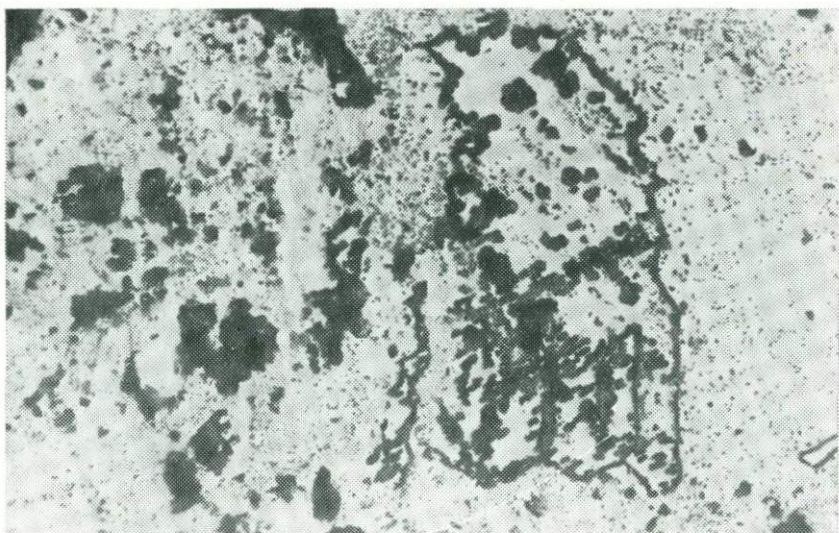


Рис. 115. Закономерное расположение зерен торита в малаконе из субщелочных пород Средней Азии. Обр. И. Т. Александровой. Ув. 5000

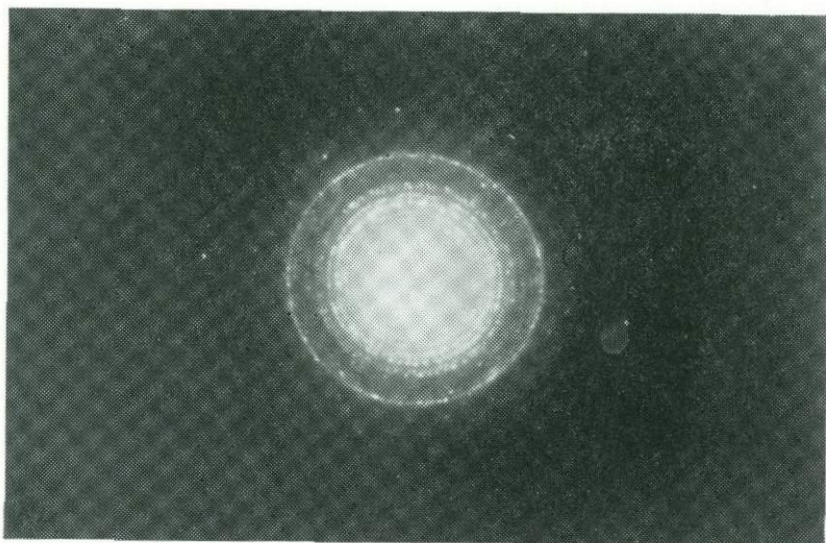


Рис. 115а. Текстурированная микродифракционная картина торита

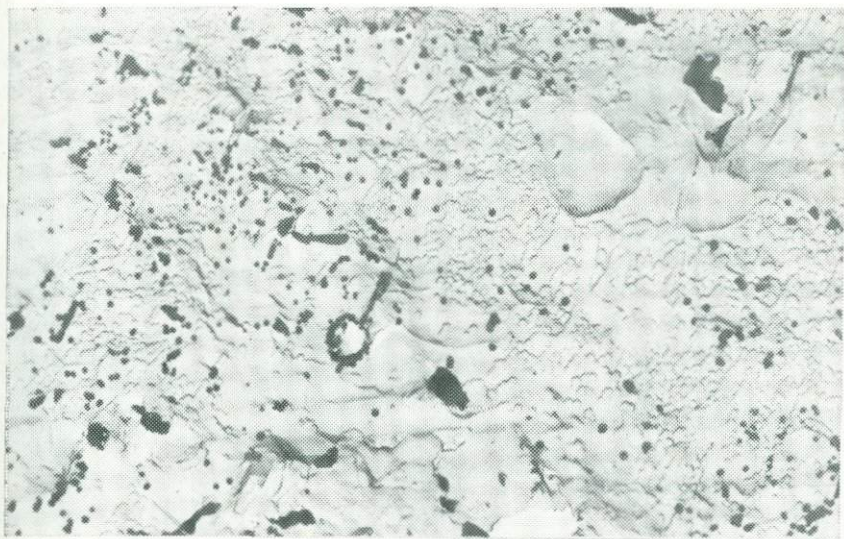


Рис. 116. Ориентированные вроски торита в малаконе из альбититов Восточной Сибири.  
Обр. Н. В. Скоробогатовой. Ув. 5000

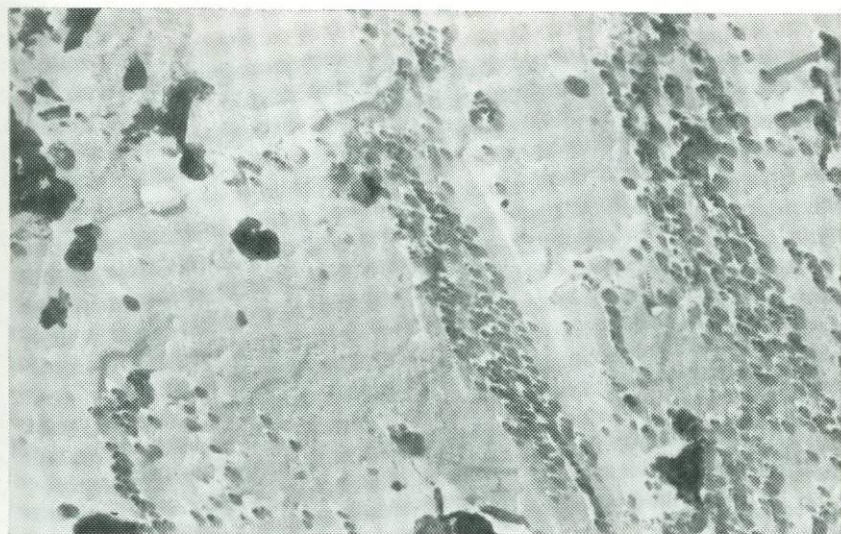


Рис. 117. Закономерное нарастание торита на малакон из альбититов Восточной Сибири.  
Ув. 10 000

которые из-за своего подобия могут прорасти на молекулярном уровне без какого-либо ощутимого эффекта в рентгеновской дифракции и могут быть идентифицированы лишь при селективной электронной дифракции. По мнению этих авторов, проросшие фазы являются скорее правилом, чем исключением. Фазы, на которые распадается первоначально гомогенный минерал, выделяются в виде предельно тонких частичек. Грехэм и Торнбер полагают, что в природном минерале именно стремление к распаду на исключительно тонкие изоструктурные частички разного состава приводит к метамиктному состоянию.

Не прекращается интерес к изучению процессов распада в магнетитах и других шпинелидах. Этому вопросу посвящено большое число опубликованных работ, в том числе и с использованием электронной микроскопии. Это работы Р. В. Боярской [27], Л. В. Чернышевой [38, 39] и др. Исследование магнетитов в электронном микроскопе много лет проводилось и В. С. Гайдуковой. В настоящей работе приведем лишь наиболее интересные сведения, полученные в последнее время.

В электронном микроскопе исследовался титаномагнетит из карбонатных пород Судана, на репликах наблюдались четкие структуры распада, сложенные изометричными выделениями плеонаста и двумя типами пластинок ульвешпинели (по данным микродифракции) — крупными, создающими основную прямоугольную сетку, и мелкими, расположенными под углом к основной сетке (рис. 118, 118a). Мелкие пластины внутри ячеек крупной сетки располагаются с образованием островковой структуры, островки сложены замкнутыми пластинчатыми выделениями ульвешпинели (рис. 119). Таким образом в титаномагнетите наблюдается несколько ступеней распада: 1) выделение шпинели, 2) выделение крупнопластинчатой ульвешпинели (возможно, ее образование одновременное со шпинелью), 3) образование мелких пластинок ульвешпинели. Все это говорит о сложной истории развития пород, включающих минерал.

Очень интересны процессы распада в магнетитах, которые по всем анализам очень чистые образования. Элементы-примеси в них (по химическим и спектральным определениям) присутствуют в сотых—десятых долях процента. Следует отметить, что гетерогенная природа таких магнетитов была открыта именно с помощью электронной микроскопии.

В электронном микроскопе изучался магнетит из гематитовой руды месторождения Казахстана. Был выбран образец, не затронутый процессом гематитизации (при изучении под бинокулярной лупой). Реплики с этого образца также не выявили присутствия гематита, но сам магнетит характеризуется весьма своеобразными особенностями.

В магнетите обнаружено присутствие двух типов микровключений, располагающихся закономерно по направлению (111) магнетита и, очевидно, являющихся продуктами распада твердого раствора. Первый тип микровключений образует решетчатые структу-



Рис. 118. Структуры распада твердого раствора в титаномагнетите из карбонатных пород Судана. Крупные и мелкие пластинки — ульвешпинель, изометричные зерна — шпинель. Обр. Г. П. Шахова. Ув. 3000

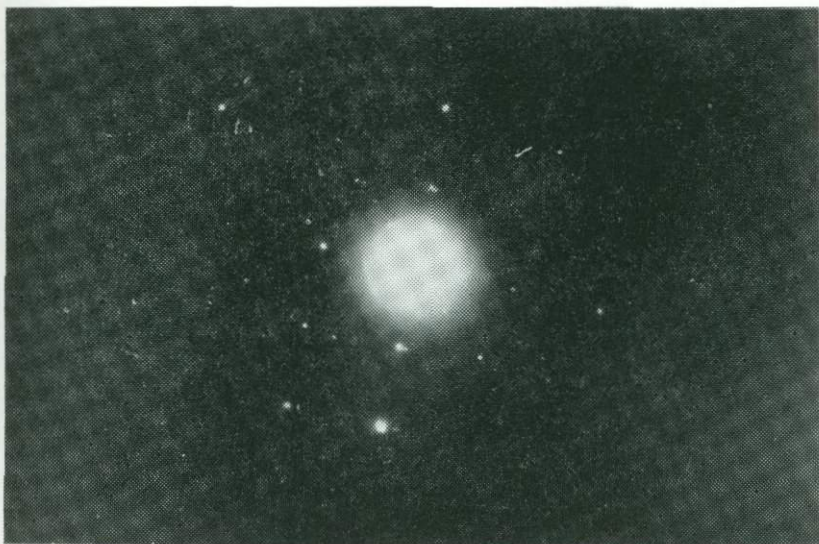


Рис. 118а. Микродифракционная картина ульвешпинели (крупные пластины в магнетите)

ры, обычные для магнетитов (рис. 120, 120а). Отмечаются участки, где процесс распада проявился слабо, наблюдаются лишь редкие пластинки или изометричные округлые зерна, соединяющиеся в удлиненные агрегаты. Матрица магнетита ровная и не несет следов растворения или разрушения. Пластинчатые микровключения, разрастаясь, заполняют в отдельных участках все поле зрения, матрица здесь почти не видна. Микродифракция, полученная с

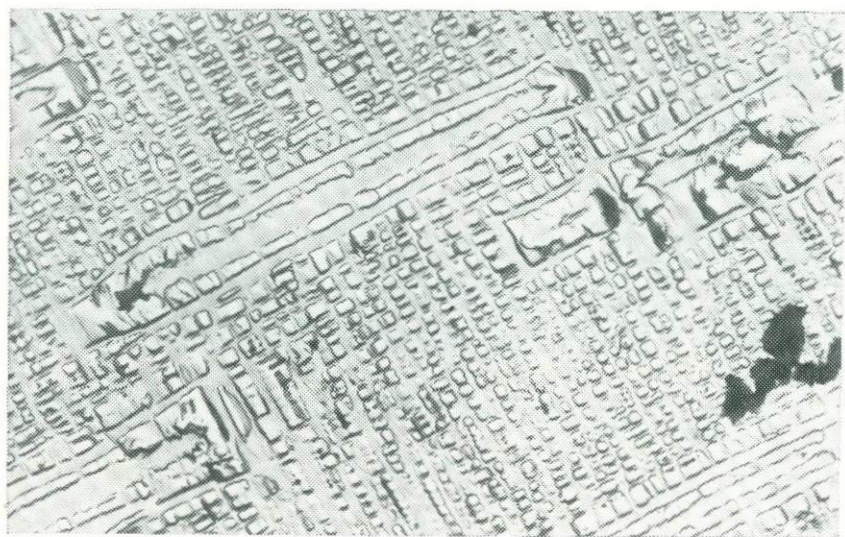


Рис. 119. Структуры распада в титаномагнетите из карбонатных пород Судана: пластинчатые выделения — ульвешпинель, матрица — магнетит. Обр. Г. П. Шахова. Ув. 7500

извлеченных пластинок, дает текстурированную картину. Расчет этой дифрактограммы приводит к межплоскостным расстояниям, близким к магнетиту. Ниже приведены результаты микродифракционных данных продуктов распада в германийсодержащем магнетите ( $d \cdot 10^{-1}$  нм). Судя по спектральному анализу, в магнетите при-

Пластинчатые выделения	4,71	—	2,96	—	2,55	—	—	2,06	—
Звездчатые выделения	4,88	4,25	2,80	2,74	2,58	2,39	2,31	2,11	1,99
Пластинчатые выделения	—	1,69	1,57	1,53	1,48	1,30	1,13	0,87	
Звездчатые выделения	1,92	1,63	1,57	1,51	—	1,32	—	—	

сутствует весьма малое количество элементов-примесей. В данном случае ни микродифракционные, ни спектральные анализы не позволяют определить разницу в составе матрицы и пластинчатых микровключений.

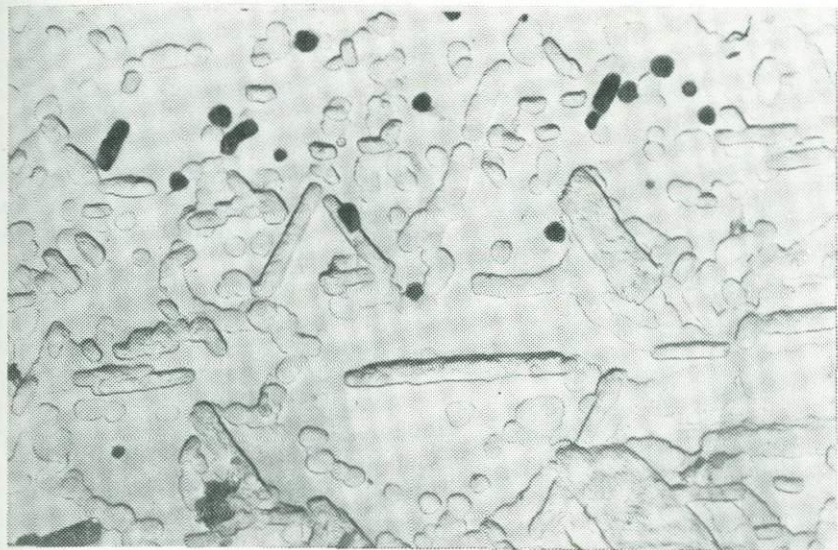


Рис. 120. Структуры распада в Ge-содержащем магнетите из гематитовой руды. Видна гетерогенность пластинчатых выделений. Обр. 1 Г. С. Момджи. Ув. 3000

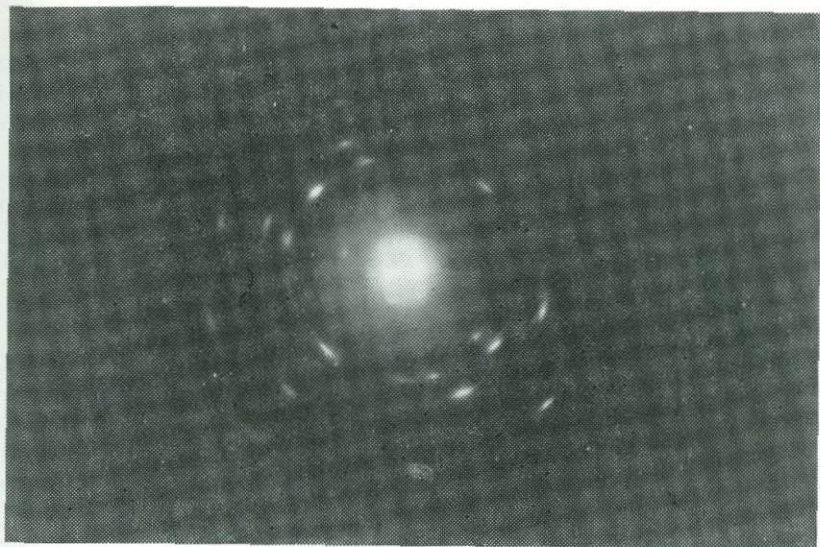


Рис. 120а. Микродифракционная картина от пластинчатых выделений в Ge-содержащем магнетите

Второй тип выделений представлен очень своеобразными агрегатами — звездочками (рис. 121, 121a). При большом увеличении видно, что каждая звездочка состоит из центральной округлой части и шести лучей, состоящих из пучка параллельных иголок (рис. 122). Звездочки так же, как и пластинчатые выделения, закономерно ориентированы по отношению к матрице (111) магнетита. Число звездочек неравномерное — от 1—2 до больших скоплений. Текстурированные микродифракционные картины от скоплений звездочек приводят к межплоскостным расстояниям, также близким к магнетитовым, но несколько отличающимся от данных пластинчатых выделений (см. вывод на с. 116).

В изученном магнетите присутствуют два типа продуктов распада: пластинчатые и звездчатые с ориентировкой по направлениям (111) магнетита. Интересно, что пластинчатые микровключения почти не извлекались на реплику, т. е. они более прочно связаны с матрицей, чем звездчатые микровключения, которые всегда экстрагируются. Это косвенно подтверждает близость составов матрицы и пластинчатых выделений.

Описанный случай распада твердого раствора в почти чистом магнетите можно объяснить следующим образом. В магнетите присутствует германий в количестве десятых долей процента (случай необычный). Можно предположить, что некоторое количество германия первоначально входило изоморфно в магнетит, при изменении физико-химических условий присутствие германия «провоцирует» распад магнетита, обогащая фазу, вылавшую из твердого раствора, германием. Количество германия, даже при условии концентрации его в одном из продуктов распада, не так высоко, чтобы его можно было определить на приборе ЭММА, поэтому все сказанное является лишь гипотезой. Во всяком случае, наблюдался сложный распад почти идеально чистого магнетита. Вопрос этот очень интересный и требует дальнейшего изучения.

Необычайно сложная картина распада обнаружена в некоторых образцах магнетита из Ковдорского массива (Кольский полуостров).

Магнетит в многостадийном карбонатитовом процессе является «сквозным» минералом: его химический состав изменяется от стадии к стадии, и в зависимости от этого изменяется также фазовый состав продуктов распада твердых растворов [39]. Если ранние магнетиты обогащены титаном и в меньшей степени магнием и алюминием, то в последующих стадиях магнетит более обогащен магнием и в меньшей титаном и алюминием.

Изученные образцы магнетита были взяты из кальцит-форстерит-магнетитовой породы Ковдорского апатит-магнетитового месторождения. Однако все изученные магнетиты из сингенетичных пород различных участков месторождения выявили обычные типы структур распада, описанные в работе [38]. И лишь один образец (№ 62/3-5) отличался большим числом последовательных ступеней распада твердого раствора. Данный образец взят из зональной жилы, которая залегает в ийолитах. Мощность жилы 40 см,



Рис. 121. Звездчатые структуры распада *Ge*-содержащего магнетита из гематитовой руды.  
Обр. 1 Г. С. Момджи. Ув. 7000

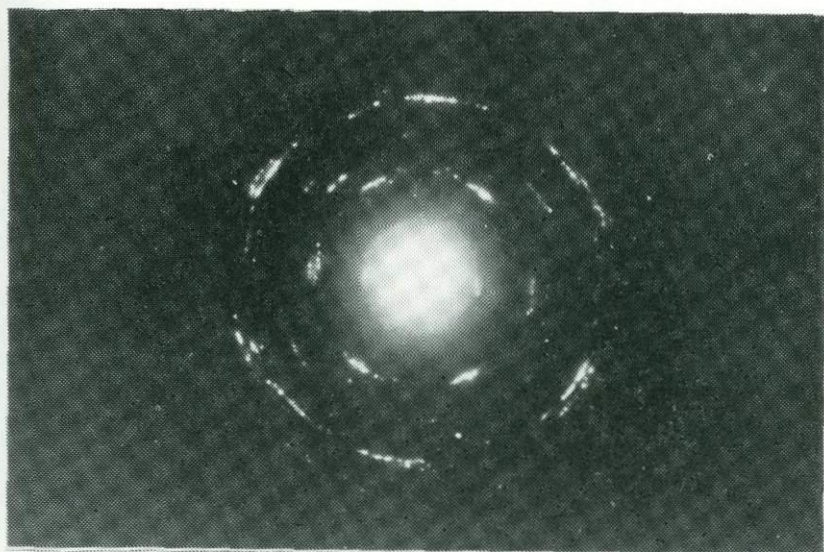


Рис. 121*а*. Микродифракционная картина от звездчатых выделений в *Ge*-содержащем магнетите

состоит она из четко видимых зон, имеющих резкие границы как между собой, так и с ийолитами.

С вмещающими ийолитами контактирует внешняя зона флогопитового слюдита, содержащего тонкую вкрапленность магнетита; слюдит сменяется кальцитсодержащей апатит-форстерит-магнетитовой породой, которая слагает промежуточную зону. В пределах внутренней зоны наблюдается некоторая разобшенность фор-

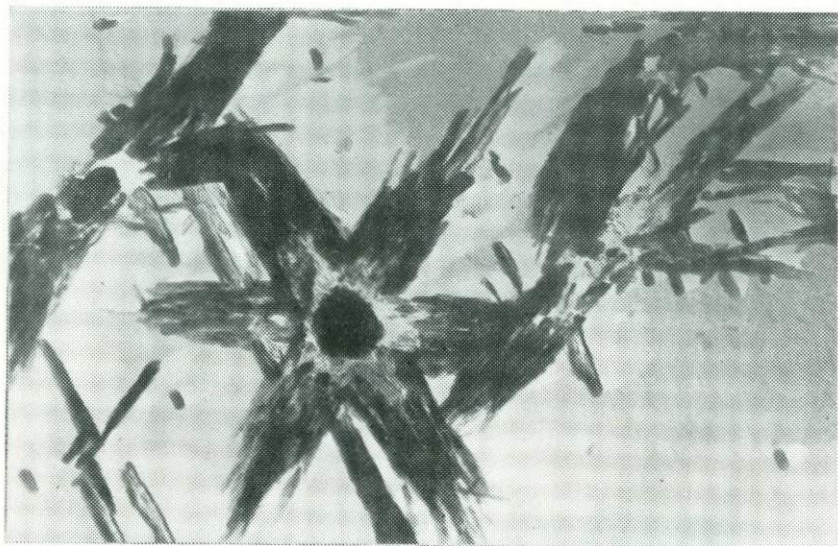


Рис. 122. Деталь рис. 121. Видна гетерогенность строения звездочек — продуктов распада. Ув. 40 000

стерит-магнетитовых сростаний и карбонатного материала, тяготеющего к ядру. Эта порода от крупно- до гигантозернистой; магнетит на границе с кальцитом образует хорошо ограниченные кристаллы с головками, направленными в сторону кальцитового ядра. Мощность внутренней зоны колеблется от 4 до 10 см.

Детально изучен магнетит (обр. № 62/3-5) из внутренней зоны. Химический состав его следующий (в %): FeO 23,54; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65,12; TiO<sub>2</sub> 1,90; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,40; MnO 0,55; MgO 5,42; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,10. Перед изучением поверхности образцов кусочки магнетита протравливались погружением в большой объем соляной кислоты, чтобы избежать конденсации вещества из растворителя. Наблюдения в электронном микроскопе показали сложное гетерогенное строение кристаллов магнетита и большое разнообразие микроструктур распада. Так, в некоторых участках образца наблюдаются довольно крупные кубооктаэдры (1—2 мкм) и пластинки, образующиеся по направлению (100) магнетита, реже (111). Расчет микродифрактограмм приводит к размеру элементарной ячейки  $8,22-8,23 \cdot 10^{-1}$  нм для октаэдров и  $8,16-8,23 \cdot 10^{-1}$  нм для пластинок. Микрорентгено-

спектральным качественным анализом на приборе ЭММА определено наличие в этих выделениях значительных количеств алюминия и железа, т. е. первая ступень распада (распад I) представлена фазой герцинита, а точнее, судя по величине элементарной ячейки, магнетит-герцинита. В других участках образца наблюдаются решетчатые структуры, образованные выпавшей из твердого раствора ульвешпинелью (распад II). В дальнейшем ульвешпинель, окисляясь, переходит в ильменит. Изредка, наряду с ульвешпинелью, здесь же наблюдаются единичные кристаллы герцинита (рис. 123, 123а—123в).

При внимательном рассмотрении микроснимков обнаруживается, что пластинчатые ламели первичной ульвешпинели сложены мельчайшими зернышками — глобулами ильменита. В распаде II основные ориентационные соотношения:  $[110]_{\text{магн}} \parallel [001]_{\text{ульв}}$ , реже  $[100]_{\text{магн}} \parallel [001]_{\text{ульв}}$ . Микродифракционные исследования показали, что пластинчатые выделения имеют размер элементарной ячейки  $a_0 = 8,46—8,47 \cdot 10^{-1}$  нм. Микрорентгеноспектральный анализ определил в них большие количества титана и железа, а также заметные содержания магния и марганца. Таким образом, в двух первых ступенях распада, в результате которых образуются фазы герцинита и Mg-Mn-ульвешпинели, по-видимому, захватываются основные количества содержащихся в первичном магнетите Ti, Mn, Al и некоторое количество Mg. Основная часть магния, очевидно, остается в матрице магнетита.

В изученном магнетите отмечаются еще как минимум три ступени распада (рис. 124—126). В квадратах, образованных пластинчатыми выделениями ульвешпинели или герцинита (в других участках), появляются короткие ламели с ориентировкой  $[100]$  по направлению  $[110]$  в матрице магнетита (распад III). Продукты распада III (так же как и распада IV и V) настолько мелки, что изучение их с помощью микродифракции и микрозондовой приставки (ЭММА) не представляется возможным: все они оказываются одновременно захваченными электронным пучком и результатом этих исследований являются лишь усредненный состав и структура.

Изучение матрицы магнетита при очень больших увеличениях (см. рис. 125, 126) выявляет наличие большого числа округлых дисков или более сложных очертаний зерен — продуктов распада IV, которые располагаются на относительно гладкой поверхности матрицы или образуют тончайшие пленки на поверхности мельчайших блоков в участках магнетита с микроблочным строением. Капли-глобулы на гладкой поверхности матрицы также имеют сложное гетерогенное строение: в них можно заметить пластиночки в двух направлениях. Тончайшие пленки на микроблоках, являясь самыми поздними продуктами распада, имеют сетчатую структуру, напоминающую структуру ткани (распад V). Мельчайшие ламели образуют квадратную сетку: расстояние между ламелями  $\lambda$  составляет 0,005 мкм. Микродифракционное исследование дискообразных выделений (распад IV) и образований с мелкосетчатой



Рис. 123. Структура распада твердого раствора в магнетите из апатит-форстерит-магнетитовой породы Ковдорского массива. Крупные пластинчатые выделения ульвешпинели, переходящие при окислении в ильменит. Крупное зерно — герцинит (распад II). Тонкие ламели внутри квадратов — магнетит (распад III). Обр. 62-3/5 Е. М. Эпштейна. Ув. 5000

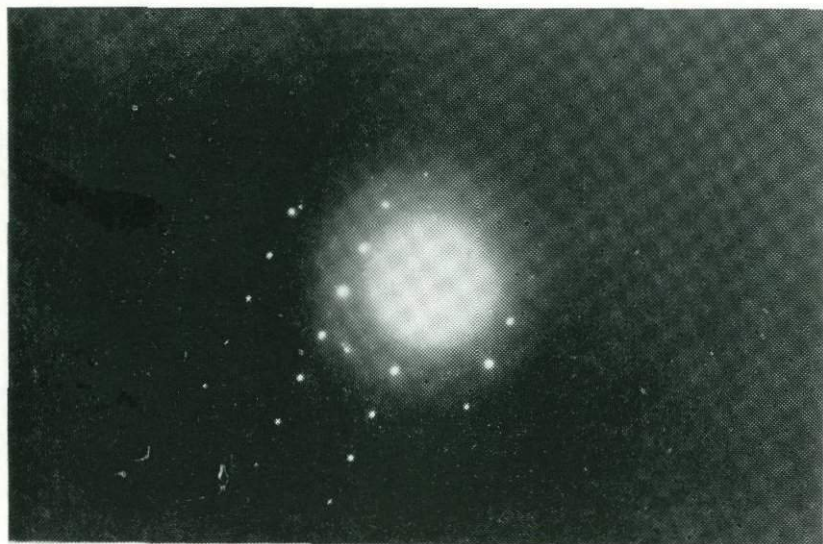


Рис. 123а. Микродифракционная картина ульвешпинели (крупные пластины)

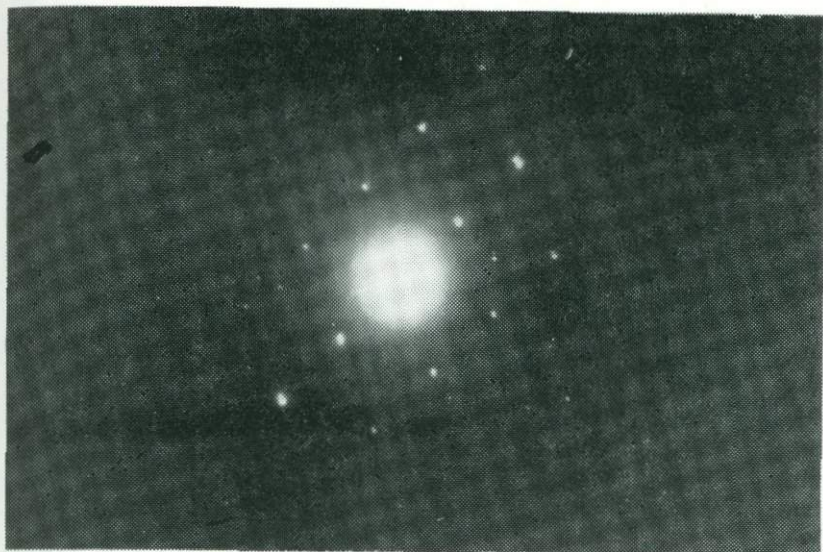


Рис. 123б. Микродифракционная картина герцинита (мелкие ламели)



Рис. 123в. Микродифракционная картина от дисков (магнетит)

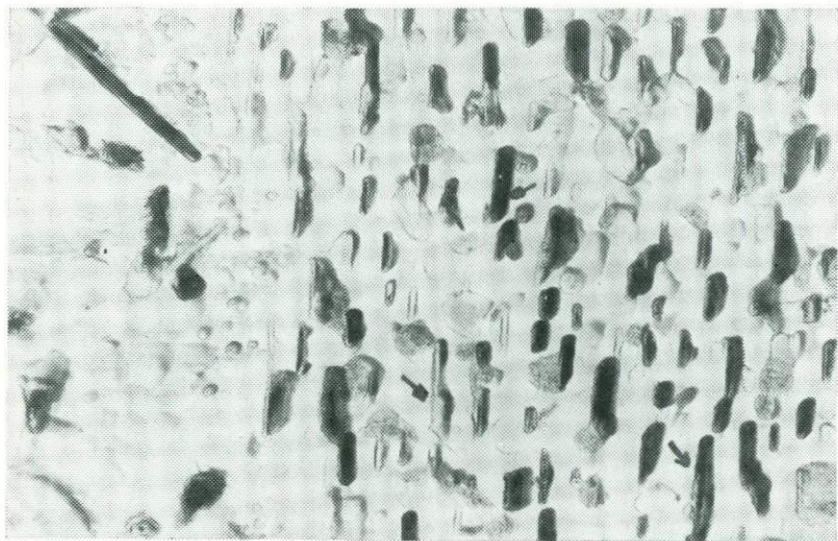


Рис. 124. Структуры распада твердого раствора в магнетите месторождения Кольского полуострова. Короткие ламели магномагнетита (?) по  $[100]_{\text{магн}}$  (распад III) и глобулы (левая часть снимка; распад IV). Ув. 55 000

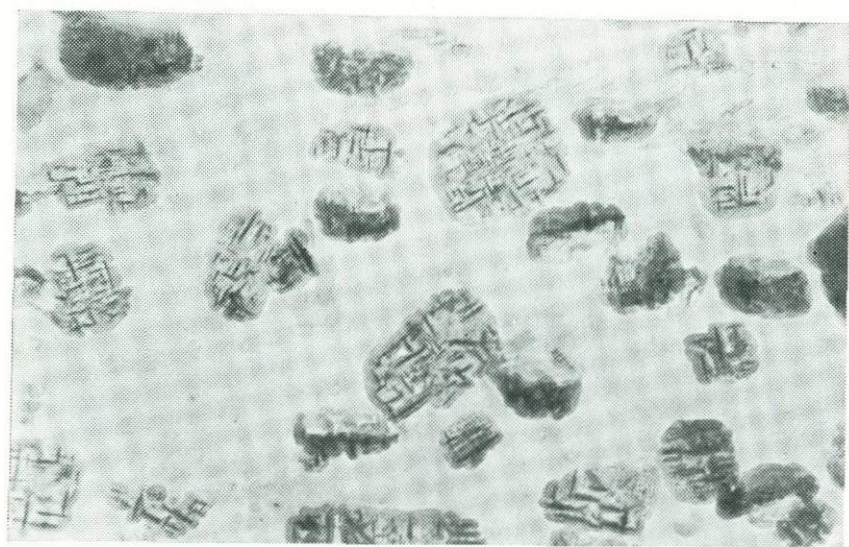


Рис. 125. Распад твердого раствора в мельчайших каплях-глобулах магнетита (распад V). Ув. 100 000

структурой (распад V) показало, что размер их элементарных ячеек наиболее приближается к размеру  $a_0$  магнетита и довольно стабилен:  $8,37 \cdot 10^{-1}$ , редко  $8,36 \cdot 10^{-1}$  нм.

Следовательно, в магнетите выявлено пять ступеней распада: I — магнетит-герцинит по [100], редко [111] магнетита; II — Mg-Mn-ульвешпинель, переходящая при окислении в ильменит; по [110], реже [100] магнетита; III — короткие ламели, направлен-

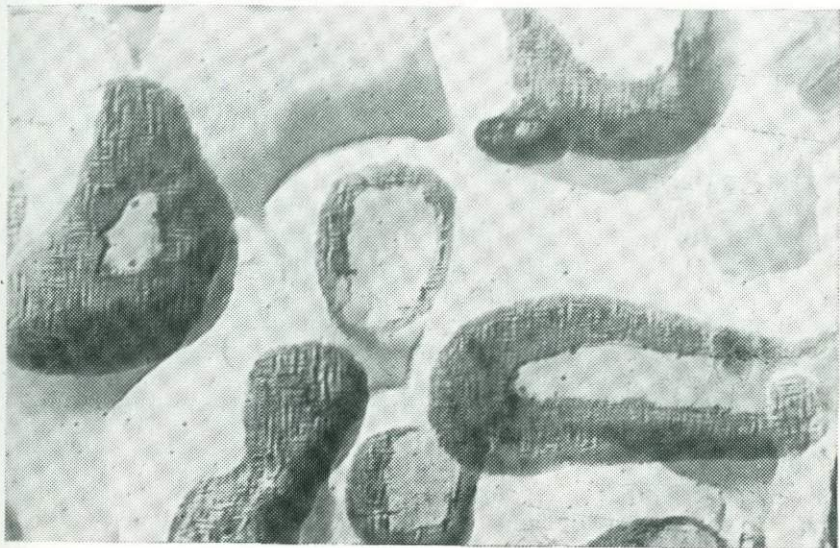


Рис. 126. Сетчатые микроструктуры распада в тончайших пленках на микроблоках магнетита (распад V). Ув. 135 000

ные по [100] магнетита; IV — глобулы, диски, выделения неправильной формы; V — мелкие сетчатые структуры (напоминающие рисунок ткани), которые наблюдаются и на коротких ламелях, и на дисках или глобулах, а в отдельных участках в виде тончайших пленок.

Очевидно, в первичной структуре магнетита изоморфные элементы-примеси Ti, Mg, Mn, Al были распределены не статистически, а образовывали скопления в отдельных ее участках. Это может объяснить большое различие в структурах распада в разных участках образца. Крупная сетка, представленная герцинитом или ульвешпинелью, наблюдалась почти повсеместно. Это понятно, так как растворение герцинита в магнетите и ульвешпинели в магнетите обычно сохраняется при температурах не ниже  $860^\circ\text{C}$  (для герцинита) и не ниже  $600^\circ\text{C}$  (для ульвешпинели). При снижении температуры первой выпадает фаза герцинита и затем ульвешпинель, которые захватывают основные количества Al, Mn, Ti и некоторое количество Mg. Короткие ламели (распад III) и гло-

булы (распад IV) в разных квадратах крупной сетки распределены неравномерно. Лишь на последнем этапе сложного распада в пленочных образованиях (см. рис. 126), очевидно, происходит равномерное, может быть статистическое, распределение оставшихся примесей. При изменении условий существования минерала этот остаточный твердый раствор становится неустойчивым, происходит его быстрый распад, возможно по спинодальному механизму, рисунок мелкосетчатый, во всех участках идентичный. Эта последняя ступень распада V могла происходить при относительно низких температурах.

Прайс [46] изучил в электронном микроскопе и описал сложный распад твердого раствора в титаномагнетитах из полевошпат-магнетитовых перидотитов массива Таберг (Швеция). Он наблюдал следующие микроструктуры в титаномагнетитах, являющиеся результатом последовательных ступеней распада:

1) выпадения плеонаста; 2) образования первой генерации ульвешпинелевых грубых ламелей; 3) образования второй генерации ульвешпинелевых тонких ламелей — распада по спинодальному механизму; 4) образования магнетитовых пластинок внутри грубых ульвешпинелевых ламелей; 5) спинодального распада магнетитовых блоков. Г. Д. Прайс, детально исследуя термодинамическую историю развития массива и магнетита, делает вывод о возможности спинодального распада — самого позднего в блоках магнетита — при температуре 300 °С.

Эти данные позволяют высказать предположение о спинодальном механизме распада тонких пленок в магнетите из карбонатитового массива Ковдорского месторождения при относительно невысоких температурах. Специфические условия образования изученного магнетита обусловили необычайную его гетерогенность и большое разнообразие микроструктур распада. В другом участке того же образца, помимо описанных электронно-микроскопических картин, наблюдались также необычные структуры. Так, на рис. 127 представлен участок магнетита полосчатого строения, пластинки продуктов распада в каждой зоне имеют параллельную ориентировку. Микродифракционная картина позволяет отнести пластинки к магномагнетиту  $a_0 = 8,36 - 8,38 \cdot 10^{-1}$  нм. При большом увеличении видны детали подобного микростроения (рис. 128, 128a), помимо пластинчатых выделений отмечаются овальные образования. Часть пластинок и овальных зерен гомогенные, часть подверглась дополнительному распаду — ориентировка сетчатого рисунка в пластинках и округлых зернах идентична. Очень интересен участок образца, представленный на рис. 129, 130. Здесь длиннопластинчатые продукты распада, вытянутые в одном направлении, имеют также или гомогенное, или гетерогенное строение.

Распределение гетерогенных пластинок магномагнетита хаотическое. Можно высказать предположение о неравномерном распределении элементов-примесей в первичном магнетите. В этом случае пластинки, образовавшиеся в результате распада, были неодинакового состава — и при дальнейшем изменении условий су-

ществования минерала одни пластинчатые выделения оставались однородными, тогда как другие оказывались нестабильными и распадались на две последующие фазы. На рис. 13 показан участок рис. 129 при большом увеличении. Здесь прекрасно видна однородность одних пластинок и гетерогенность других.

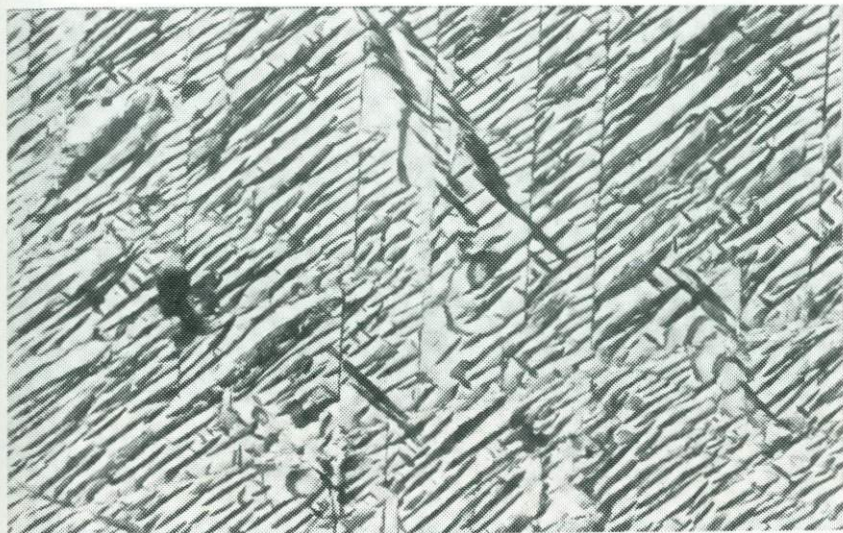


Рис. 127. Полосчатое строение магнетита. Пластинки продуктов распада в каждой зоне имеют параллельную ориентировку. Обр. 62/3-5 Е. М. Эпштейна. Ув. 3000

### Эпитаксическое срастание минералов

Среди закономерных срастаний минералов широко распространены так называемые эпитаксические. В. А. Франк-Каменецкий пишет [37]: «Учение об эпитаксии развивалось параллельно учению об изоморфизме и эти понятия до настоящего времени теснейшим образом связаны друг с другом. Критерии структурного подобия, которые необходимы для образования изоморфных смесей и эпитаксических срастаний, во многом аналогичны. Только если для осуществления изоморфной смесимости необходимо объемное подобие, то для эпитаксии достаточно двумерное или даже одномерное подобие... Явления эпитаксии переходят при уменьшении размеров срастающихся частиц в область так называемых «аномально смешанных кристаллов», где дисперсность материала делает весьма затруднительным выявление природы образования». Со времени выхода в свет книги В. А. Франк-Каменецкого [37] многое изменилось в изучении тонкого строения минерала, особенно после широкого внедрения в минералогию электронной микроскопии. Очень многие так называемые изоморфные примеси оказались механическими включениями в минералах. Тонкодисперсные смеси



Рис. 128. Деталь рис. 129. Ув. 13 000

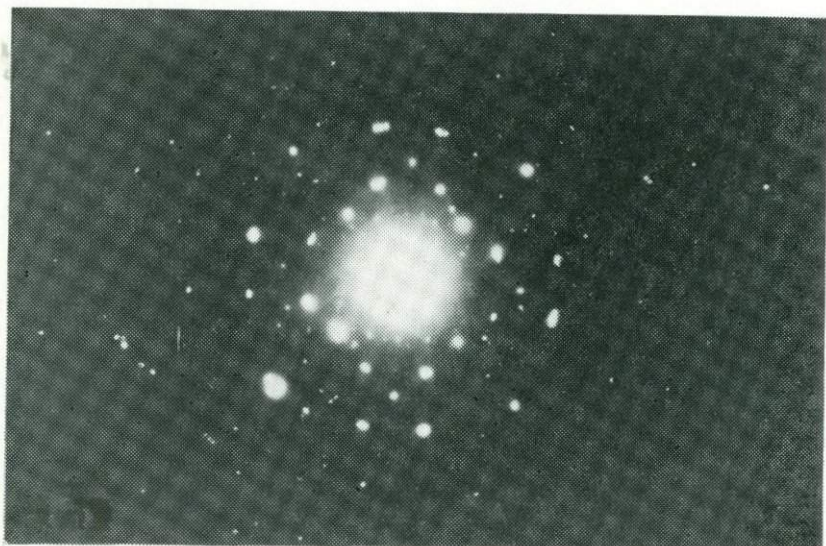


Рис. 128а. Микродифракционная картина от дискообразных продуктов распада в магнетите



Рис. 129. Пластинчатые продукты распада магнетита, имеющие гомогенное или гетерогенное строение. Ув. 5000

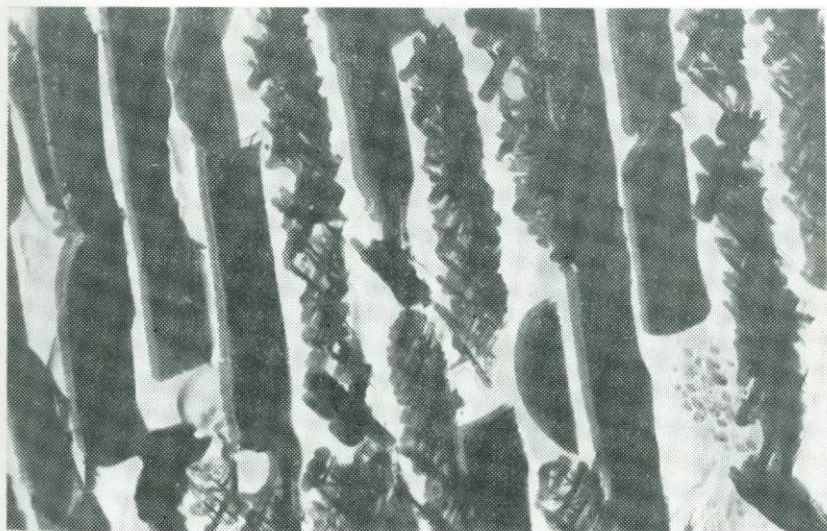


Рис. 130. Деталь рис. 129. Ув. 55 000

и аномально смешанные кристаллы успешно изучаются с помощью электронографии, микродифракции и электронной микроскопии.

Под эпитаксическими срастаниями минералов, после выделения синтаксических, т. е. сингенетических сростков, целесообразно понимать явления нарастания одного минерала на другой, т. е. уже на готовую подложку. Эпитаксия минералов описывалась в литературе многократно, часто она прекрасно видна макроскопически.

Электронно-микроскопические исследования расширили наши сведения о возможностях эпитаксических нарастаний одного минерала на другой, востки нарастающего минерала обычно настолько малы (около 1 мкм), что элементы, входящие в их состав, раньше всегда считались изоморфными. При описании эпитаксических срастаний на макрообразцах исследователи часто отмечают необычную форму минералов. При явлениях эпитаксии минералов на электронно-микроскопическом уровне форма нарастающего минерального востка особенно необычна; как правило, это удлиненные образования. Даже кубические минералы часто приобретают в этом случае пластинчатые очертания.

Интересные формы эпитаксических срастаний отмечались при электронно-микроскопическом изучении касситерита. Например, в касситерите из пегматитов Калбинского хребта были обнаружены мельчайшие иголки рутила (сотые доли микрометра), которые располагались закономерно по отношению к матрице. Иголочки ориентированы под прямым углом друг к другу (рис. 131).

Большое количество микровключений тапиолита было встречено в касситеритах разного генезиса. Микровключения тапиолита наблюдались в касситерите из близповерхностных грейзенов [25]. Расположение их в матрице бывает хаотическим, в виде отдельных зерен и скоплений, но нередко они располагаются закономерно, образуя своеобразную эпитаксию — нарастание пластинок тапиолита на касситерит. На рис. 132 представлен скол касситерита, вскрывший головки роста кристаллов, часть кристаллов касситерита покрыта пластинками тапиолита в закономерной ориентировке относительно матрицы минерала-хозяина. Подобные взаимоотношения тапиолита и касситерита иллюстрируются также рис. 133 и 133а. Однако эпитаксические взаимоотношения этих минералов наблюдаются не по всему образцу. Немало участков выявляют нечетко закономерное или хаотическое расположение тапиолита в касситерите (рис. 134).

Рассмотрим важный вопрос диагностики микрофаз, наблюдаемых в электронном микроскопе. Для примера возьмем хорошо изученный минерал — касситерит. В главе 1 было сказано о нежелательности диагностики микрофаз методом аналогии, поэтому необходимо применять собственные электронно-микроскопические методы диагностики — микродифракцию и микрорентгеноспектральный анализ на приборах ЭММА. Для подтверждения этих выводов приведем несколько примеров. Часто встречаемые в касситеритах разного генезиса микровключения гётита имеют самую разнообразную морфологию: каплевидную, ромбовидную, призма-



Рис. 131. Закономерное расположение иголок рутила в касситерите из пегматитов Калбы (Алтай). Обр. 1 Л. Б. Ворониной. Ув. 30 000



Рис. 132. Головки кристаллов касситерита, часть которых закономерно сростается с пластинками танталита. Касситерит из близповерхностных грейзенов Якутии. Обр. 360 Я. Б. Воронина. Ув. 7000



Рис. 133. Эпитаксическое нарастание пластинок тапиолита на касситерит. Близповерхностные грейзены Якутии. Обр. 360 Л. Б. Ворониной. Ув. 15 000

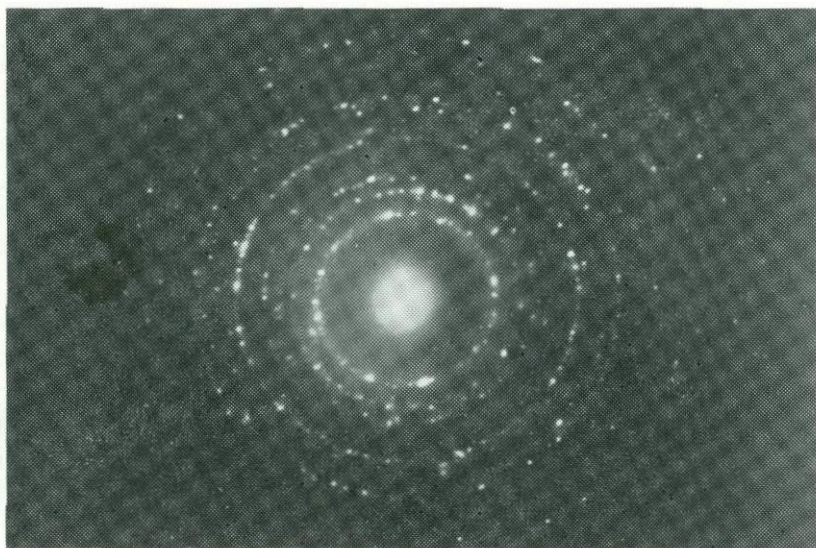


Рис. 133а. Текстурированная микродифракционная картина от пластинки тапиолита в касситерите

тическую (см. рис. 141—144). В шлифах гётит не отмечался, но форму, аналогичную призматическому гётиту, имели зерна тапиолита: по методу аналогии микровключения гётита были бы отнесены к тапиолиту.

В некоторых работах по микронеоднородности касситерита приведены электронно-микроскопические снимки, где микровключения недиагностированного минерала имели расположение, весьма

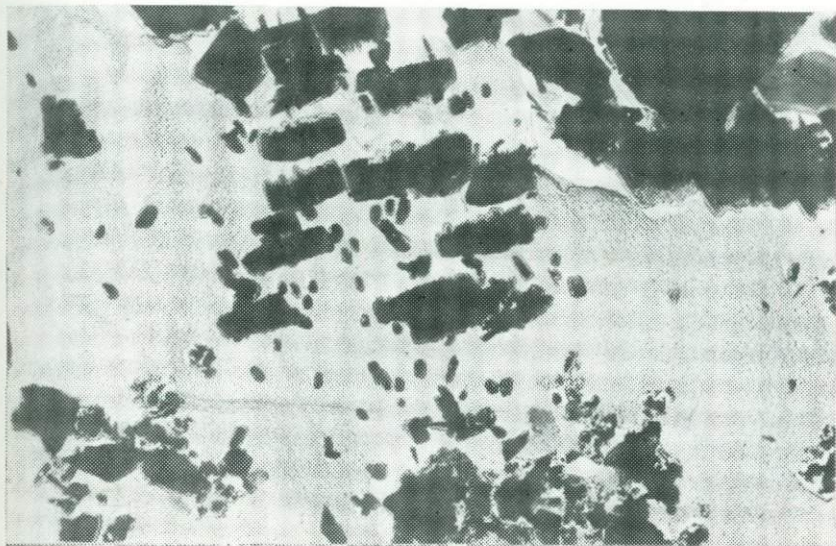


Рис. 134. Пластинчатые микровключения тапиолита в касситерите из грейзенов Якутии. Обр. 360 Л. Б. Ворониной. Ув. 15 000

напоминающее структуры распада. Исходя из этого был сделан вывод о распаде твердых растворов родственных по структуре минералов: тапиолита — касситерита. В. С. Гайдуковой были изучено в электронном микроскопе более 50 образцов касситерита самого различного генезиса, микровключения тапиолита встречались многократно, в том числе и закономерно расположенные по отношению к матрице касситерита. Однако на соседних участках зерна тапиолита располагались хаотически. В некоторых образцах касситерита, содержащих заметные количества тантала и марганца, отмечались великолепные решетчатые структуры (рис. 135). Следовательно, можно было бы прийти к выводу, что мы имеем дело с распадом твердого раствора тапиолита — касситерита. Однако методом микродифракции и микрорентгеноспектральным анализом (ЭММА) было доказано, что эти микровключения являются гидрокислом марганца — вернадитом ( $MnO_2 \cdot H_2O$ ).

Очень интересные, своеобразные эпитаксиальные взаимоотношения минералов наблюдались в магнизальных оливинах — форсте-

ритах. Были изучены форстериты из пород Ковдорского массива — апатит-магнетитовых, магнетитовых, флогопитовых, а также из апатитоносных карбонатитов. Наибольшей железистостью отличается форстерит из апатитоносных карбонатитов.

Анализ рентгенограмм (выполнен Г. К. Кривоконевой) большого числа образцов форстерита из указанных месторождений обнаружил различия в степени совершенства кристаллической структу-

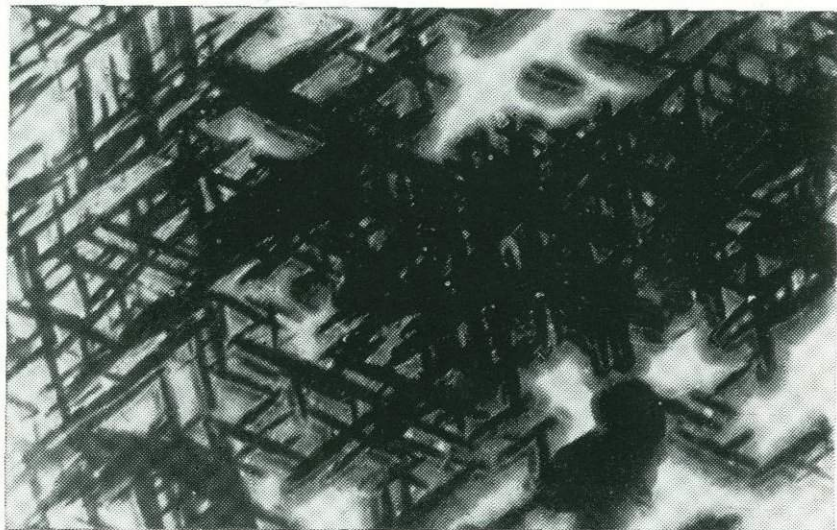


Рис. 135. Микровключения вернадита в касситерите из редкометальных гранитов Египта. Обр. 4л Л. Б. Ворониной. Ув. 40 000

ры исследованных минералов. Связь между степенью совершенства кристаллической структуры и железистостью форстеритов отсутствует. С помощью электронной микроскопии выявлен гладкий рельеф почти во всех образцах форстерита, реже — слабораковистый скол. Блочное строение проявлено редко, при этом блоки не имеют четких контуров. Для многих образцов характерны явления коррозии, переотложения, перекристаллизации. При перекристаллизации наблюдаются головки вновь образованных кристаллов. В образцах всех генетических типов пород в той или иной степени проявлена перекристаллизация, обычно очень интенсивная.

Особый интерес представляют часто наблюдаемые в исследованных форстеритах микровыделения периклаза, брусита, шпиннели, магнетита, приуроченные к перекристаллизованным участкам и в основном располагающиеся на гранях кристаллов. В одних случаях видно, что брусит развивается по периклазу (рис. 136, 137, 137а), в других — наблюдаются самостоятельные выделения брусита на сильно корродированной поверхности форстерита или ори-

ентированные нарастания брусита на грани головок новообразованных кристаллов форстерита. Микровключения брусита наиболее характерны для форстеритов апатит-магнетитового месторождения. Наблюдаемые в них тончайшие полупрозрачные пленки брусита представляют собой тонкодисперсный агрегат, дающий хорошие кольцевые микродифракционные картины.

В форстерите из апатитоносных карбонатитов наблюдалась фаза в виде червеобразных выделений, располагающихся на головках новообразованных кристаллов форстерита, по границам блоков, декорируя все детали микростроения форстерита (рис. 138, 139). Как правило, эта фаза аморфна. В единичных случаях на микродифрактограммах отмечались слабые отражения брусита.

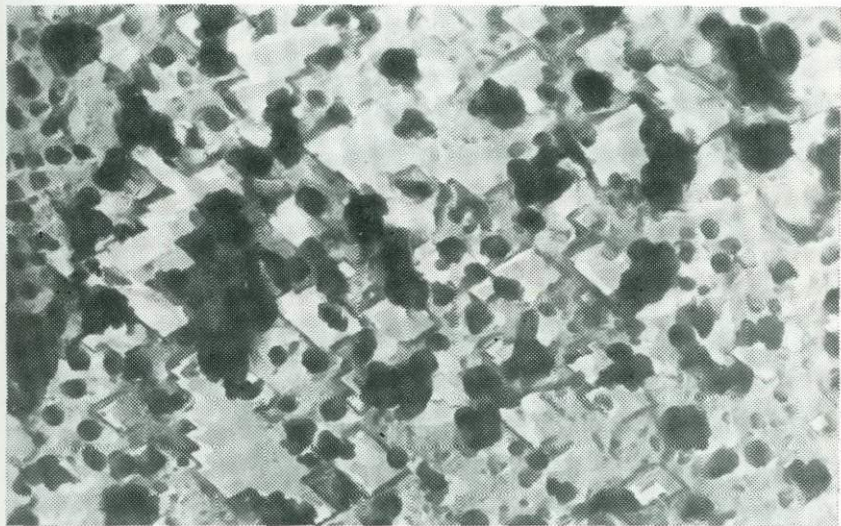


Рис. 136. Закономерное нарастание брусита на форстерит. Изометричные зерна — периклаз. Кальцит-форстеритовая порода Ковдорского месторождения. Обр. 5146 Е. М. Эштейна. Ув. 13 000

Часто наблюдались микровключения шпинели и магнетита, обычно приуроченные к головкам кристаллов перекристаллизованного форстерита (рис. 140). Выделяются два типа образований: мельчайшие кристаллики размером в сотые доли микрометра и более крупные кристаллы до 0,5 мкм кубического габитуса, являющиеся, по-видимому, результатом сегрегации мельчайших рассеянных кристаллов. Наблюдается закономерное срастание кристалликов шпинели и магнетита с форстеритом  $[110]_{\text{Шп}} \parallel [010]_{\text{Ф}}$ , устанавливаемое по микродифракционным картинам. Поскольку в структуре шпинелевого типа сетки (110) построены  $\text{MgO}_6$ -октаэдрами, соединенными между собой общими ребрами, а в структуре форстерита аналогичные сетки, инкрустированные  $\text{SiO}_4$ -тетраэдра-

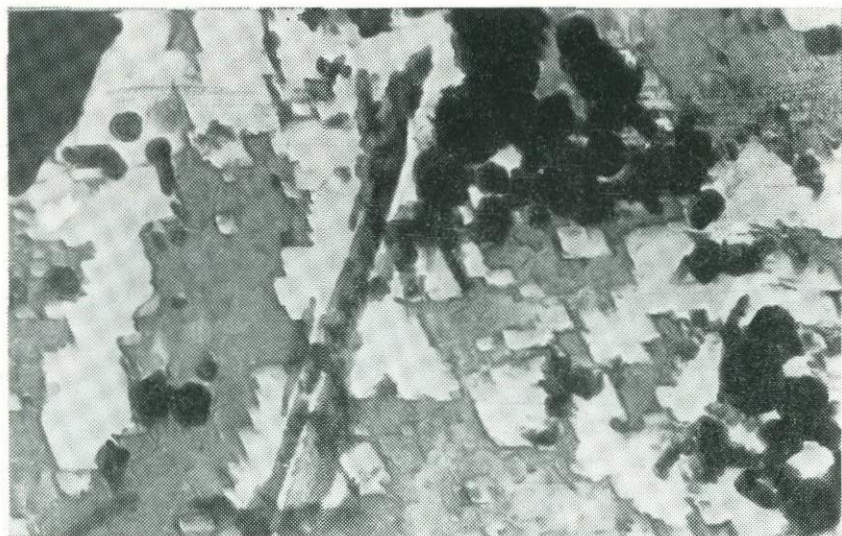


Рис. 137. Пленочное образование брусита в форстерите. Округлые зерна — периклаз. Обр. 5146 Е. М. Эпштейна. Ув. 10 000

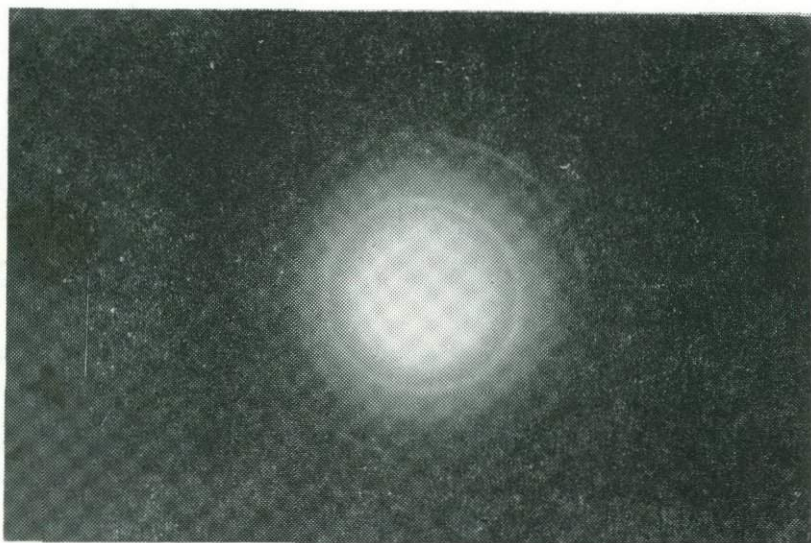


Рис. 137а. Микродифракционная картина от тонкодисперсного брусита в форстерите

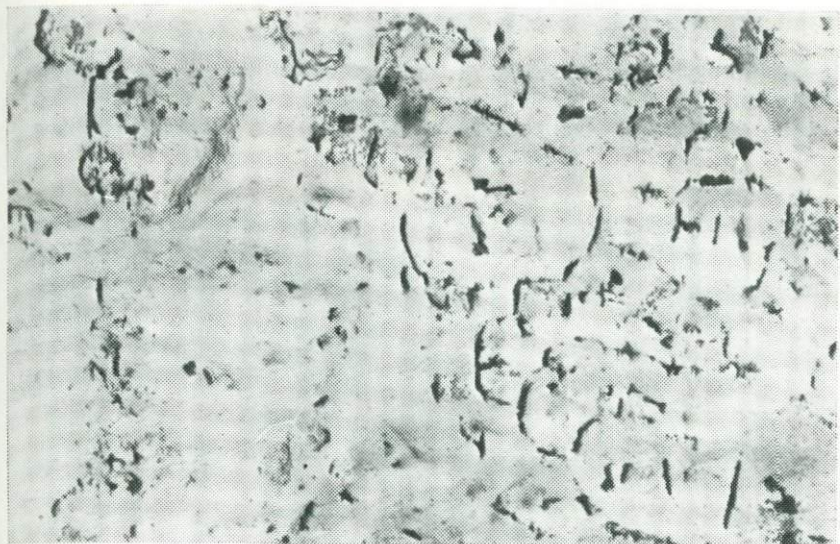


Рис. 138. Микровключения слабокристаллизованной фазы (брусит?), декорирующие морфологию кристаллов форстерита. Апатитоносные карбонаты Ковдорского массива. Обр. 518/4 Е. М. Эпштейна. Ув. 5000

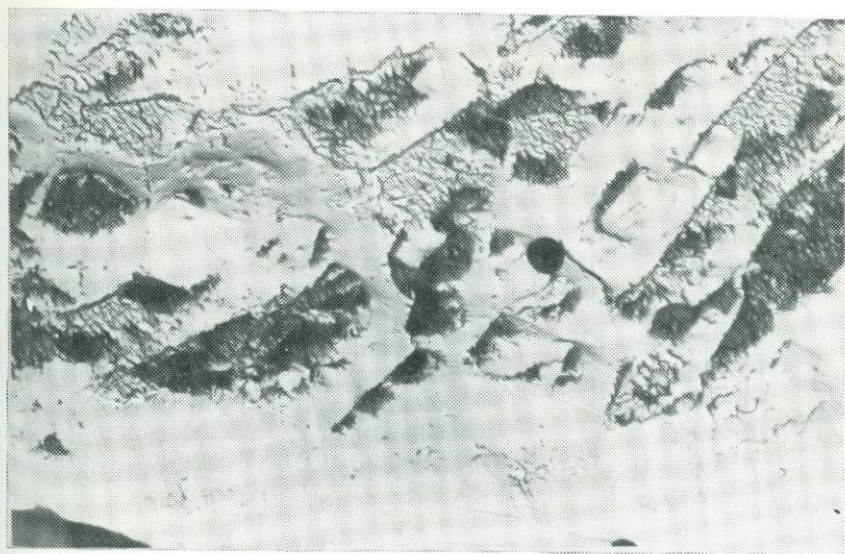


Рис. 139. Закономерное расположение слабокристаллизованного брусита (?) на кристаллах форстерита, Апатитоносные карбонаты Ковдорского массива. Обр. 518/4 Е. М. Эпштейна. Ув. 3000

ми, параллельны (101), возможны эпитаксиальные нарастания шпинели и магнетита на кристаллы форстерита.

Электронно-микроскопические наблюдения свидетельствуют о неоднократном растворении и перекристаллизации форстерита в указанных породах. Перекристаллизация сопровождалась, по-видимому, выносом кремния и, как следствие этого, формированием периклаза, брусита, шпинели, магнетита. Общность структурных

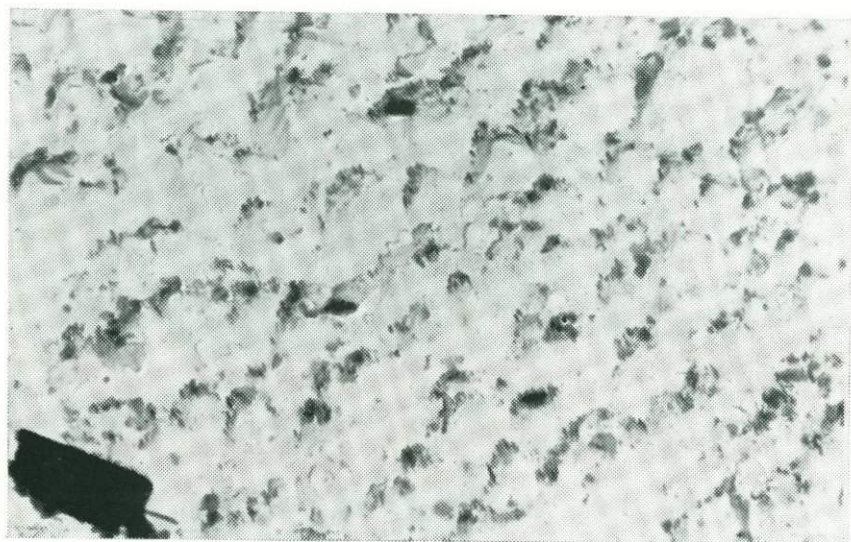


Рис. 140. Ориентированное нарастание микровключений шпинели на кристаллы форстерита. Форстерит-кальцитовые породы Ковдорского массива. Обр. 649 Е. М. Эпштейна. Ув. 5000

мотивов брусита и форстерита приводит к появлению бруситовых слоев непосредственно в форстеритовой структуре благодаря выщелачиванию из форстерита кремния, занимающего одну восьмую тетраэдрических пустот в упаковке, и замене атомов кислорода гидроксильными группами. Бруситовые слои оказываются ориентированными параллельно плоскости (010) форстерита. При этом они могут непосредственно входить в структуру форстерита (как в гумите), а могут давать начало самостоятельным минеральным выделениям. Очевидно, что при малых концентрациях бруситовых элементов в структуре форстерита, недостаточных для формирования структур типа гумита, будут формироваться дефектные (несовершенные) структуры форстеритового типа.

В исследованных форстеритах реализуются оба варианта развития брусита по форстериту. Из сопоставления электронно-микроскопических и рентгенографических данных видно (табл. 10), что перекристаллизованные форстериты, содержащие включения брусита, имеют совершенную кристаллическую структуру. В тех

случаях, когда микровыделения брусита в форстеритах отсутствуют, но грани и сколы кристаллов форстерита несут следы растворения, он характеризуется малосовершенной структурой.

Проведенная работа показала плодотворность комплексирования электронно-микроскопических и рентгенографических методов, в частности, при изучении эпитаксии минералов, приводящей в ря-

Таблица 10

Кристаллохимическая характеристика форстерита  
из сингенетичных месторождений Ковдорского массива

Номер образца	Месторождение	Порода	Характеристика совершенства структуры	Содержание фаялитового компонента, мол. %		Микрофазы, обнаруженные в электронном микроскопе
				рентгеновские данные	химическое определение	
5146	Апатит-магнетитовое	Кальцит-форстерит-магнетитовая	Слабонарушенная	6,3	5,0	Брусит, периклаз
649	„	Форстерит-кальцитовая	Совершенная	6,4	6,0	Брусит, шпинель магнетит
72/71	Магнетитовое	Флогопит-форстерит-магнетитовая	Малосовершенная	14,8	10,2	Магнетит
72/78	Флогопитовое	Флогопит-форстерит-диопсидовая	„	16,8	9,2	„
75/66	„	Флогопит-форстеритовая	„	—	—	„
518-4	Апатитовосные карбонатиты	Форстерит-кальцитовая	Совершенная	21,8	15,6	Брусит

де случаев к изменению степени их кристалличности. Из рассмотренного материала можно сделать выводы.

1. Приведенные факты показывают, что явления эпитаксии широко развиты в природе. При развитии более поздних процессов изменения минералов и возникновении вторичных продуктов, развивающихся в форме мельчайших зерен или пластинок, исключительную роль играет ориентирующее влияние первичного минерала (его матрицы), выступающего в роли подложки; чем мельче возникающие вторичные минеральные индивиды, тем более резко выражено это ориентирующее влияние.

2. Явления эпитаксии также зависят от близости параметров кристаллической решетки минерала-хозяина (подложки) и минерала новообразования, при этом для возникновения явлений эпитаксии достаточна близость (в пределах 15—20 %) одного параметра ( $a_0$ ,  $b_0$  или  $c_0$ ).

3. Эпитаксические нарастания наблюдаются обычно по трещинам и границам блоков и часто развиты в минералах неравномерно.

4. Эпитаксические вроски в более позднее время могут перекристаллизовываться, укрупняться, но при этом они большей частью сохраняют свою ориентировку.

### ВТОРИЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Рассмотрим только те изменения минералов, которые приводят к их фазовой гетерогенности, т. е. к появлению в матрице минерала новых минеральных форм. Интересные данные получены при электронно-микроскопическом изучении явления ожелезнения железосодержащих минералов, т. е. те случаи, когда отмечается их лимонитизация. При широком развитии этого процесса макроскопически наблюдаются характерные бурые налеты на поверхности минералов и вдоль трещин в них. Однако нередко эти явления развиты очень слабо, особенно при малом содержании железа в минерале или окружающей породе. Подобные налеты при изучении в электронном микроскопе обнаруживают в основном присутствие одного минерала — гётита, имеющего самую разнообразную форму выделений.

Например, в некоторых касситеритах, макроскопически совершенно свежих, были обнаружены микровключения гётита. Обычно поверхность образца в этих участках сильно корродирована, на ней и отлагаются зерна гётита, образующие скопления, иногда наблюдается их закономерная ориентировка относительно матрицы касситерита (рис. 141, 142). В некоторых случаях гётит представлен пленочными выделениями, состоящими из мелких зерен (рис. 143). В касситеритах из грейзенов гётит наблюдается в виде хорошо образованных кристаллов, дающих радиальнолучистые и сферолитовые сростки (рис. 144). В пирохлорах из полевошпатовых метасоматитов пленки железистых минералов сложены «пушистыми» зернами гётита (рис. 145).

На многих карбонатитовых месторождениях мира широко развит процесс колумбитизации пирохлора, который впервые был изучен В. С. Гайдуковой в 1957 г. на одном из карбонатитовых массивов Восточного Саяна [9]. Промежуточным продуктом колумбитизации является ферсмит, также иногда образующий псевдоморфозы по пирохлору.

В электронном микроскопе отмечалось развитие ферсмита и колумбита по пирохлору, в котором эти минералы обычными методами не обнаруживались. На рис. 146 хорошо видно развитие ферсмита по пирохлору из ранних кальцитовых карбонатитов Восточного Саяна. Ферсмит в виде тонкозернистого агрегата развивается по межблочным пространствам, трещинкам в пирохлоре, иногда зерна ферсмита закономерно ориентированы, очевидно наследуя структурные мотивы пирохлора. Замещение пирохлора колумбитом также начинается с развития тонкозернистого материала, преобразующегося в дальнейшем в пластинчатые выделения (рис.

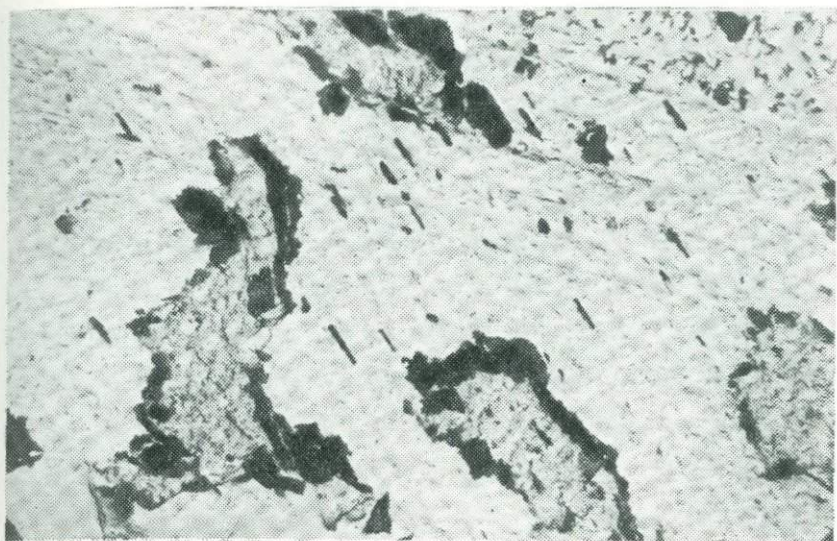


Рис. 141. Скопление гётита на сильно корродированной поверхности касситерита из редкометалльных гранитов Египта. Обр. 2-ИГ Л. Б. Вороиной. Ув. 3000

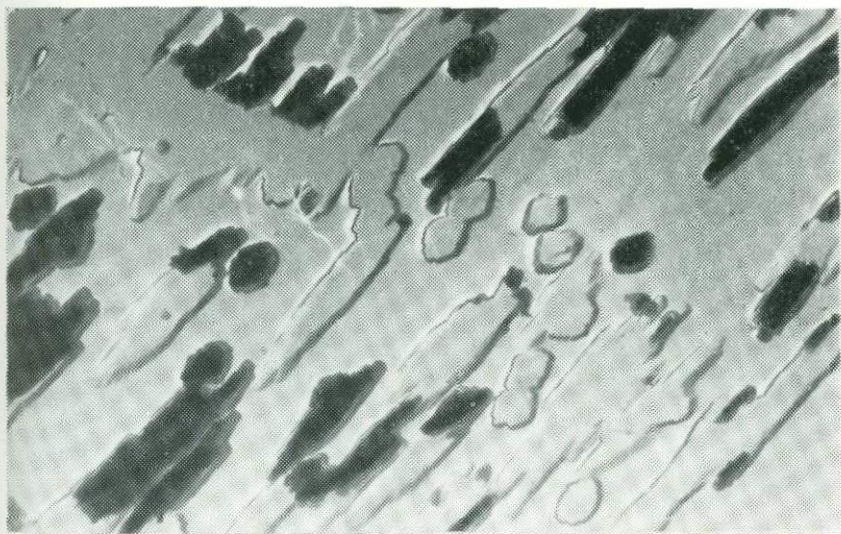


Рис. 142. Микровключения гётита в касситерите из грейзенов Алжира. Обр. 1-ХА Л. Б. Вороиной. Ув. 18 000

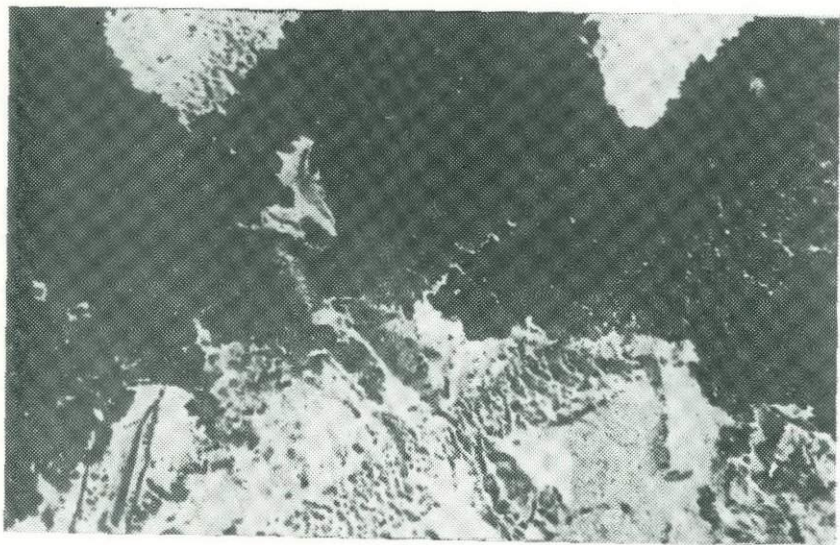


Рис. 143. Пленочное выделение гётита на поверхности касситерита из редкометальных гранитов Египта. Обр. 2-ИГ Л. Б. Ворониной. Ув. 3000

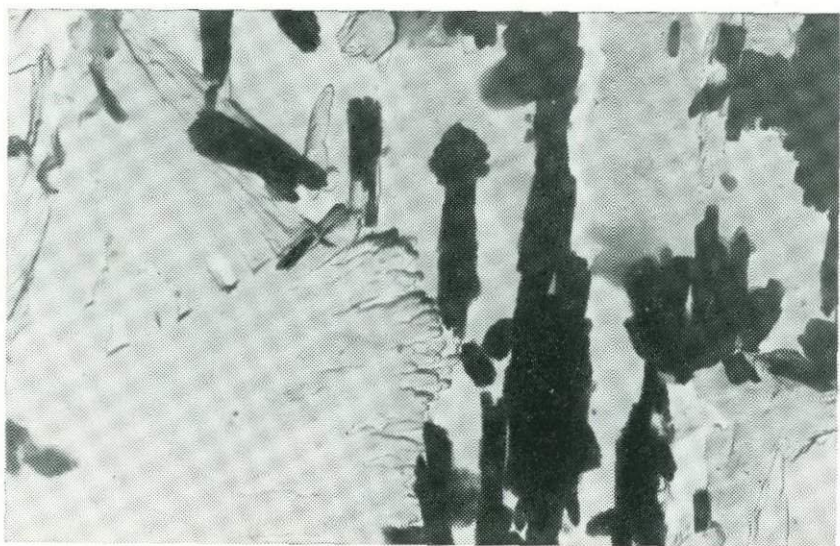


Рис. 144. Кристаллы и сростки кристаллов гётита в касситерите из гнейсов Алжира. Обр. 1-ХА Л. Б. Ворониной. Ув. 15 000

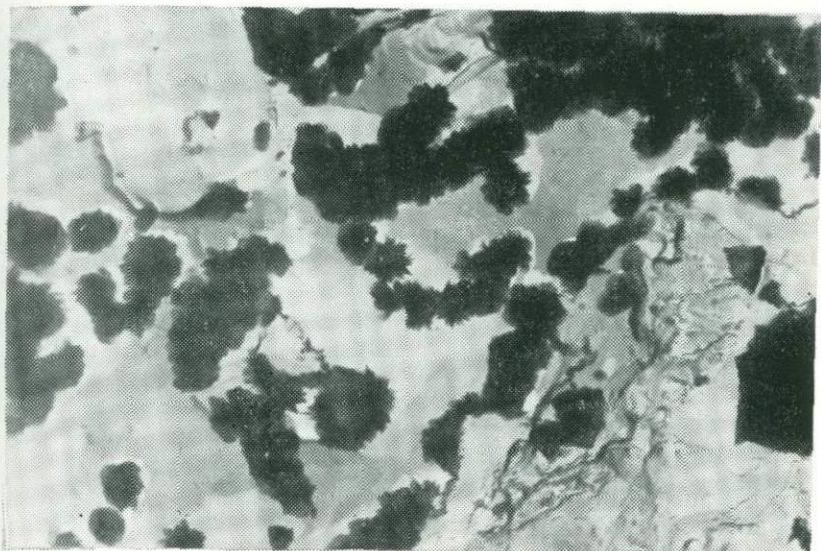


Рис. 145. «Пушистые» зерна гётита в пирохлоре из редкометалльных метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 69 Т. Н. Шуриги. Ув. 10 С00



Рис. 146. Развитие ферригидрата (левая часть снимка) по пирохлору из карбонатитов Восточного Саяна. Обр. 86-24 В. С. Гайдуковой. Ув. 7500

147). На том же карбонатитовом месторождении в анкеритизированных кальцитовых карбонатитах широко развиты процессы замещения ранних пирохлоров поздними. В частности, отмечалось развитие по раннему красному пирохлору поздней стронциевой разновидности, вплоть до полных псевдоморфоз. Неоднородность подобных образований хорошо видна в электронном микроскопе (рис. 148) — на репликах наблюдаются ровный скол первичного пирохлора (верхний левый угол рис. 148) и агрегат кубооктаэдрических кристаллов позднего стронциевого пирохлора. В томсенолите из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири, имеющем блочное строение, отмечались псевдоморфозы тонкодисперсного флюорита по отдельным его блокам (рис. 149, 149а).

Таким образом, вторичные изменения минералов даже на ранних стадиях их развития приводят к их фазовой микронеоднородности, выявляемой при электронно-микроскопических работах.

### МИКРОАССОЦИАЦИИ И МИКРОПАРАГЕНЕЗИСЫ

Исследование минералов в электронном микроскопе приводит к выводу, что в каждом минерале заключена своя специфическая, принадлежащая только ему, ассоциация минеральных микрофаз, т. е., по выражению А. И. Гинзбурга [11], каждому минералу присущ свой особый «микромир».

У многих минералогов и геологов распространено мнение, что электронная микроскопия лишь подтверждает наличие тех включений, которые уже наблюдались в образцах или шлифах, но размер этих включений значительно мельче. Такие допущения неправильны. Ведь микровключения фаз в минералах, диагностированных в электронном микроскопе, нередко не имеют себе аналогов. Так, уже стал классическим пример обнаружения М. К. Сатпаевой [34] с помощью электронного микроскопа в молибдените собственного сульфида рения — джезказганита  $\text{CuReS}_4$ . До этого считалось, что рений не образует собственных минералов и может только входить изоморфно в молибденит. При изучении рубидий-содержащих микроклинов, в которых до 4 %  $\text{Rb}_2\text{O}$ , в электронном микроскопе был обнаружен минерал в виде тончайшей пленки со структурой слоистого силиката и с содержанием рубидия до 15—20 % (см. рис. 162).

Интересный материал был получен при детальном изучении касситерита многими исследователями. Количество включений и микровключений в касситеритах очень велико, но любопытно, что есть ряд минералов, которые наблюдаются в касситерите в образцах, в шлифах (в том числе на микроанализаторе) и на репликах. В то же время существуют включения микрофаз, чаще всего (или только) наблюдавшиеся в электронном микроскопе. Например, в некоторых касситеритах широко распространены различные тантало-ниобаты: пирохлор, колумбит, тапиолит. Пирохлор и колумбит отмечаются в образцах и шлифах, тапиолит очень редко. В электронном микроскопе нами наблюдался только (!) тапиолит

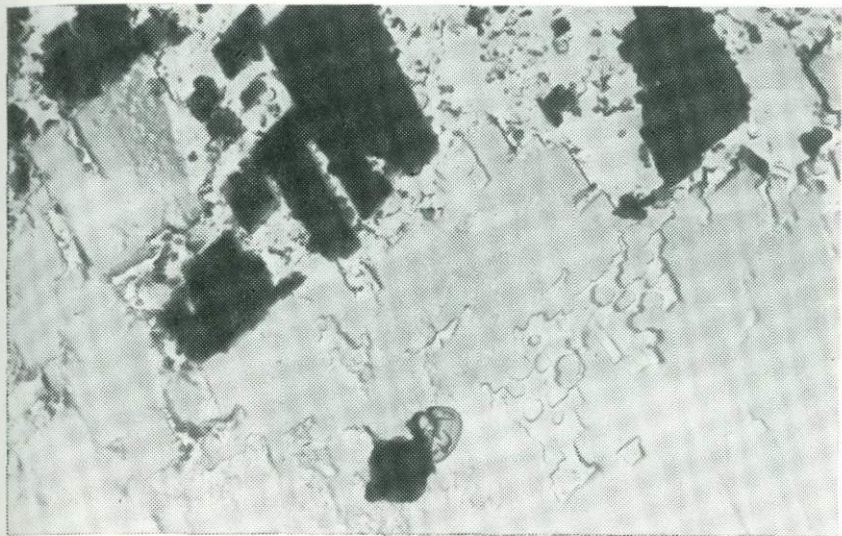


Рис. 147. Развитие пластинчатого колумбита по пирохлору (колумбитизация пирохлора) из карбонатов Восточного Саяна. Обр. 86-24 В. С. Гайдуковой. Ув. 10 000

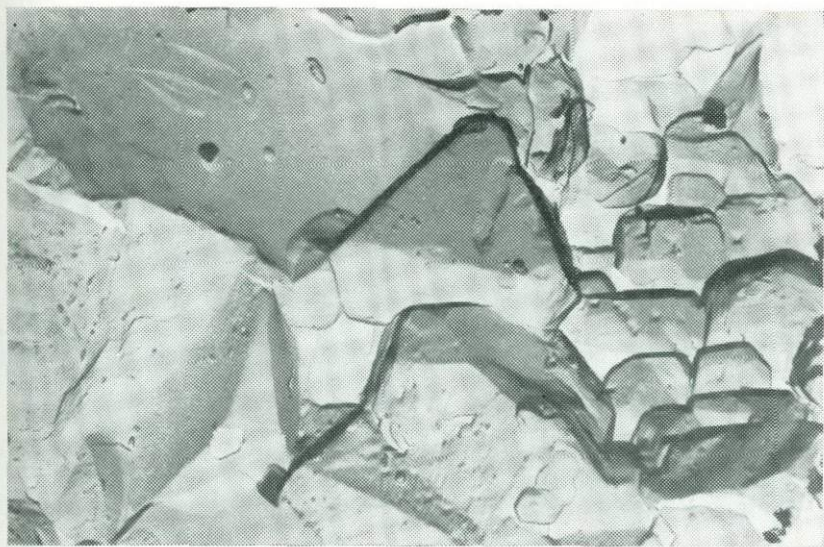


Рис. 148. Агрегат кристаллов стронциевого пирохлора (псевдоморфоза Sr-пирохлора по более раннему пирохлору). Карбонаты Восточного Саяна. Обр. 3179 В. С. Гайдуковой. Ув. 10 000

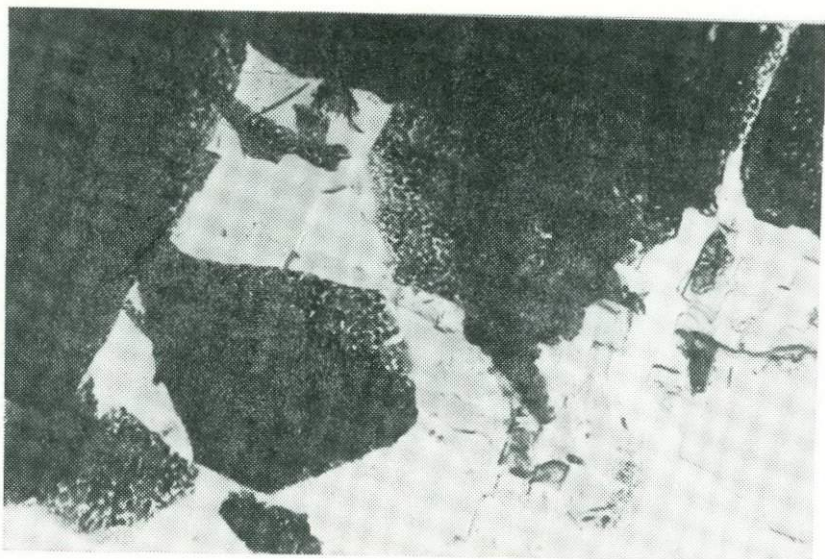


Рис. 149. Псевдоморфозы тонкодисперсного флюорита по зернам томсенолита. Полевошпатовые метасоматиты Восточной Сибири. Обр. 30/79 С. В. Рябенко. Ув. 3000

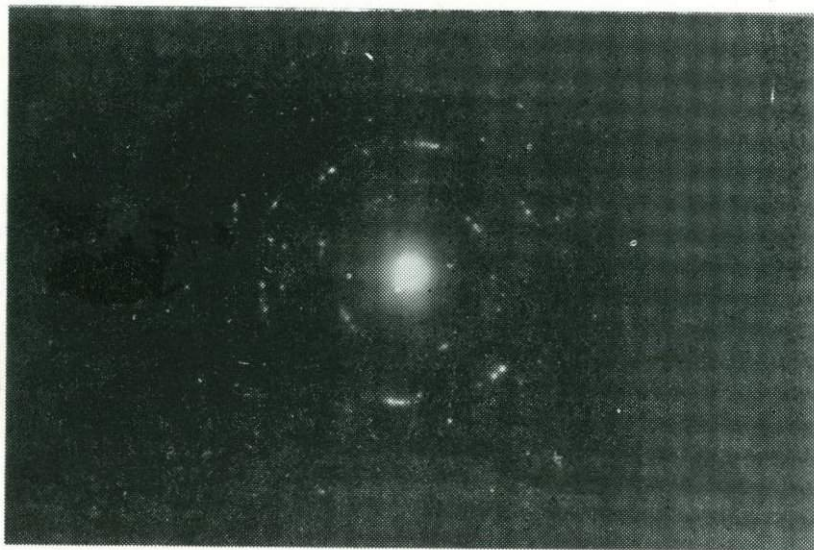


Рис. 149а. Микродифракционная картина флюорита в томсенолите

(см. рис. 132—134), колумбит и пирохлор не были встречены ни разу, хотя было просмотрено более 50 образцов из разнообразных типов месторождений. В касситеритах обычно присутствуют зерна многих железосодержащих минералов: магнетит, гематит и другие, которые наблюдаются и в электронном микроскопе, но чаще других на репликах фиксируются микровключения гётита, более редкие шпинели—магнезиоферрит и герцинит. Кроме того, нашими работами во многих касситеритах были выявлены мельчайшие глобулы гидростаннатов железа и кальция, другими методами не обнаруженные [25].

Электронно-микроскопическое изучение цирконов из карбонатитового месторождения Восточного Саяна очень ярко показало их микроассоциацию. В этом массиве циркон отмечается в небольших количествах, но постоянно. Обычно он появляется в наиболее поздних, существенно амфиболовых кальцитовых карбонатитах. Циркон ассоциирует с флогопитом, небольшими количествами магнетита, пирита, гематита. Редкометалльная минерализация в карбонатитах представлена пирохлором, реликтовыми гатчеттолитом и циркелитом. Циркон образует прекрасные кристаллы в виде дипирамид со слабым развитием призмы, нередко агрегаты из многочисленных мелких кристалликов циркона. Размер кристаллов не превышает 1—2 мм. Цвет минерала густо-розовый, блеск стеклянный. Циркон также наблюдается в виде тонкозернистого сахаровидного агрегата, образующего псевдоморфозы по бадделенту и циркелиту.

Химический состав циркона из карбонатитов представлен в табл. 7. Минерал характеризуется высокими количествами  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ ; из элементов-примесей присутствуют: Nb—0,5 %  $Nb_2O_5$ , Al—2 %  $Al_2O_3$ , Hf—0,5 %  $HfO_2$ ; в десятых долях процента —  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $N_2O_3$ , CaO, MgO; в сотых —  $U_3O_8$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $(La, Ce)_2O_3$ ,  $ThO_2$ , MnO.

Микроскопически монокристаллы циркона обычно имеют микроблочное строение, появляются микроструктуры, свидетельствующие об интенсивной перекристаллизации циркона. В некоторых случаях наблюдается коррозия поверхности блоков, иногда весьма интенсивная. Именно в участках интенсивной перекристаллизации и развития структур растворения появляются микровключения минеральных фаз, характерные для большинства изученных образцов циркона из карбонатитов.

В цирконах в небольших количествах, но постоянно наблюдаются игольчатые кристаллы, длина которых во много раз превышает ширину: длина призматических кристаллов достигает 25 мкм, ширина — лишь 1 мкм (рис. 150, 151, 151a). Микродифракционные исследования позволили отнести этот минерал к катаплету, основные значения отражений которого ( $n \cdot 10^{-1}$  нм): 6,40; 3,79; 3,15; 3,08; 1,98; 1,73; 1,67; 1,52. По данным спектрального анализа натрий в цирконах отсутствует, но постоянно присутствует кальций, поэтому наблюдаемые микровключения были отнесены к Ca-катаплету. Обычно совместно с катаплетом отмечается появление

мельчайших зернышек, образующих скопления. Микродифракционно они были определены как магнетит (см. рис. 150).

На отдельных участках исследуемой поверхности образца циркона наблюдались кристаллы, состоящие из агрегата тонкодисперсных частичек, дающих микродифракционную картину кальциррита (рис. 152, 152a). Очевидно, тонкодисперсные частички яв-

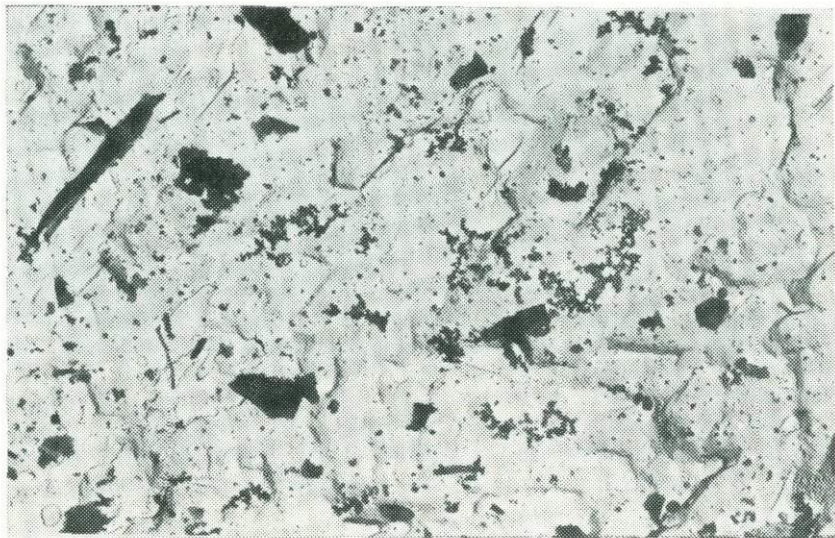


Рис. 150. Микровключения игольчатого Са-катаклеита и мелкозернистого магнетита в цирконе из карбонатитов Восточного Саяна. Обр. 110-9 В. С. Гайдуковой. Ув. 5000

ляются реликтовым кальцирритом, сохранившимся при развитии амфибол-кальцитовых карбонатитов по более ранним карбонатитам, содержащим кальциррит.

В некоторых образцах циркона отмечались скопления зерен неправильной формы, представляющих собой реликтовый циркелит (рис. 153). Причем в тех случаях, когда в электронном микроскопе отмечался реликтовый циркелит, он наблюдался в образцах и пробах в ассоциации с цирконом.

Иногда в образце циркона отмечались скопления мелких зернышек (рис. 154, 154a), по микродифракции отнесенных к фазе типа кубического  $ZrO_2$  (табл. 11). А. А. Конев и В. С. Самойлов [21] описали из кальцифиров Тажеранского массива (Прибайкалье) новый минерал — тажеранит, который является природным аналогом кубической модификации  $ZrO_2$  со значительными количествами титана и кальция. Последнее обстоятельство очень важно, так как, очевидно, именно примесь титана и кальция делает кубическую окись циркония устойчивой в природе. Не исключено, что встреченная нами кубическая окись  $ZrO_2$  в цирконе также содержит эти стабилизирующие элементы, так как они типоморфны для карбона-

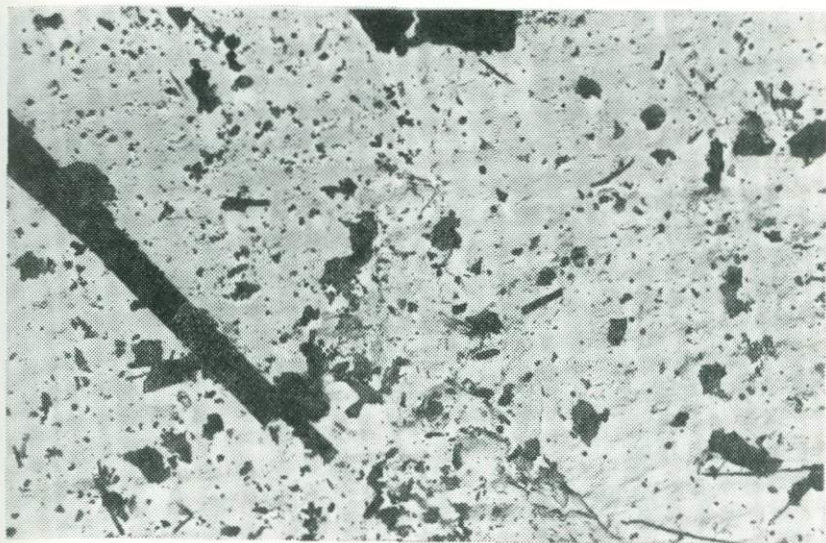


Рис. 151. Игльчатый кристалл Са-катаклита в цирконе из карбонатов Восточного Саяна. Обр. 110-9 В. С. Гайдуковой. Ув. 3000

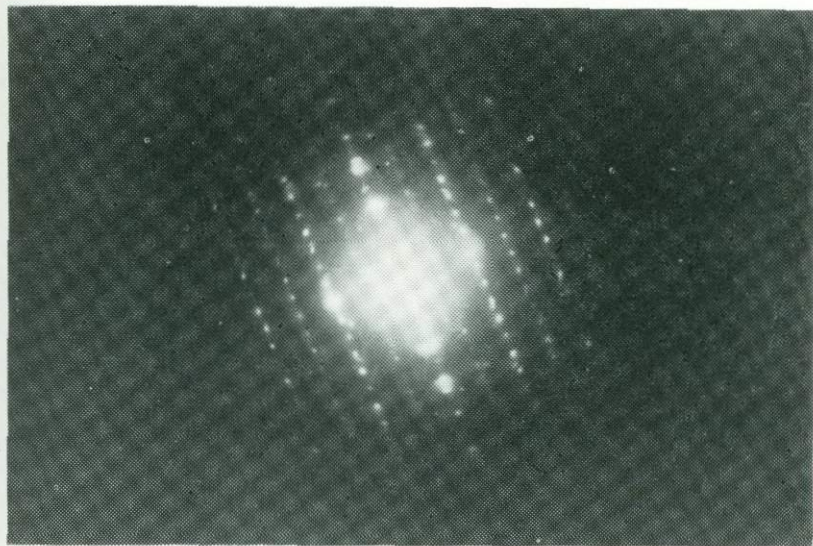


Рис. 151а. Микродифракционная картина от призматического кристалла катаклита в цирконе

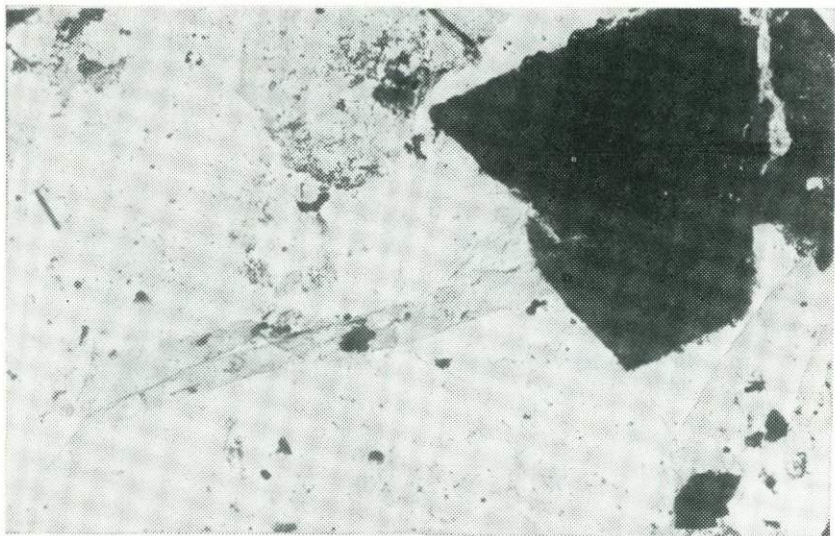


Рис. 152. Тонкодисперсный кальцитит (черное зерно) в цирконе из карбонатов Восточного Саяна. Обр. 110-9 В. С. Гайдуковой. Ув. 5000

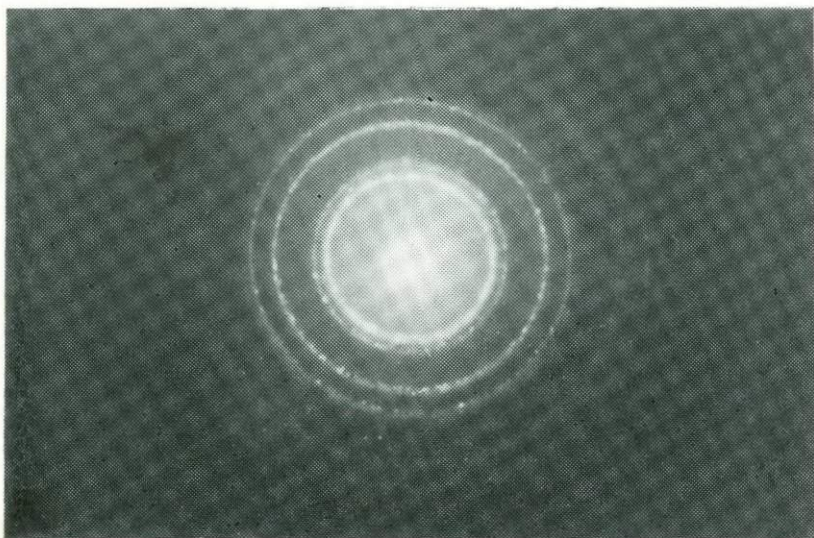


Рис. 152а. Микродифракционная картина от тонкодисперсного кальцитита в цирконе

титов. В единичных случаях в цирконах наблюдалась пленка, состоящая из тонкодисперсных частичек, отнесенных по данным микродифракции к окислу типа  $\text{ThO}_2$  (см. рис. 87). Пленка располагается в капиллярных трещинках зерен циркона. В одном случае наблюдались также закономерные пластинчатые выделения торита (см. рис. 114).

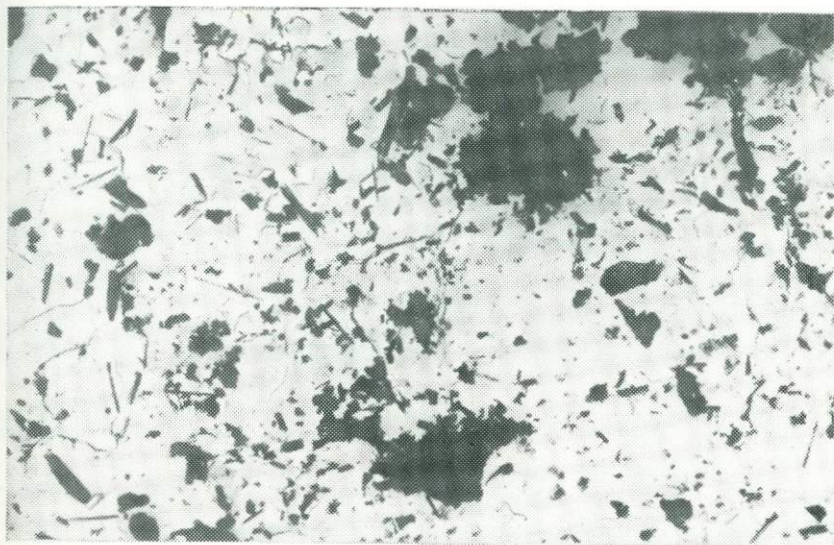


Рис. 153. Реликтовый циркелит (скопление черных зерен) в цирконе из карбонатов Восточного Саяна. Обр. 110-9 В. С. Гайдуксвой. Ув. 3000

Электронно-микроскопическое изучение мелкозернистого сахаровидного агрегата циркона из псевдоморфоз по бадделенту и циркелиту показало отсутствие в них микровключений каких-либо минеральных фаз. Они состоят из мельчайших зернышек (сотые доли микрометра) циркона, рассеянных или дающих скопления в монокристалле (рис. 155), что свидетельствует о неоднократном переотложении материала, его перекристаллизации и преобразовании первоначально мелкозернистого агрегата в более крупные кристаллы циркона.

Электронно-микроскопическое исследование цирконов из карбонатов показало возможности этого метода в расшифровке химизма процесса даже в том случае, когда ранние его стадии затусшеваны более поздними.

Известно, что в ходе карбонатитового процесса происходит увеличение его кислотности [30]: ранние минералы циркония становятся неустойчивыми минеральными формами, причем на поздних стадиях процесса окислы сменяются силикатами. Эти явления хорошо наблюдаются макроскопически: кальцитрит, образующийся

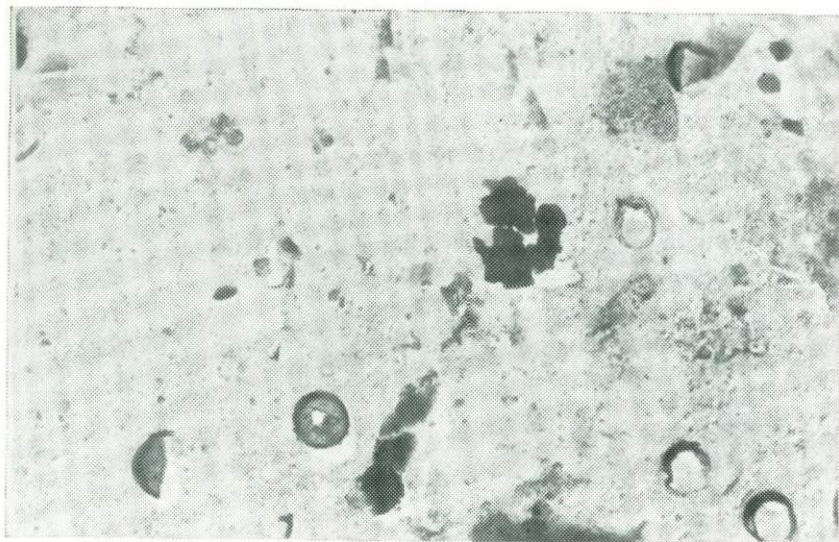


Рис. 154. Скопление зерен (в центре), являющихся по микродифракции кубическим окислом  $ZrO_2$  (тажеранит) карбонатитов Восточного Саяна. Обр. 3043 В. С. Гайдуковой. Ув. 7500

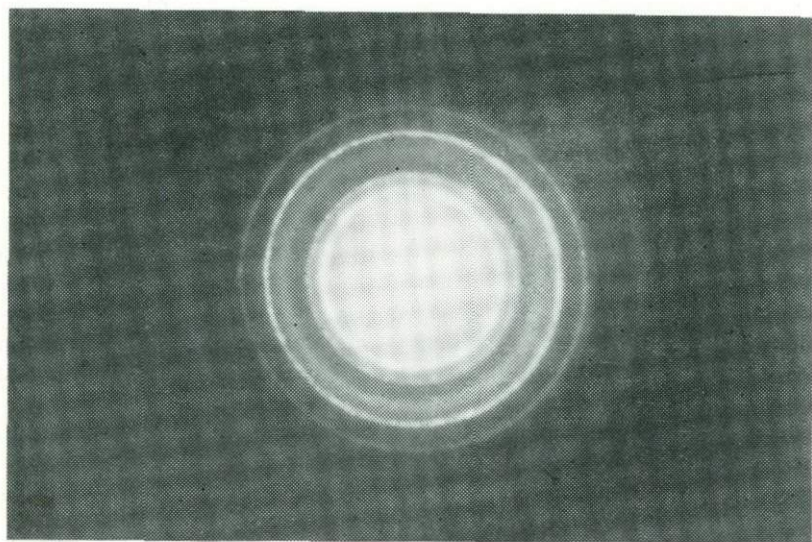


Рис. 154а. Микродифракционная картина кубического  $ZrO_2$

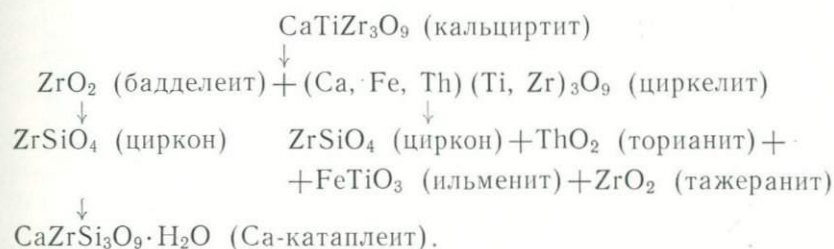
на первой стадии карбонатитового процесса, во второй стадии сменяется бадделентом и циркелитом, которые в третьей стадии сменяются цирконом, или появляются псевдоморфозы по более раннему циркелиту в виде агрегатов циркон+ильменит. В электронном микроскопе видны более тонкие детали: реликты ранних минералов — кальцитита и циркелита — в цирконе в виде тонкодисперсных образований. Попутно из освободившихся компонентов в не-

Таблица 11

Рентгенометрические данные по  $ZrO_2$

Фаза в цирконе		Тажеранит (Прибайкалье)		Синтетический	
$d, 10^{-1}$ нм	$hkl$	$d, 10^{-1}$ нм	$I$	$d, 10^{-1}$ нм	$I$
2,95	111	2,94	10	2,92	100
2,56	200	2,55	6	2,53	60
1,78	220	1,804	10	1,800	100
1,44	222	1,474	4	1,464	30
1,26	400	1,277	4	1,267	30
$a=5,07 \cdot 10^{-1}$ нм		$a=5,108 \cdot 10^{-1}$ нм		$a=5,07 \cdot 10^{-1}$ нм	

больших количествах могут образовываться окислы Zr, Th, Fe и Ti (тажеранит, торрианит, ильменит) — минеральные фазы, подтверждающие увеличение кислотности процесса:



Таким образом, микроассоциация в цирконах, представленная окислами и силикатами Zr, Th, Fe, Ti, помогает более полно представить химизм минералообразования в карбонатитах.

Электронно-микроскопическое изучение пироксенов из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири и карбонатитов Восточного Саяна позволило сделать следующие выводы. В редкоземельных пироксенах из полевошпатовых метасоматитов многие микрофазы, наблюдавшиеся на репликах, встречаются и в макроассоциациях. Одной из немногих микрофаз, встреченных лишь при изучении минерала в электронном микроскопе, является фаза, представленная пластинчатыми выделениями (рис. 156) гидроокислов урана (диагностированы микродифракционно).

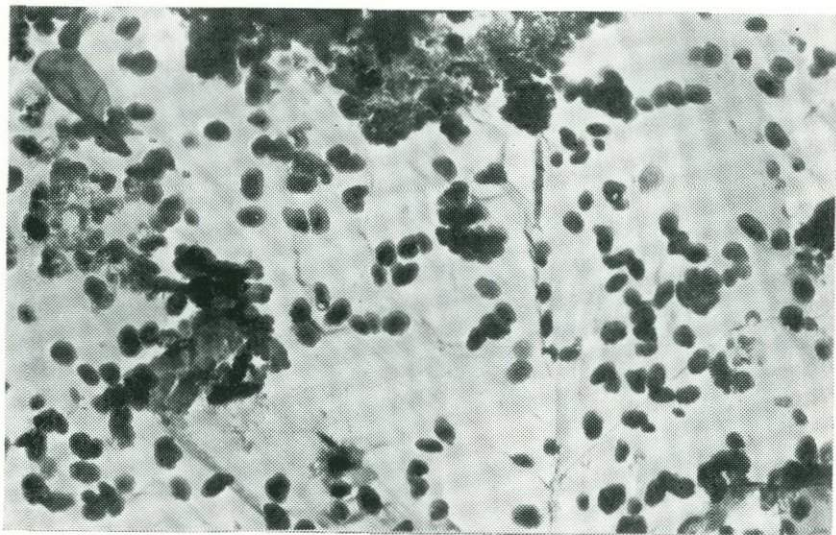


Рис. 155. Циркон из псевдоморфоз по циркелиту, мелкозернистый агрегат позднего циркона в монокристалле того же минерала. Карбонатиты Восточного Саяна. Обр. 41-12 В. С. Гайдуковой. Ув. 18 000

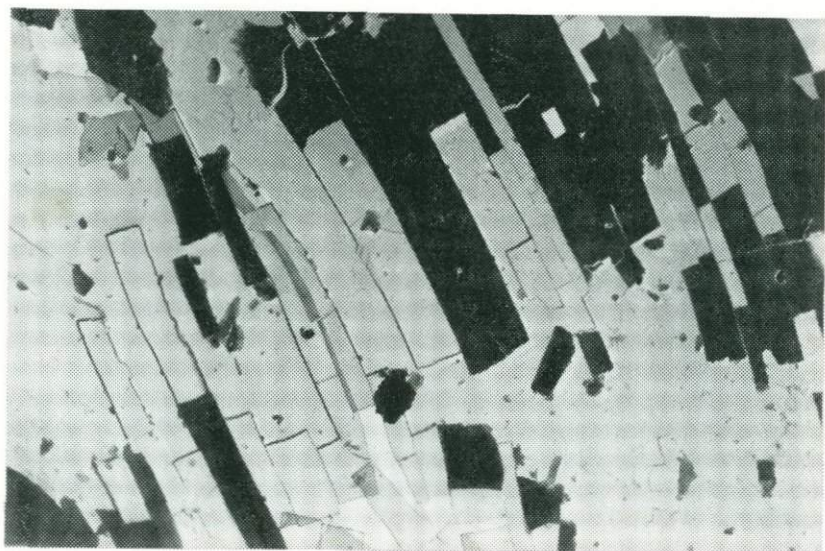


Рис. 156. Пластинчатые выделения гидроокислов урана в редкоземельном пирохлоре из полевошпатовых метасоматитов Восточной Сибири. Обр. 17/151 Т. Н. Шуриги. Ув. 7500

В пирохлорах из карбонатитов Восточного Саяна, так же как и в цирконах, четко выделяется особая микроассоциация минеральных микрофаз. Прежде всего, это появление в пирохлорах катаплетов, которые в макроассоциациях никогда не отмечались. Причем в цирконах, где натрий отсутствует, встречен Са-катаплет, в пирохлорах — его натриевая разновидность (рис. 157, 159). Интересно появление в этих пирохлорах микровключений урановых минералов. Так, на рис. 158 видна сильно проработанная растворами поверхность скола пирохлора с включениями овальной формы, по краям зерен происходит извлечение вещества на реплику в виде колец. Данные микродифракции показывают, что обособления, по-видимому, являлись двуокисью урана, которая, разрушаясь, переходит в гидроокисел урана. На микродифрактограммах фиксируются кольцевые и очень диффузные отражения — (111), (200) и очень редко (220). В другом образце на корродированной поверхности пирохлора, имеющего реликты первичной полосчатой микроструктуры, появляется скопление мелкозернистого минерала (рис. 159, 159а), имеющего микродифракционную картину, отвечающую кларкеиту  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

На основании сказанного можно сделать выводы.

1. Каждый минерал в различных условиях всегда ассоциирует с другими минералами, образуя характерные минеральные ассоциации, анализу которых посвящено большое число работ. Анализ минеральных и в первую очередь парагенных ассоциаций, как известно, является основой для понимания условий их образования.

В минералах наряду с привычными для нас макроассоциациями существуют свои специфические микроассоциации и микропарагенезисы, присутствующие только внутри них самих. Эти микроассоциации выявляются электронно-микроскопическими методами, особенно в случае их комплексирования с другими методами исследования.

2. Микроассоциации в минералах возникают вследствие различных причин: а) в результате распада твердых растворов при изменении внешних физико-химических условий; б) при выщелачивании поздними растворами из матрицы минерала определенных элементов и их переотложения в форме собственных минеральных фаз по границам блоков, трещинкам и др.; в) при осаждении из протекающих растворов вдоль трещины и границ блоков минерала-хозяина ряда элементов, благодаря химическим реакциям и электрическим явлениям, а также благодаря притягивающему ориентирующему влиянию самого минерала; г) благодаря явлениям соосаждения, когда ряд элементов переносится в форме единых по типу комплексных соединений, которые распадаются при близких физико-химических параметрах.

3. Изучение микроассоциаций минерала позволяет расшифровать сложные условия существования самих минералов.

4. Приведенные примеры микроассоциаций минеральных микрофаз еще раз показывают важность их диагностики электронно-микроскопическими методами, тогда как при использовании мето-

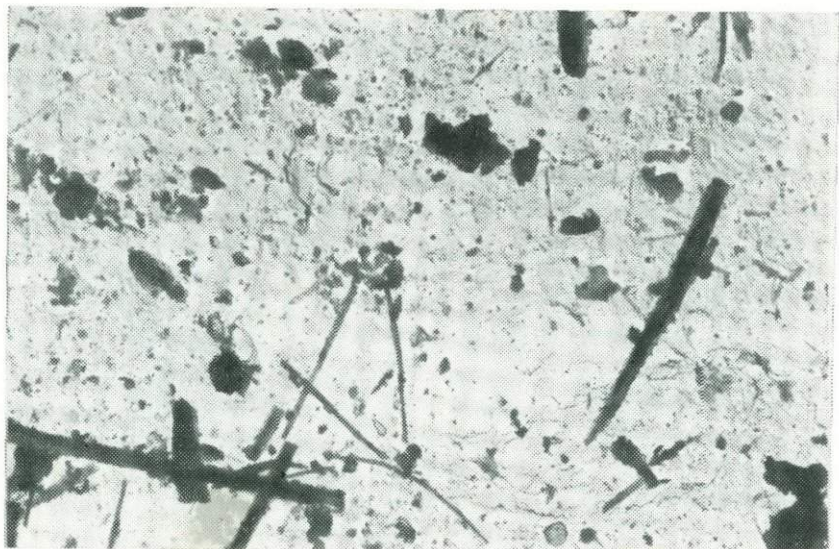


Рис. 157. Игольчатые кристаллы Na-катаклита в уранпирохлоре из карбонатов Кольского полуострова. Обр. ТВ-1 Н. С. Барсуковой. Ув. 5000

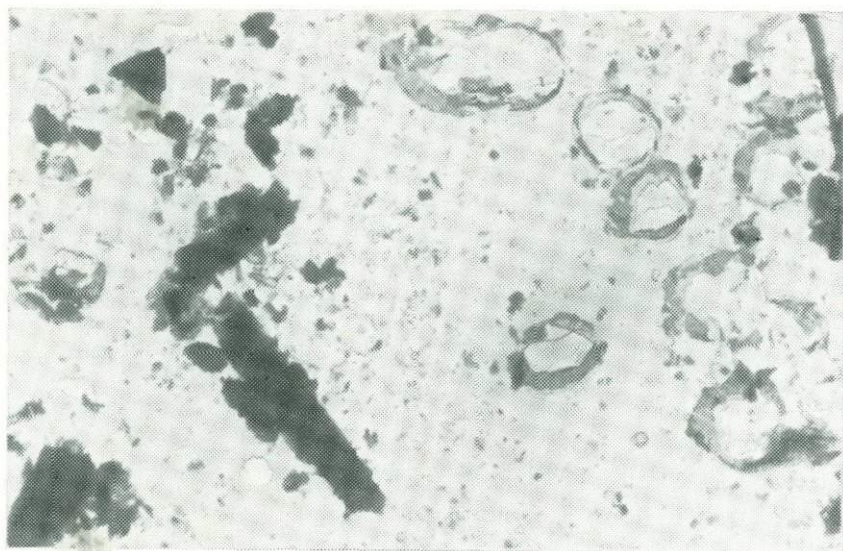


Рис. 158. Микровключения Na-катаклита (призматические кристаллы) и гидрохлоридов урана (овальные зерна) в пирохлоре из карбонатов Восточного Саяна. Обр. 4807 В. С. Гайдуковой. Ув. 7500

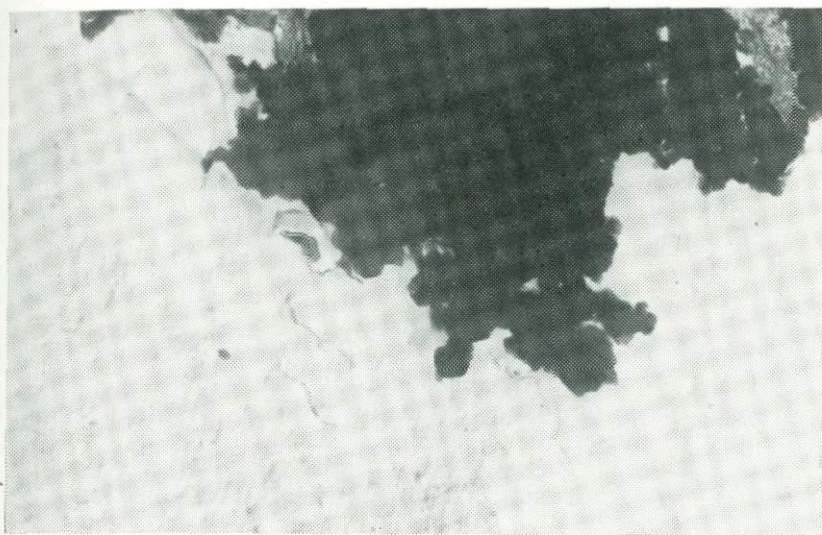


Рис. 159. Тонкодисперсный кларкеит в пирохлоре из карбонатитов Восточного Саяна. Обр. 4814 В. С. Гайдуковой. Ув. 13 000

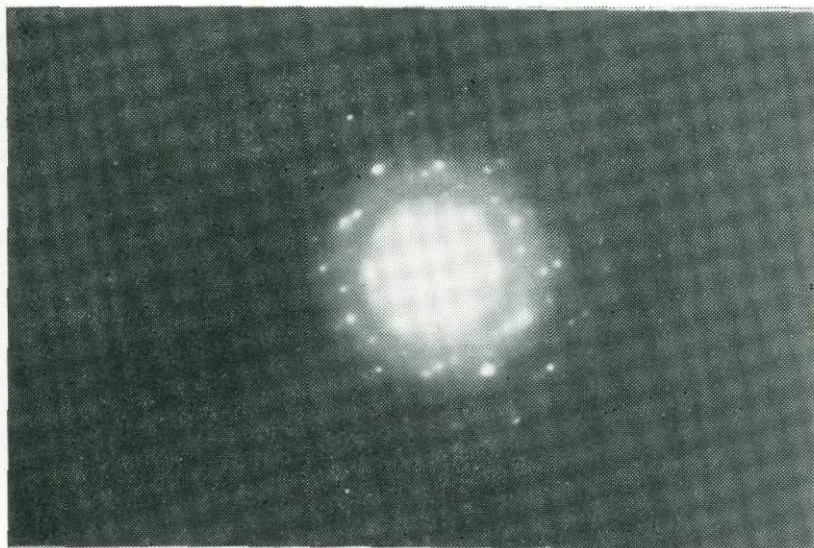


Рис. 159а. Микродифракционная картина тонкодисперсного кларкеита в пирохлоре

да аналогии многие микрофазы, не имеющие аналогов при макроскопическом изучении, были бы приписаны другим, сходным по морфологии минералам или остались бы недиагностированными.

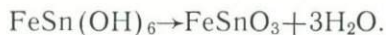
### ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В МИНЕРАЛАХ

Электронно-микроскопическое изучение минералов позволяет выявить механические микровключения минеральных фаз, являющихся носителями многих элементов-примесей. Сейчас уже невозможно говорить об изоморфной примеси элементов без электронно-микроскопического контроля. При отсутствии стехиометрии минерала изучение его в электронном микроскопе тем более обязательно.

В. С. Гайдуковой совместно с Л. Б. Ворониной детально изучено с помощью электронной микроскопии большое число образцов касситерита самого разного генезиса. По данным многих исследователей, известна тесная геохимическая связь олова с железом. Все касситериты всегда содержат повышенное количество железа, даже в бесцветных касситеритах количество  $\Sigma \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  не опускалось ниже 0,1—0,2 %, в темных же разностях эта цифра достигала 1—2 % и выше.

Комплексное изучение касситеритов, включающее электронную микроскопию, показывает, что основная масса железа входит в состав касситеритов в виде макро- и особенно микровключений железосодержащих минералов, состав которых изменяется в месторождениях различных формаций. Для касситеритов из редкометальных гранитов и пегматитов характерны минералы группы колумбита-танталита (по шлифам), тапиолита (в шлифах и на репликах). Касситериты из грейзеновых, кварцево-жильных месторождений содержат включения вольфрамитов, окислов и гидроокислов железа. Исследование касситеритов методом ЭПР показало, что изоморфное вхождение железа в их состав ограничено и составляет только тысячные доли процента.

Большой интерес представляют выявленные нашими работами гидростаннаты и станнаты железа в касситеритах практически всех высокотемпературных гидротермальных формаций. Грабб и Хеннефорд [44] еще в 1966 г. указывали на их существование. В процессе работы нами отмечено частое нахождение в касситеритах помимо железа воды, содержание которой обычно колеблется от 0,1 до 0,5 %, изредка доходит до 1 % и выше. По данным П. Л. Грабба и П. Хеннефорда, соединение  $\text{FeSn}(\text{OH})_6$  при нагревании до 320 °С переходит в  $\text{FeSnO}_3$  со структурой ильменита, что видно из реакции



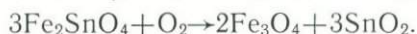
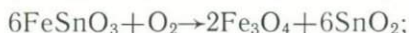
При изучении касситерита из близповерхностных грейзенов месторождения Одинокое (Якутия) методом мессбауэровской спектроскопии (ЯГР) выявлена фаза со структурой ильменита, а поскольку титан в этих образцах отсутствует, то эти микровключения

следует отнести к фазе  $\text{FeSnO}_3$ . Присутствие в касситерите, образовавшемся в условиях незначительного давления, шариков, состоящих частично из  $\text{FeSn}(\text{OH})_6$  (см. рис. 153, 154), а частично из  $\text{FeSnO}_3$ , свидетельствует о том, что температура образования касситерита была порядка 320—340 °С. Интересно, что в этом же интервале температур происходит удаление основной массы воды (в минерале содержится 1 %  $\text{H}_2\text{O}$ ), заключенной в касситерите (300—400 °С). По-видимому, содержание воды в касситеритах в основном связано с наличием в них гидростаннатов. Таким образом, присутствие в касситерите  $\text{FeSn}(\text{OH})_6$  или  $\text{FeSnO}_3$ , или их обоих может быть использовано для целей геотермометра.

Следует указать, что минерал  $\text{FeSn}(\text{OH})_6$  встречается в природе не только в касситеритах, но и в зоне окисления в результате изменения станнина. Он был выделен, проанализирован и назван натанитом [23]. В касситеритах, изученных нами электронно-микроскопическим методом выявлены микрофазы со структурой магнетита, в то время как сами касситериты оказываются диамагнитными. Это обстоятельство позволяет предположить существование соединения со структурой магнетита состава  $\text{Fe}_2\text{SnO}_4$ , которое возникает в несколько иных термодинамических условиях:



Во многих касситеритах, наряду с гидростаннатами и станнатами железа, наблюдаются в больших количествах микровключения магнетита. Образование его может быть связано при достаточно высоком кислородном потенциале со следующими реакциями:



Образование гематита происходит в еще более окислительной обстановке, возможно возникновение и различных гидроокисей железа. Действительно, при изучении касситеритов в электронном микроскопе были отмечены включения гематита, гётита, слабо-раскристаллизованных гидроокислов железа.

При изучении в электронном микроскопе рубидийсодержащих микроклинов были получены интересные данные по форме нахождения рубидия в калиевых полевых шпатах. Исследование микроклинов из танталоносных пегматитов одного из месторождений Восточной Сибири показало появление в них пластинчатых микроструктур, характерных для калиевых полевых шпатов, с которыми ассоциирует редкометальное оруденение (см. раздел «Микростроение как информация об условиях образования минерала» и рис. 160). В них присутствует слюда—рубидийсодержащий биотит, количество рубидия в котором по данным исследований на приборе ЭММА около 3—4%. Подобная слюда явно наложенного характера, она отмечается в трещинах, межблочных пространствах

(рис. 161). С поздними процессами связано и развитие в капиллярных трещинах минерала в виде тончайшей пленки (рис. 162) со структурой типа слоистого силиката и с содержанием рубидия 15—20 %. К сожалению, при микрорентгеноспектральном изучении (на ЭММА-2) этот минерал «горит» под электронным пучком, поэтому исследование его пока до конца не доведено. Однако несомненно, что открыт в природе собственный рубидиевый минерал.



Рис. 160. Пластинчатая микроструктура рудного микроклина с микровключениями Rb-содержащей слюды. Обр. E-229 З. Г. Караевой. Ув. 22 000

В отличие от описанных микроклинов, в которых основная масса рубидия (валовое содержание до 4 %  $Rb_2O$ ) присутствует в собственных минеральных формах, в амазонитах из метасоматитов Восточного Забайкалья при постоянном содержании  $Rb_2O$  0,7—0,8 % в электронном микроскопе не были обнаружены какие-либо микровключения. Очевидно, в данном случае рубидий входит изоморфно в структуру калиевого полевого шпата.

При изучении бадделеита из карбонатитов нередко отмечается присутствие в них заметных количеств ниобия и тантала. В электронном микроскопе в бадделеитах из Ковдорского месторождения наблюдаются многочисленные микровключения кристаллов пирохлора. Они могут располагаться на сильно корродированной поверхности бадделеита (рис. 163) или по межблочным пространствам.

Уже упоминалось о своеобразной форме нахождения олова в оловосодержащем гранате из скарнов. Остановимся на этом примере более подробно. Макроскопически выделенные монокристаллы имеют микроблочное строение (рис. 164). Блоки различной ве-

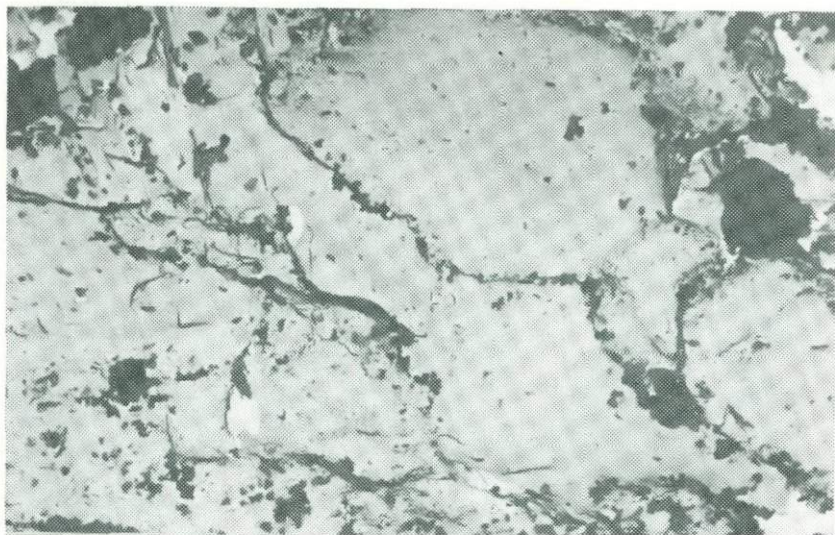


Рис. 161. Развитие в межблочных пространствах полевого шпата тонкодисперсной Rb-содержащей слюды. Пегматиты Восточного Саяна. Обр. Е-229 З. Г. Караевой. Ув. 3000

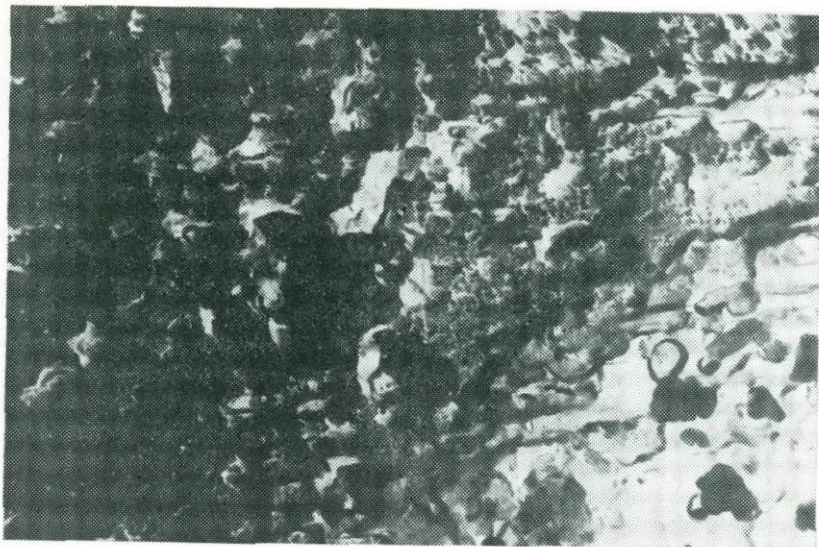


Рис. 162. Пленочный рубидиевый минерал в микроклине из пегматитов Восточного Саяна. Обр. Е-229 З. Г. Караевой. Ув. 5000

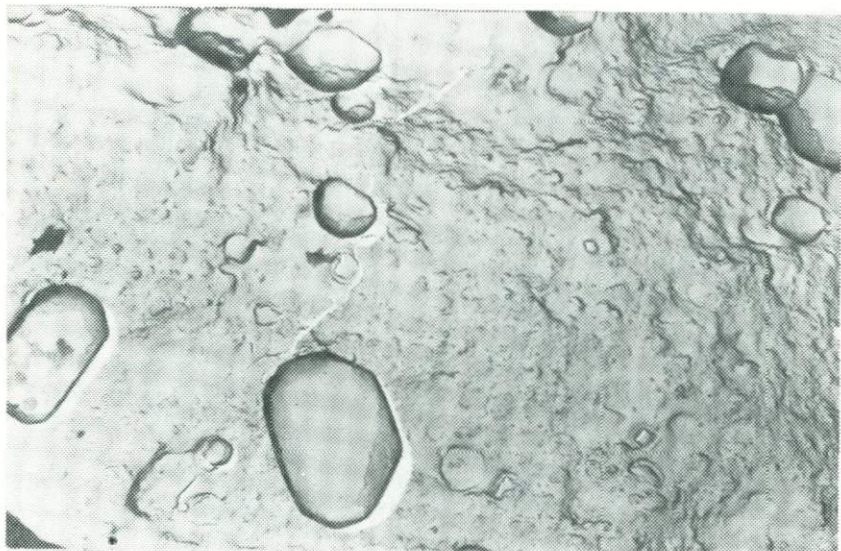


Рис. 163. Микровключения пирохлора на корродированной поверхности бадделита из карбонатитов Ковдорского месторождения. Обр. 5169 Н. С. Барсуковой. Ув. 15 000

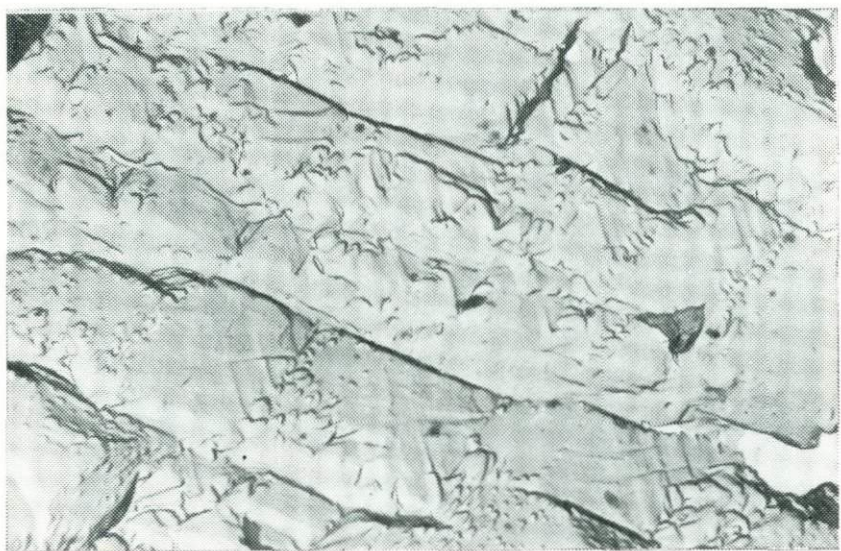


Рис. 164. Микроблочное строение оловосодержащего граната из скарнов Кольского полуострова. Обр. 0439 И. М. Григорьева. УВ. 15 000

личины приблизительно с ортогональным поперечным сечением; поверхность их шагреневая, сильно корродированная, что, очевидно, связано с процессами природного выщелачивания отдельных компонентов минерала, утратившего свою монокристалльную целостность. Здесь уже выявляются начальные стадии новообразований по основной минеральной матрице, появляются более мелкие блоки, в отдельных участках наблюдаются решетчатые структуры

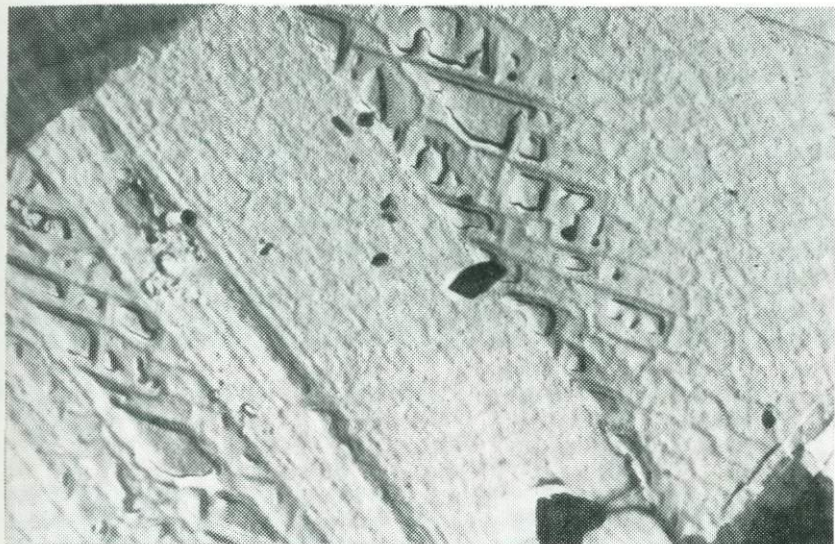


Рис. 165. Зональная неоднородность оловосодержащего граната из скарнов Кольского полуострова. Обр. 0439 И. М. Григорьева. Ув. 15 000

распада твердого раствора. По-видимому, первичная неоднородность компонентов в гранате приводит к зональному его изменению при последующих условиях существования (рис. 165). Типичные пластинчатые структуры распада приведены на рис. 112.

К сожалению, нам не удалось извлечь выделяющиеся фазы на реплику, поэтому не было возможности их идентифицировать. Однако на дифрактограммах этого же граната наблюдаются уширение максимумов отражений на больших углах и их расщепление, что позволяет сделать вывод о присутствии в данном образце двух гранатов с близкими, но не идентичными параметрами элементарной ячейки.

В гранате присутствует 1,45 %  $\text{SnO}_2$ , микровключения касситерита не обнаружены. На электронно-микроскопических снимках в участках, где наблюдались микроблочная структура и решетчатые структуры распада, обязательно присутствовали микровключения новообразованного минерала. Вначале, при переходе от мелких блоков граната, зерна минерала имеют неправильную форму (рис. 166), затем формируются удлинённые кристаллы в 1—3 мкм

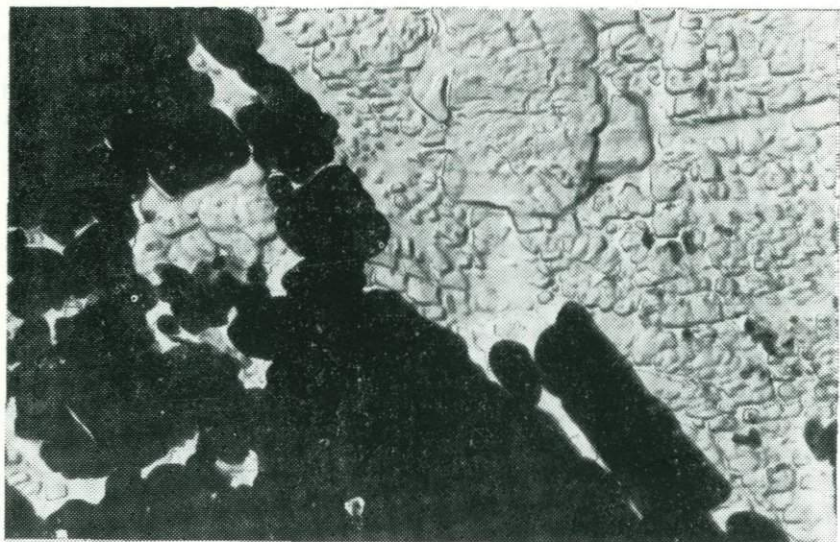


Рис. 166. Микровключения экерита в оловосодержащем гранате из скарнов. Обр. 0439 И. М. Григорьева. Ув. 15 000

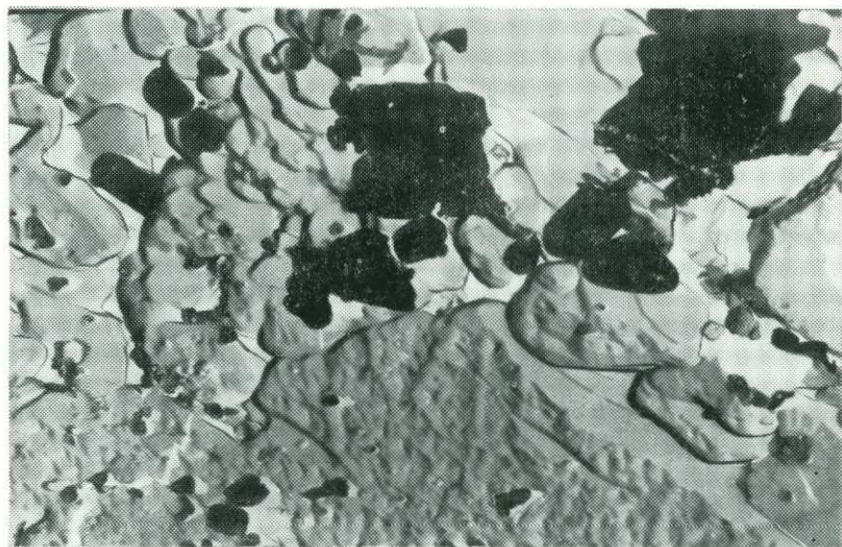


Рис. 167. Скопление кристаллов экерита в оловосодержащем гранате из скарнов. Обр. 0439 И. М. Григорьева. Ув. 15 000

(рис. 167). Микрофракционные исследования показали, что межплоскостные расстояния минерала соответствуют параметрам недавно открытого алюмосиликата кальция и олова — экерита  $\text{Ca}_2\text{SnAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_6$  (табл. 12).

Обнаружение в гранатах участков со структурами распада и присутствие в них экерита позволяют сделать вывод, что первоначально олово входило в структуру граната изоморфно, затем при изменении физико-химических условий произошел распад твердого раствора с выделением оловосодержащей фазы — экерита, т. е. обособление в самостоятельную фазу элемента, несвойственного кристаллической структуре граната, который и «сбрасывает» его в ходе дальнейшего процесса.

Таблица 12

Рентгенографические данные экерита

Экерит			Микровключения в Sn-гранате	
$hkl$	$d, 10^{-1}\text{нм}$	$I$	$d, 10^{-1}\text{нм}$	$I$
111	5,257	90	5,25	9
111	4,812	100	4,87	10
211	4,116	10	4,12	1
400	3,882	50	3,90	5
112	3,359	40	3,35	6
221	3,229	50	3,21	5
112	3,116	30	3,10	3
221	3,021	80	3,04	7
412	2,767	20	2,74	3
422	2,351	30	2,40	6
221	1,973	5	1,88	3
224	1,675	10	1,67	1

При электронно-микроскопическом изучении пироксенов из двух генетических типов пород — полевошпатовых метасоматитов и карбонатитов — прежде всего ставился вопрос о форме нахождения в них таких элементов-примесей, как P, Si, U, Zr, Fe.

Количество фосфора в изученных пироксенах (по химическим и спектральным анализам) незначительно (сотые доли процента), и оно связано, очевидно, с микровключениями апатита, которые неоднократно отмечались и в шлифах, и на репликах образцов. Содержание кремния в пироксенах иногда достигает значительных величин (в изученных образцах до 5 %  $\text{SiO}_2$ ), и его форма нахождения в минерале может быть различной. В пироксенах кремний, судя по проведенным исследованиям, является механической примесью, хотя форма этой примеси в пироксенах разных генетических типов неодинакова: 1) в пироксенах из полевошпатовых метасоматитов были встречены микровключения циркона и относительно

крупные зерна альбита в тесном сростании с пироксолом, а ИК-спектроскопия, выполненная Л. С. Солнцевой и Б. П. Солнцевым, подтвердила наличие полос поглощения, соответствующих альбиту и циркону; кварц в пироксолох не обнаружили ни электронная микроскопия, ни ИК-спектроскопия; 2) количество  $\text{SiO}_2$  в пироксолох из карбонатитов может достигать 9%. Рентгенографический метод ни разу не обнаружил в пироксолох кремнийсодержащих минеральных фаз, не были они выявлены и в электронном микроскопе. Только ИК-спектроскопия в титано-тантало-ниобатах с высокими содержаниями  $\text{SiO}_2$  (помимо пироксолов также в эшините и ферсмите) обнаружила наличие аморфного (опаловидного) кремнезема, т. е. механической его примеси. Поскольку основным диагностическим методом для микрофаз в электронном микроскопе является микродифракция, в данном случае аморфная фаза не была определена, даже если она и наблюдалась.

Уран, как известно, один из элементов, входящих в структуру пироксолоа, и расположен на месте Са. Пироксолол из метасоматитов содержит до 2%  $\text{U}_3\text{O}_8$ , гатчеттолиты (уранпироксололы) из карбонатитов до 10%  $\text{U}_3\text{O}_8$  и более, т. е. в гатчеттолитах этот элемент — один из главных катионов в позиции А; пироксолол из карбонатитов содержит так мало урана, что часто анализ не в состоянии его обнаружить (тысячные доли процента и менее). Несмотря на это, даже в пироксололах отмечаются специфические микровключения фаз, которые не отмечались макроскопически. При воздействии на пироксолол поздних растворов легче всего из структуры выщелачиваются натрий и уран. Дефектные пироксололы, образующиеся при этом, часто сохраняют свою кристалличность [31]. Натрий с ураном образуют специфическое соединение — кларкеит  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  (см. рис. 159), где уран шестивалентен, что свидетельствует об окислительной обстановке. В процессе выщелачивания происходит гидратация некоторых новообразованных фаз: так, например, появляются гидроокислы урана в пироксололах из метасоматитов (см. рис. 156) и карбонатитов (см. рис. 158). Таким образом, исследование показало, что уран в пироксололах находится в двух формах: изоморфной (при больших количествах урана — основная его часть) и механической.

Цирконий часто отмечается в составе пироксололов. В проведенных электронно-микроскопических исследованиях в пироксололах из метасоматитов (содержание  $\text{ZrO}_2$  0,2—0,4%) и карбонатитов (содержание  $\text{ZrO}_2$  до 1,5—2%) отмечались собственные минеральные формы циркония: циркон, бадделейт, На-катапелит.

Особенно интересно исследование двух образцов  $\text{Zr}$ -пироксолола из карбонатитов, где первоначально химическим анализом было определено до 30%  $\text{ZrO}_2$  (см. табл. 5). В этих образцах в электронном микроскопе был обнаружен ряд циркониевых минералов: реликтовый кальцитрит, бадделейт (рис. 168), циркон (рис. 169, 169а). После более тщательной отборки малого количества пироксолола химическим анализом было обнаружено в нем лишь около 2%  $\text{ZrO}_2$ , что, скорее всего, также связано с тонкой механической

примесь циркониевых микровключений, но увидеть их при отборке было уже невозможно.

Присутствие железа в составе пироклоров отмечается постоянно и нередко в значительных количествах (до 2—2,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В электронном микроскопе отмечались включения железосодержащих микрофаз в пироклорах — магнетита, гидрогётита, но их ко-

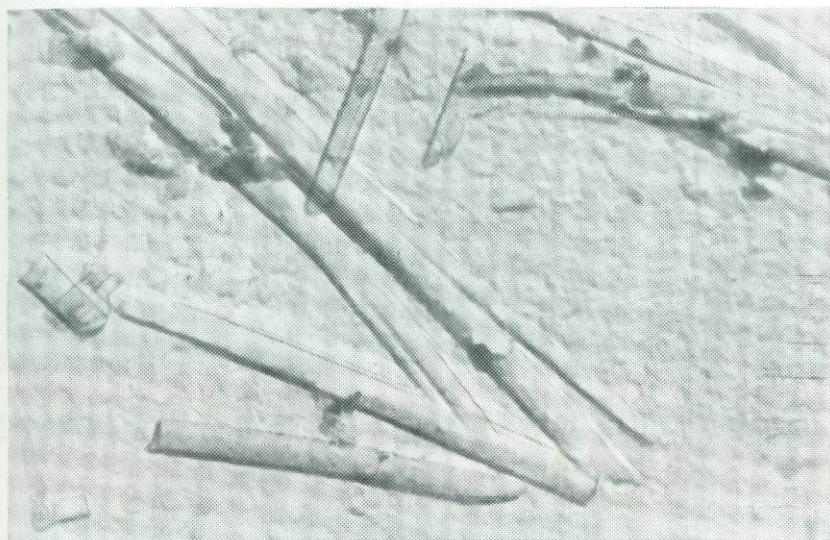


Рис. 168. Микровключения игольчатых кристаллов бадделейта в пироклоре из карбонатов Восточной Сибири. Обр. 44-А А. Г. Жабина. Ув. 18 000

личество ничтожно, и они не могут объяснить повышенные содержания железа. Значительные количества железа в пироклорах могут появиться лишь при развитии процесса колумбитизации, но для исследования были выбраны пироклоры, в которых этот процесс был не заметен. Мессбауэровская спектроскопия, проведенная В. В. Коровушкиным, показала, что железо в пироклорах присутствует как в трех-, так и в двухвалентном состоянии. Двухвалентное железо связано с появлением колумбита (хотя визуально процесс колумбитизации пироклора не был замечен), трехвалентное железо входит в структуру пироклора в октаэдрические позиции, т. е. является изоморфной примесью.

Методы электронной микроскопии во многих спорных случаях помогают решать вопрос о форме нахождения элементов-примесей. При изучении аксессуарного сфена из гранитоидов было отмечено заметное содержание в нем молибдена (сотые доли процента). В электронном микроскопе наблюдалась сильно корродированная поверхность сфена. На этой поверхности отлагается тонкодисперсный молибденит (по данным микродифракции), образующий пленку (рис. 170, 170а).

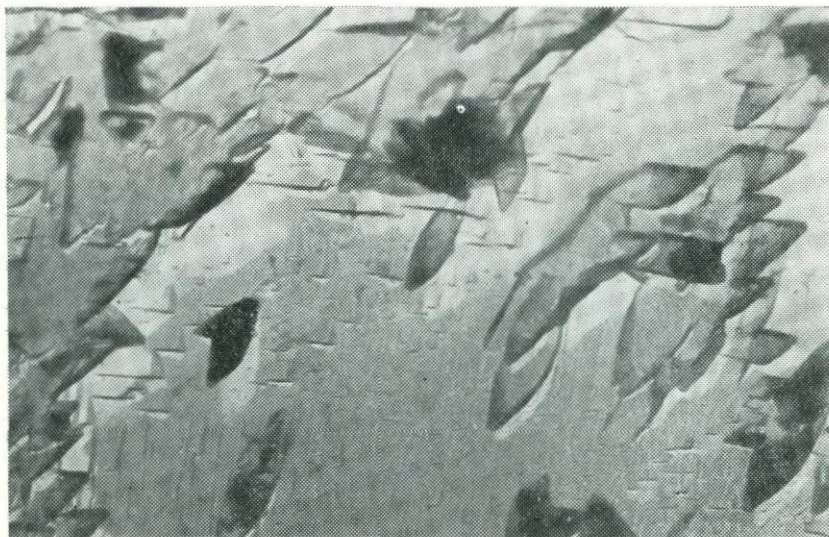


Рис. 169. Микровключения кристаллов циркона в пирохлоре из карбонатитов Кольского полуострова. Обр. 1809 А. Г. Жабина. Ув. 13 000

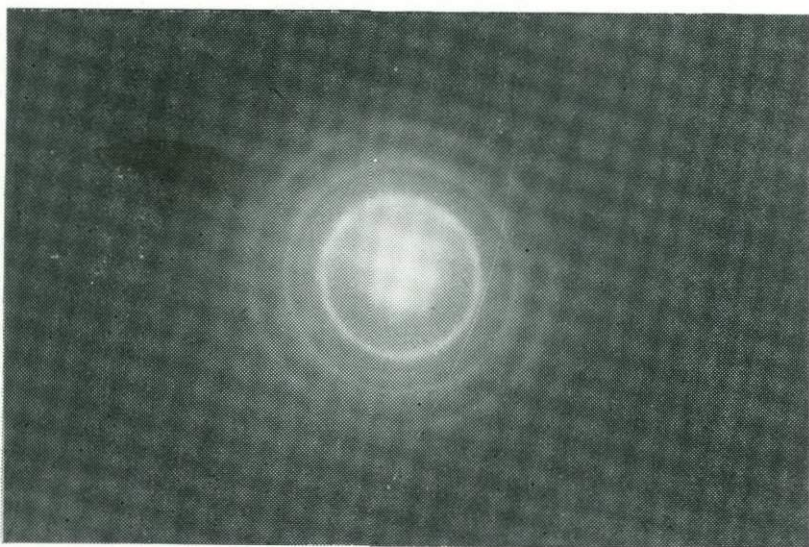


Рис. 169а. Микродифракционная картина от кристаллов циркона в пирохлоре

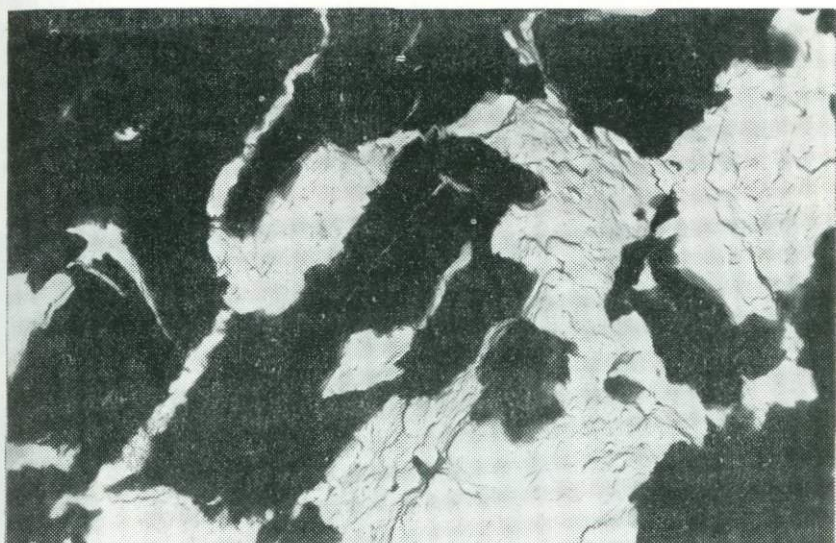


Рис. 170. Скопление тонкодисперсного молибденита в трещинке акцессорного сфена из гранитов. Обр. ТГ-20 В. Т. Покалова. Ув. 5000

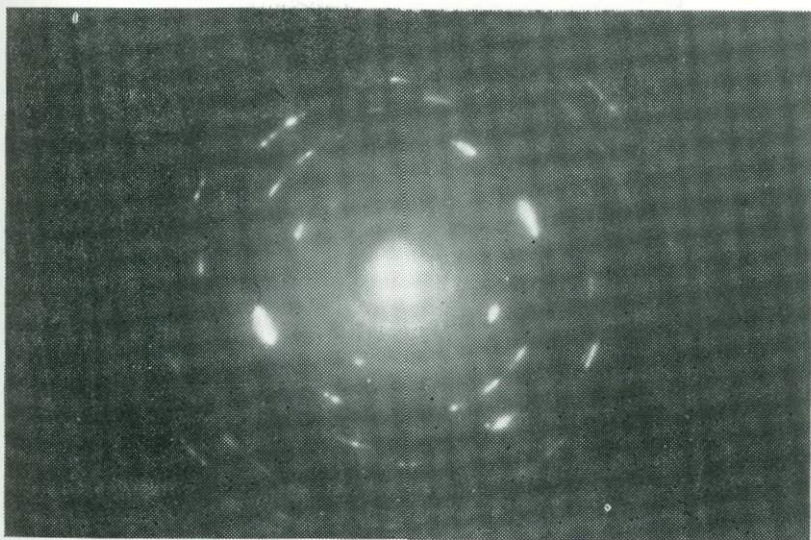


Рис. 170а. Микродифракционная картина от тонкодисперсного молибденита в сфене

Некоторые исследователи считают возможным изоморфное вхождение кремния в структуру магнетита. Автором при электронно-микроскопическом изучении магнетита с повышенным количеством кремния было обнаружено, что вокруг крупных зерен магнетита располагаются тончайшие волосовидные иголки галлуазита, которые как бы обволакивают зерна (рис. 171). Агрегаты зерен магнетита можно увидеть в шлифах; иголки, толщина стенок

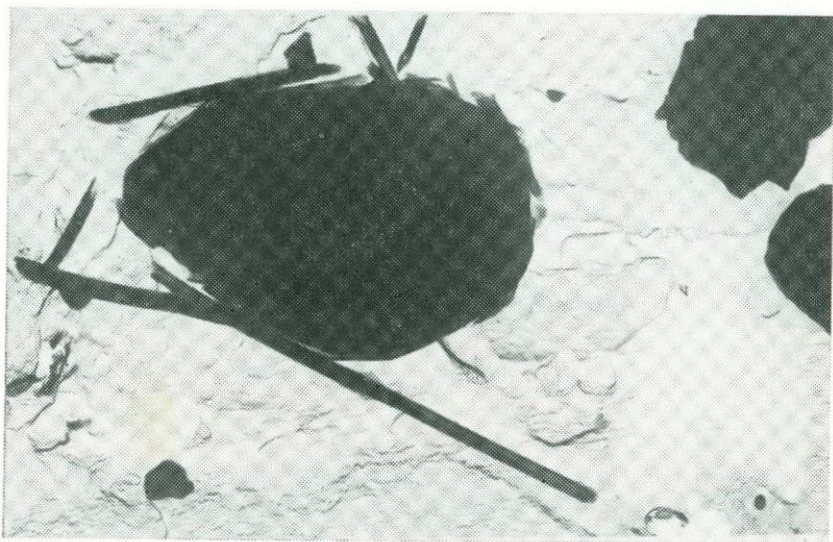


Рис. 171. Иголки галлуазита, окружающие зерно магнетита (магнетит из гематитовой руды). Обр. 1 Г. С. Момджи. Ув. 10 000

которых не более  $100\text{--}150 \cdot 10^{-1}$  нм, видны не будут. В этом случае, не применяя электронный микроскоп, можно сделать ошибочный вывод об изоморфном вхождении кремния в решетку магнетита. Иголки галлуазита, образующие как бы «рубашку» зерен магнетита, при обогащении попадают в магнитную фракцию. При этом, естественно, изменяются поверхностные свойства магнетита и в нем будет зафиксировано повышенное содержание кремния. Из рассмотренных данных можно сделать следующие выводы.

1. Существующие представления о весьма широком развитии в природе явлений изоморфизма, выделение особых типов изоморфных замещений и объяснение сложности состава многих минералов изоморфизмом чрезмерно преувеличены. Электронно-микроскопические исследования выявляют сравнительно узкий предел изоморфного вхождения элементов в состав минералов, не выходящих за пределы, установленные еще В. М. Гольдшмидтом и А. Е. Ферсманом.

2. Сложность состава большинства минералов объясняется чаще всего их гетерогенностью, наличием в них большого числа микрофаз.

3. В большинстве минералов наблюдаются по крайней мере две формы нахождения элементов — механическая, определяющаяся существованием элементов-примесей в виде микрофаз, и изоморфная. Соотношения между ними разные в различных типах месторождений.

4. В большинстве изоморфных рядов существуют разрывы смешимости (плагноклазы, пироксены, гранаты, колумбиты и др.). Многие твердые растворы в минералах, казавшиеся ранее гомогенными, по данным электронной микроскопии претерпевают распад.

5. Пересчитывать анализы минералов на кристаллохимические формулы и вводить в их состав все элементы, определенные анализами, без изучения их микронеоднородности нельзя.

6. Изучение форм нахождения элементов-примесей в минералах должно проводиться комплексом методов. Один какой-либо метод исследования не может дать правильного ответа. Необходимо отметить переоценку некоторыми исследователями роли микронзондовых исследований, на основании данных которых часто делаются выводы об изоморфизме. Микронзондовые исследования устанавливают однородность минералов только на уровне разрешающей способности микроанализатора.

Решение вопроса об изоморфном вхождении элементов в минералы невозможно решить без электронно-микроскопических исследований, которые целесообразно комплексировать с методами прямого определения элементов-примесей, входящих в решетку минерала (ЭПР, ЯГР и др.).

#### УСТАНОВЛЕНИЕ ВЕРОЯТНЫХ ФОРМ ПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ

Один из важных и перспективных вопросов, который можно решить с помощью электронной микроскопии, — это вопрос о химизме происходящих процессов и формах переноса элементов. Именно возможности этого метода, его высокая разрешающая способность могут помочь проникнуть в тайну природы, поскольку среди мельчайших микровключений, законсервировавшихся в минералах, могут оказаться и такие, которые объясняют химизм процессов, приводящих к образованию минералов, и состав тех комплексных соединений, в форме которых переносились компоненты. Задача эта очень сложная, поскольку подобные комплексы при образовании минеральных фаз, как правило, разрушаются. Существенную помощь в разрешении этих вопросов могут оказать также экспериментальные работы, показывающие возможные формы переноса тех или иных элементов. Исходя из этих исследований можно более целенаправленно искать микрофазы, возникающие на электронно-микроскопическом уровне. Эти микрофазы должны образоваться при распаде соединений, в форме которых переносятся эле-

менты. Без подобных экспериментальных сведений поиск форм переноса элементов происходит вслепую. При изучении минерала в электронном микроскопе часто остаются нерасшифрованными мельчайшие микровключения, для которых получены структурные и элементные характеристики (данные микродифракции и микро-рентгеноспектрального анализа на приборах ЭММА). Может быть именно среди таких микровключений и находятся неизвестные нам соединения.

При электронно-микроскопическом изучении касситеритов из многих высокотемпературных гидротермальных формаций отмечается большое число мелких шариков (размер в десятые—сотые доли микрометра), обычно образующих скопления. При больших увеличениях (до 100 000 раз) видно, что каждый шарик представляет собой скопление еще более мелких шариков, размер которых 10 нм и менее. Микродифракционное исследование показало, что некоторые шарики имеют структуру магнетита, другие—ильменита и, что наиболее интересно, гидростанната железа—натанит  $\text{FeSn}(\text{OH})_6$  (рис. 172, 172а, 173). Выше уже было показано, что минералы со структурой, близкой к магнетиту и ильмениту, являются их оловянными аналогами— $\text{Fe}_2\text{SnO}_4$  и  $\text{FeSnO}_3$ .

Шарики гидростанната железа нередко показывают нечеткую микродифракционную картину, а иногда вообще аморфны. В некоторых участках шарики гидростанната железа приобретают нечеткую кристаллографическую огранку и тогда с них получаются хорошие микродифрактограммы. Межплоскостные расстояния, полученные при их расчете, совпадают с данными синтетического соединения  $\text{FeSn}(\text{OH})_6$  [49]—аналога природного натанита. Весьма характерно также постоянное наличие в касситеритах мельчайших зерен флюорита и именно в тех образцах, где наблюдается гидростаннат железа (рис. 174). В этих же образцах повышено содержание воды, выделяющейся при температуре 300—400 °С (при 320 °С  $\text{FeSn}(\text{OH})_6$  переходит в  $\text{FeSnO}_3$ ).

Широкое развитие в касситеритах гидростаннатов железа и иногда кальция подтверждает точку зрения В. Л. Барсукова [3], базирующуюся на экспериментальных исследованиях, показавших, что перенос олова происходит в форме фторгидростаннатов типа  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH}, \text{F})_6]$  или  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH}, \text{F})_6]$ , устойчивых в щелочных и нейтральных растворах и распадающихся в кислотную стадию гидротермального рудообразования. Постоянное нахождение флюорита в этих касситеритах грейзеновых и кварцево-жильных месторождений свидетельствует о том, что при наличии в растворе кальция фтор при распаде этих комплексов и образовании касситерита связывается в форме флюорита.

В касситерите из грейзенов электронно-микроскопическим методом выявлены скопления тонкодисперсных частичек, пленок джалиндита  $\text{In}(\text{OH})_3$  (рис. 175, 175а). Этот минерал имеет структуру гидростаннатов и его формулу можно написать аналогично гидростаннатам  $\text{InIn}(\text{OH})_6$ . Весьма вероятно, что совместно с гидро-

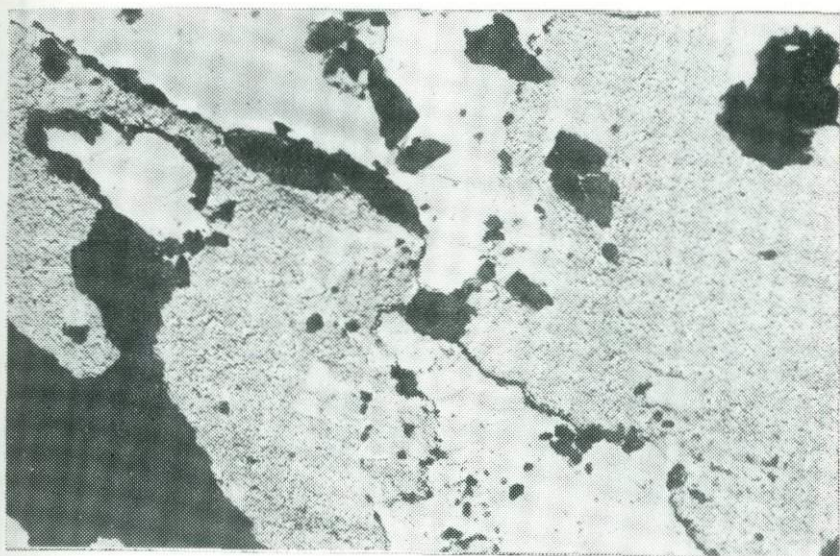


Рис. 172. Скопление зерен гидростанната железа (натанит) в касситерите из грейзенов. Обр. 576в Л. Б. Ворониной. Ув. 15 000

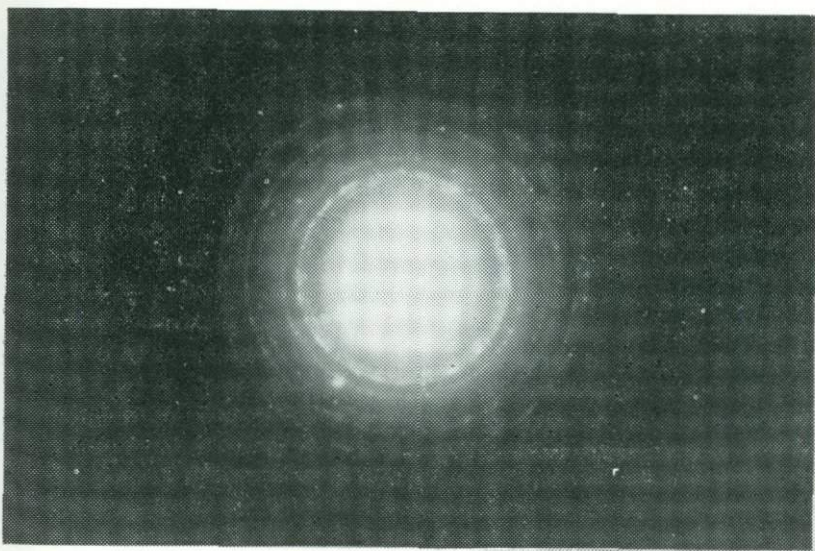


Рис. 172а. Микродифракционная картина гидростанната железа (натанита)

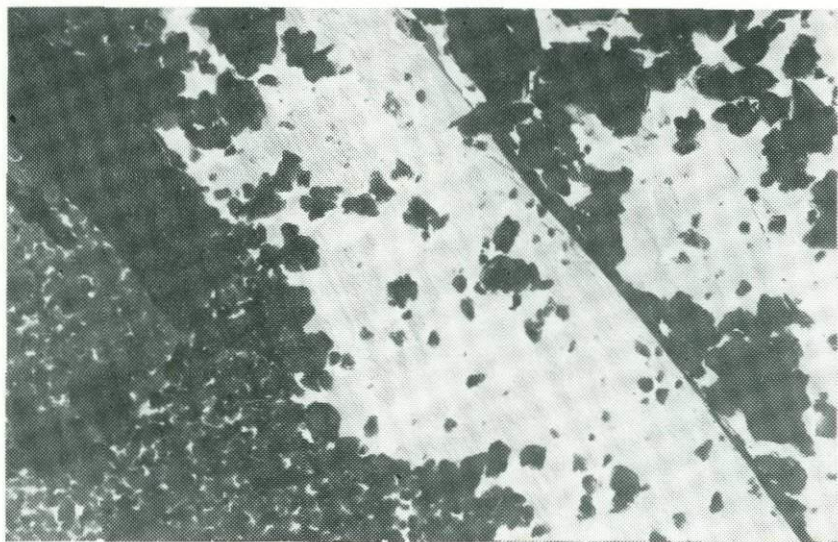


Рис. 173. Скопление мельчайших зернышек гидростанната железа и магнетита (крупные зерна) в касситерите из грейзенов Якутии. Обр. 484е-з Л. Б. Вороиной. Ув. 15 000

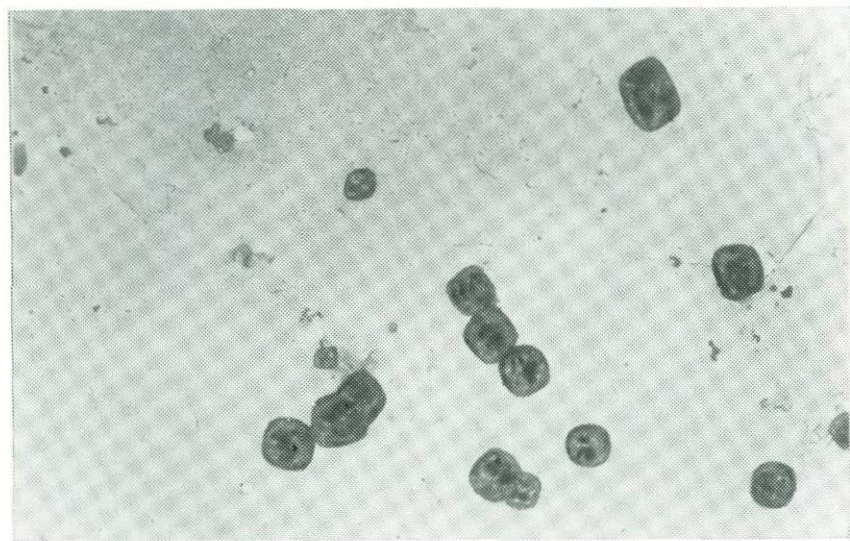


Рис. 174. Микровключения флюорита в касситерите из скарнов Украины. Обр. П-5 Л. Б. Вороиной. Ув. 15 000

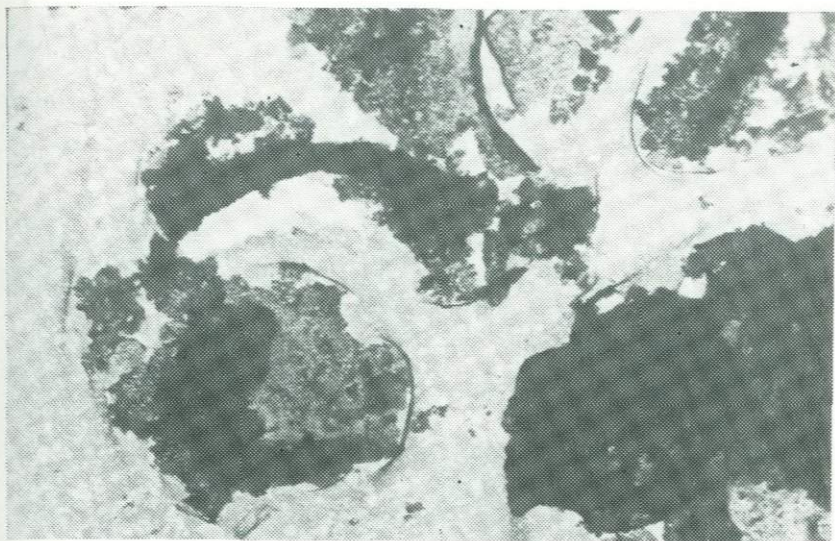


Рис. 175. Пленка, состоящая из тонкодисперсных частичек джалиндита  $\text{In}(\text{OH})_3$  в касситерите из грейзенов Алжира. Обр. 2 Л. Б. Ворониной. Ув. 15 000

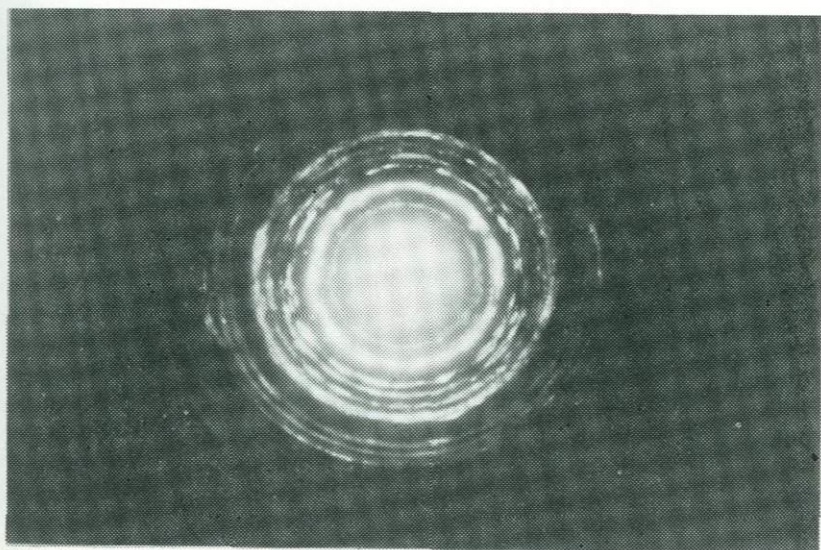


Рис. 175а. Микрофракционная картина, близкая к  $\text{In}(\text{OH})_3$

станнатовыми комплексами существуют и комплексы индиевые, которые образуют собственные минеральные формы.

Интересны с этой точки зрения находки в некоторых касситеритах сингенетичных микровключений герцинита (см. рис. 106, 107) и оловосодержащего галлуазита (см. рис. 99, 100). Микровключения алюминийсодержащих минералов, встреченные в касситеритах, были выявлены лишь при электронно-микроскопических

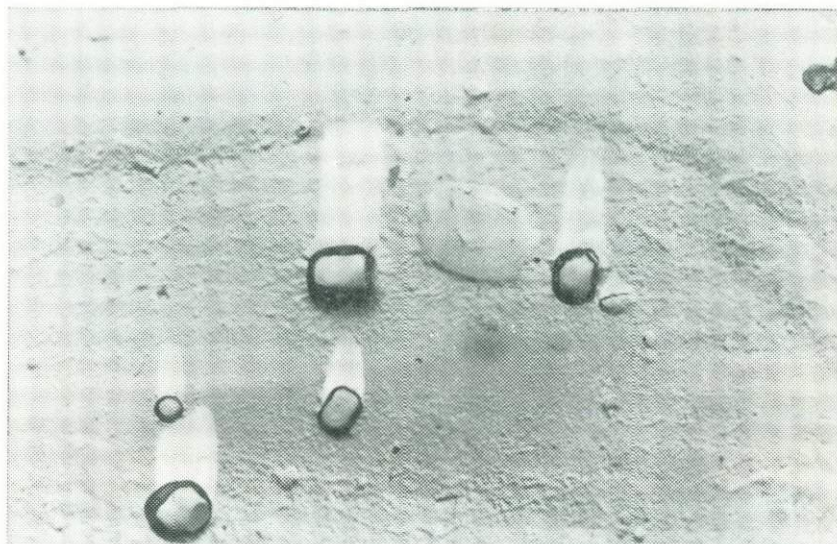


Рис. 176. Дисквидные и кристаллические выделения пирохлора на корродированной поверхности бадделеита из карбонатитов Ковдорского массива. Обр. 5169 Н. С. Барсуковой. Ув. 15 000

исследованиях и не были встречены вне зерен касситерита. Эти работы показали [25], что в касситеритах из пегматитов и редкометальных гранитов, тесно ассоциирующих с альбитом и слюдами, на репликах выявляются расплывчатые пятна, состоящие из тонкозернистого агрегата слоистого силиката (см. рис. 99, 100). В тех случаях, когда они содержат олово, от них во все стороны разрастаются сноповидные сростки оловосодержащего галлуазита (или ферригаллуазита), пронизывающие касситерит. Входит ли  $\text{Sn}^{4+}$  изоморфно в состав минерала со структурой галлуазита, замещая, например,  $\text{Fe}^{3+}$ , или же оно сорбировано им, установить не удастся. В касситеритах грейзеновых и кварцево-жильных образований широко распространены микровключения герцинита, сингенетичного с самим касситеритом.

Все указанные факты свидетельствуют о том, что  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  переносятся, по-видимому, в форме комплексных соединений, которые разлагаются в весьма близких условиях, вследствие чего происходят одновременное выделение их окислов (касситерита и герцинита) и частичный захват кристаллизующимся касситеритом гелей водных силикатов алюминия и железа. В дальнейшем они раскристаллизовываются и растут вдоль наиболее проницаемых

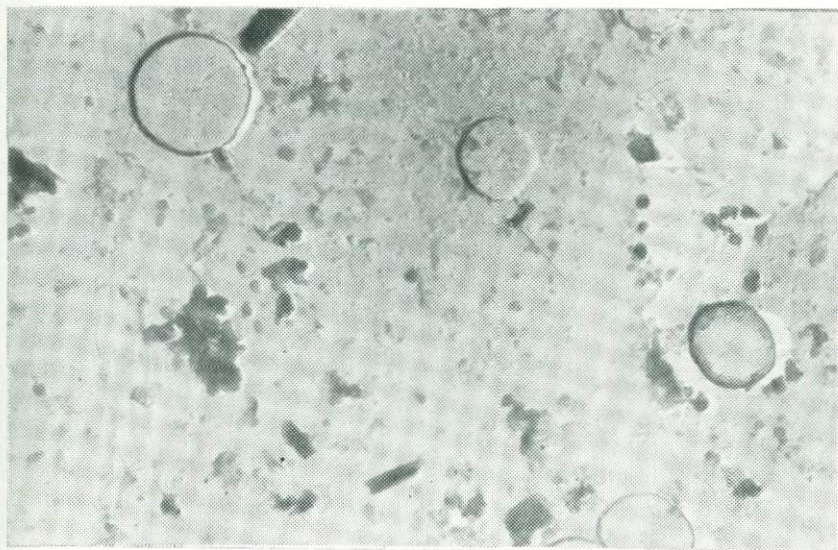


Рис. 177. Дисковидные микровключения пирохлора (?) в бадделеите из карбонатов Ковдорского массива. Обр. 5168 Н. С. Барсуговой. Ув. 15 000

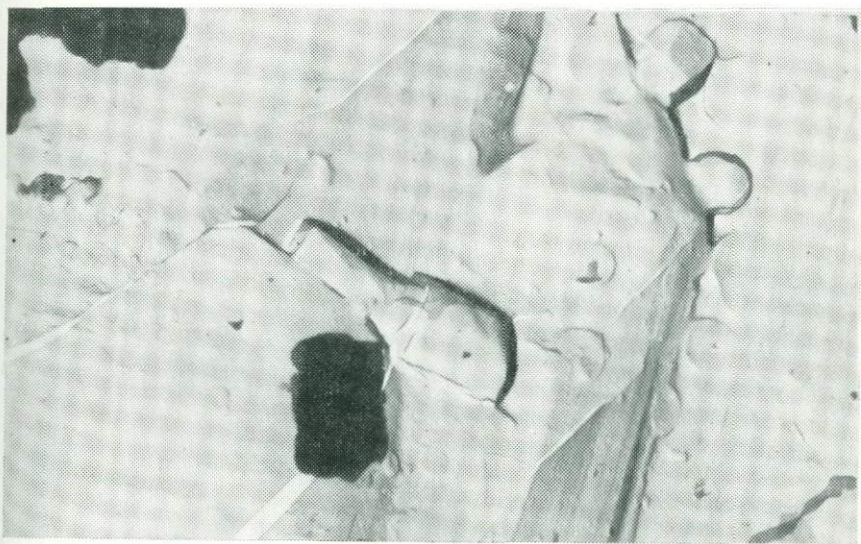


Рис. 178. Микровключения пирохлора в бадделеите из карбонатов Ковдорского массива. Обр. 5169 Н. С. Барсуковой. Ув. 7000

направлений в касситерите — вдоль волокон оловосодержащего галлуазита.

Интересные данные по химизму процесса минералообразования получены при изучении в электронном микроскопе бадделита из карбонатитов Ковдорского месторождения. Как уже отмечалось, повышенные содержания ниобия в бадделитах связаны с микро-включениями пирохлора. Образование бадделита и пирохлора на многих карбонатитовых месторождениях мира часто одновременное. Эти минералы нередко образуют закономерные сростания [19].

В электронном микроскопе наблюдались своеобразные микро-включения пирохлора в бадделите. Они часто имеют форму дисков. Такие дисковидные зерна при раскристаллизации дают начало зональным или радиальнолучистым образованиям (рис. 176, 177), переходя при дальнейших преобразованиях в кубооктаэдрические кристаллы пирохлора (рис. 178), располагающиеся в меж-блочных пространствах бадделита. Эти явления позволяют предпо-лагать, что цирконий и ниобий переносились в форме сходных комплексных соединений, которые распадались при близких физи-ко-химических условиях. Поэтому в циркониевых минералах по-стоянно появляются ниобиевые микрофазы.

Таким образом, исследование процессов минералообразования и выявление форм переноса компонентов стали возможны с вне-дрением в практику минералогических работ электронно-микроско-пических методов, но эти работы будут особенно плодотворны, если их проводить в комплексе с экспериментальными исследова-ниями.

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ  
ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО СИНТЕЗУ МИНЕРАЛОВ**

Электронно-микроскопический метод исключительно важен при проведении экспериментов по синтезу минералов, поскольку образующиеся при этом минеральные фазы часто очень дисперсны. В. С. Гайдуковой проведен электронно-микроскопический контроль экспериментов по синтезу браннерита, давидита, молибденита. К. Г. Королевым и Г. В. Румянцевой [26] для выявления условий кристаллизации браннеритов и давидитов был, в частности, применен метод гидротермальной обработки природных рентгеноаморфных минералов. Они установили, что природный браннерит рекристаллизуется в гидротермальных условиях при активности кислорода в кислых (рН-2,5) растворах солей и кислот при 300—700 °С и давлении примерно 20—100 мПа (рис. 179). В нейтральных и слабощелочных солевых средах фазы браннерита не образовывались.

Рекристаллизация давидита в воде происходит при более высоких температурах, чем для браннерита, — около 400 °С и выше. При этом в интервале давлений примерно 20—100 мПа рекристаллизация не зависит от давления, как это было отмечено в опытах с браннеритом. Эксперименты в кислых средах (рН = 2,4—4,8) позволили получить поликристаллический агрегат, состоящий из мелкозернистой массы и хорошо ограненных, довольно крупных кристаллов давидита, что прекрасно иллюстрируется электронно-микроскопическими снимками (рис. 180).

Применение электронной микроскопии при изучении молибденитов, синтезированных И. М. Воробьевым, позволило исследовать особенности полученного материала каждого опыта, определить степень кристалличности молибденитов, форму и характер новообразований, появившиеся в экзоклавах системы Ф. С. Сыромятникова. Синтез проводился при давлении около 100 мПа и постоянной концентрации компонентов. Навеска  $\text{MoO}_3$  вместе с 4 М  $\text{Na}_2\text{S}$  помещалась в тигель. В процессе опыта выявилось, что на стенки стальных тиглей энергично действует раствор  $\text{Na}_2\text{S}$ , с чем связано появление в материале опытов сульфидов пирита и пирротина. Результаты исследования материала опытов оптическими, рентгенографическими и электронно-микроскопическими методами приведены в табл. 13.

Материал, полученный в опытах 524 и 525, в электронном микроскопе имеет одинаковую картину. Рентгеноаморфный и слабоаркиссталлизованный молибденит обладает мелкобугорчатой или глобулярной микроструктурой (рис. 181).



Рис. 179. Рекристаллизация метамиктного браннерита. Видны хорошо образованные кристаллы браннерита на фоне слабораскристаллизованной массы. Обр. К. Г. Королева. Ув. 2000

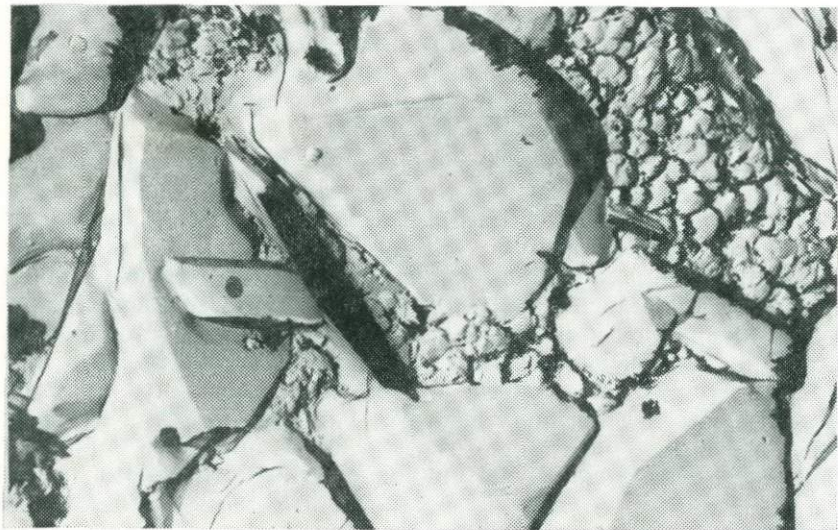


Рис. 180. Рекристаллизация метамиктного уранового давидита. Видны хорошо образованные кристаллы давидита на фоне более мелкокристаллической массы. Обр. К. Г. Королева. Ув. 3000

## Результаты исследования синтезированного молибденита

Номер опыта	Температура опыта, °С	Данные оптических исследований: в шлифах (1); под бинокулярной лупой (2)	Рентгенографические данные	Электронно-микроскопические данные
524	200	1) Молибденит; 2) Пирит (очень мало)	Аморфная разновидность молибденита	Структура поверхности, характерная для аморфных образований
525	300	1) Молибденит; 2) Пирит (очень мало)	Слабораскристаллизованная разновидность молибденита	Структура поверхности, характерная для аморфных образований MoO <sub>2</sub> (очень мало) Кристаллы пирита (мало)
526	400	1) Мелкие гексагональные пластинки молибденита; 2) Пирит (очень мало)	Слабораскристаллизованная разновидность молибденита и MoO <sub>2</sub>	Среди аморфной структуры значительное количество гексагональных кристаллов молибденита и MoO <sub>2</sub>
527	500	1) Тонкокристаллический молибденит; 2) Пластинки пирротина	То же	Аморфные структуры и мелкочешуйчатый молибденит примерно в равных количествах MoO <sub>2</sub> (значительное количество) Мельчайшие кубики пирита (мало) Единичные гексагональные пластинки пирротина
528	600	1) Гексагональные пластинки молибденита; 2) Гексагональные пластинки пирротина	Кристаллический молибденит	Мелкочешуйчатый молибденит и небольшое количество аморфного молибденита
529	700	1) Тонкокристаллический молибденит; 2) Гексагональные пластинки пирротина (много)	То же	Мелкочешуйчатый молибденит Гексагональные пластинки пирротина (много)

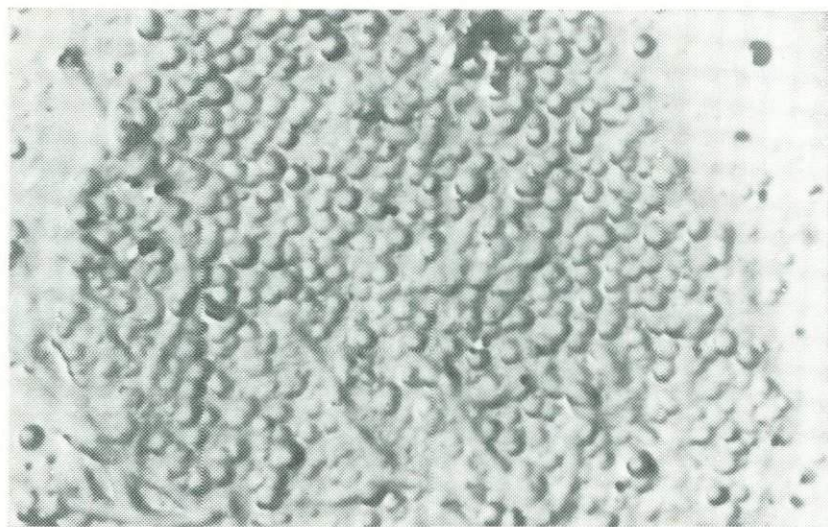


Рис. 181. Глобулярная микроструктура синтезированного молибдена. Обр. И. М. Воробьева, опыт 525. Ув. 3000



Рис. 182. Длиннопризматические кристаллы синтезированного молибдена. Обр. И. М. Воробьева, опыт 526. Ув. 3000

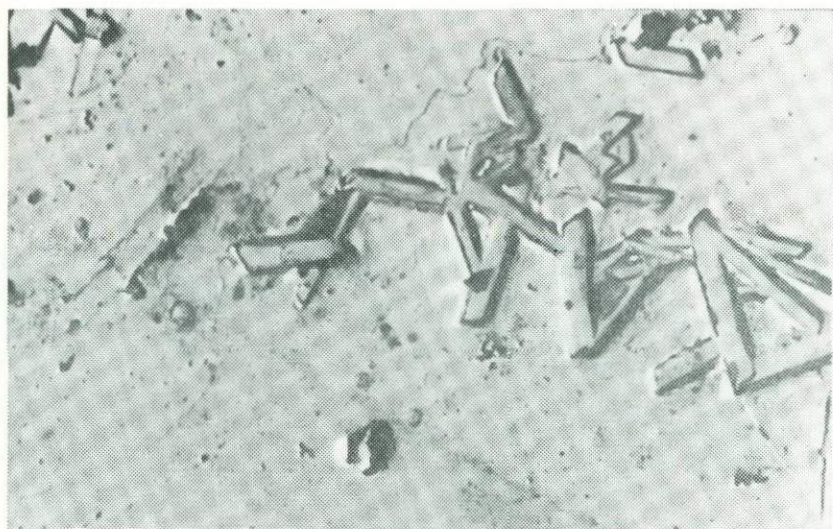


Рис. 183. Призматические кристаллы  $\text{MoO}_3$  в синтезированном молибдените. Обр. И. М. Воробьева, опыт 527. Ув. 3000



Рис. 184. Отдельные чешуйчатые зерна синтезированного молибденита в тонкозернистой массе. Обр. И. М. Воробьева, опыт 528. Ув. 3000

В материале опыта 526 среди структур, наблюдавшихся у аморфного молибденита, значительно количество (15—20 % от общей массы) идеально образованных длиннопризматических гексагональных кристаллов молибденита (рис. 182), размер которых достигает 4—7 мкм. Кристаллы прекрасно огранены, иногда сростаются по удлинению. Грани кристаллов покрыты глобулами.

Образец опыта 527 на репликах выявляет не только аморфный молибденит, но и мелкочешуйчатый агрегат молибденита. Для



Рис. 185. Мелкочешуйчатый синтезированный молибденит с включением гексагонального кристалла пирротина. Обр. И. М. Воробьева, опыт 529. Ув. 3000

этого опыта характерно появление небольшого количества хорошо образованных призматических кристаллов  $\text{MoO}_2$  (длиной до 3—5 мкм), которые в таких же количествах отмечались и в предыдущих опытах (рис. 183).

Материал опыта 528 состоит из мелкочешуйчатого молибденита, но не в виде агрегатов, а в виде отдельных чешуек на глобулярной поверхности (рис. 184). Наконец, в опыте 529 отмечается только мелкочешуйчатый молибденит, в котором наблюдается большое число гексагональных пластинок пирротина (рис. 185).

Полученные электронно-микроскопические данные позволяют сделать следующие выводы.

1. В материале, полученном при температурах 200—300 °С, присутствует аморфный молибденит с характерными микроструктурами.

2. При 400 °С возникают условия для образования наряду с аморфным агрегатом крупных длиннопризматических хорошо

Результаты травления поверхности различных калиевых полевых шпатов  
в плавиковой кислоте

Генезис	Минерал	Травление в парах HF в течение 1—2 с	Травление в концентрированной HF		
			2—3 с	1 мин	5—10 мин
Метасоматический	Амазонит	Реакция мгновенная, появляется гиератит	Реакция мгновенная, вся поверхность покрыта кристаллами гиератита	Вся поверхность покрыта кристаллами гиератита	Вся поверхность покрыта кристаллами гиератита
	Микроклин	Заметное растворение калиевых полевых шпатов. Спорадически появляется гиератит	Незначительное количество кристаллов гиератита	Большая часть образца переходит в гиератит	То же
	Ортоклаз	Не растворяется	Слабое растворение, единичные кристаллы гиератита	Значительная часть об- разца переходит в гиератит	„
Магматический	Санидин	Не травится	Не травится	Не травится	Отмечаются единичные кристаллы гиератита

ограниченных кристаллов молибденита. Подобные кристаллы отмечались только при этой температуре.

3. При 500 °С образуются аморфный и кристаллический мелко-чешуйчатый молибдениты примерно в равных количествах.

4. При температурах 600 и 700 °С основная масса имеет мелкочешуйчатое строение кристаллического молибденита.

Сравнивая результаты исследования искусственного молибденита разными методами (табл. 13), можно заключить, что наиболее полную информацию дает комплексное изучение. Преимущество электронной микроскопии состоит в том, что этот метод позволяет увидеть микроструктуры полученного вещества, количественное соотношение фаз и характер их распределения, форму и величину индивидов каждой фазы. Проведенные работы показали, что при проведении подобных опытов и синтеза минералов полезно применять электронно-микроскопические исследования.

**ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА МИНЕРАЛ  
В ПРОЦЕССЕ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА**

В процессе изучения минералов в электронном микроскопе часто приходится их подвергать различным воздействиям — протравливать химическими реактивами или нагревать. Это приводит к интересным, порой неожиданным преобразованиям. Исследование таких образцов в электронном микроскопе позволяет более полно изучить сложный мир минерала.

**ТРАВЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ РЕАКТИВАМИ**

Травление минералов реактивами часто применяется при изучении полированных шлифов. При электронно-микроскопических работах нередко поверхности, предназначенные для изучения, протравливаются реактивами, чаще всего кислотами. Эти работы, как показывает опыт, необходимо проводить очень осторожно, поскольку при взаимодействии образца с реактивом часто образуются продукты реакции, нередко труднорастворимые, удалить их при промывании реплики в воде не удастся. Подобные синтезированные микрофазы загрязняют препараты и мешают получению правильной информации.

Полученные результаты необходимо неоднократно проверять для того, чтобы быть уверенным в получении достоверных данных при использовании травления образца реактивами. Например, при изучении структур распада твердого раствора магнетитов в электронном микроскопе широко используется травление минерала соляной кислотой. Р. В. Боярская сравнила полученные электронно-микроскопические картины при травлении поверхности образцов титаномагнетита соляной кислотой и после обработки их ионным травлением [24], результаты оказались идентичными. Однако в каждом конкретном случае при использовании травления поверхности реактивами, если без этого нельзя обойтись, делать это нужно крайне осторожно.

При травлении образцов реактивами можно получить интересную информацию, изучая продукты, возникающие при реакциях. Подобная работа была проведена с полевыми шпатами. Большое число образцов калиевых полевых шпатов детально и всесторонне изучено комплексом традиционных методов. Опыт показал, что наиболее глубокие изменения происходят при травлении поверхности полевого шпата плавиковой кислотой, причем эти изменения зависят от нескольких факторов: 1) природы самого полевого шпата, т. е. минерального вида, структурного состояния; 2) концентрации раствора плавиковой кислоты (пары HF или различная

ее концентрация); 3) времени травления образца кислотой. Протравленные поверхности изучались в электронном микроскопе.

При воздействии на калиевые полевые шпаты плавиковой кислотой (даже сильно разбавленной) или ее парами поверхность сколов образцов покрывалась белым налетом, в электронном микроскопе проявляющим себя как многочисленные изометричные кристаллы. Для диагностики и изучения динамики образования этих фаз были проведены многочисленные эксперименты по травлению поверхности калиевых полевых шпатов; травление проводилось в парах HF, в концентрированной и сильно разбавленной HF (1—2 %); время травления колебалось от 1—2 с до 24 ч.

Электронно-микроскопическое изучение протравленных поверхностей образцов калиевых полевых шпатов показало, что даже кратковременное воздействие парами HF приводит к разрушению калиевого полевого шпата и образованию силикофторида калия — гиератита  $K_2SiF_6$ .

Мгновенное действие паров HF не позволяет увидеть характерный белый налет. Однако в электронном микроскопе можно наблюдать, что, хотя элементы микростроения полевых шпатов еще сохраняются (скол, спайность и др.), все детали рельефа покрыты мельчайшими кристалликами (сотые доли микрометра) гиератита (рис. 186). Более длительное воздействие паров HF на образец (от 10 с до 1 мин) приводит к образованию более крупных, хорошо ограненных кубиков гиератита, которые погружены в массу более мелких кристалликов (рис. 187). Процесс протекает интенсивнее, если образец полностью погрузить в концентрированную плавиковую кислоту. При этом происходит образование четко выраженных кристаллов гиератита. Быстрее всего разрушаются с образованием гиератита амазониты, затем микроклины, медленнее — ортоклазы, хуже всего травятся магматические санидины (см. табл. 14). Основная экспериментальная работа проводилась с амазонитами.

При погружении амазонитов в HF на 10—25 с не вся поверхность минерала растворяется одновременно. Вначале образуются ямки травления, нередко закономерно расположенные (рис. 188). Затем ямки заполняются кубическими кристаллами гиератита (рис. 189). Воздействие HF на амазонит в течение 1 мин и более приводит к тому, что вся поверхность образца покрывается кристаллами гиератита. Интересно отметить, что при такой обработке образца наблюдается весьма своеобразное построение новообразованных кристаллов гиератита, имеющих форму октаэдров и кубооктаэдров. Кристаллы выполняются шарами (рис. 190), шары упаковываются строго закономерно: вначале выстраиваются ребра октаэдра и куба, затем застраивается соответствующая плоскость (рис. 191). В дальнейшем плоскости сглаживаются, зарастают. Так образуются кристаллы гиератита из раствора, когда используется сильноконцентрированный растворитель. При более слабых концентрациях происходит нормальный рост с образованием ступенек роста (рис. 192).

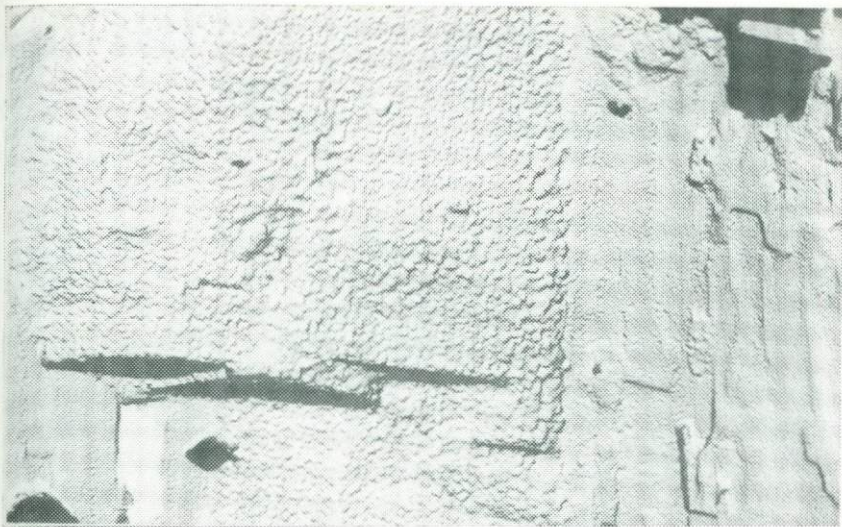


Рис. 186. Амазонит, протравленный парами концентрированной плавиковой кислоты в течение 1 с. Ув. 7000

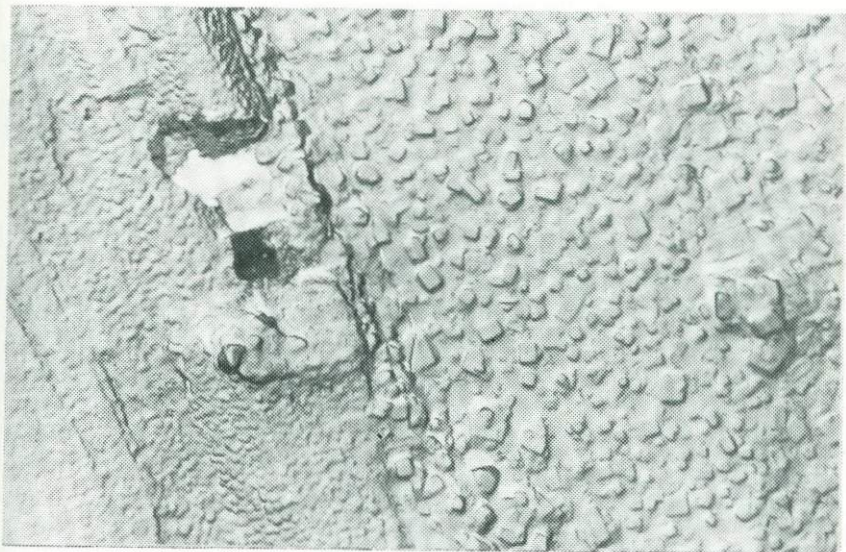


Рис. 187. Кубические кристаллики гиратита на поверхности амазонита, протравленной парами концентрированной плавиковой кислоты в течение 1 мин. Ув. 15 000

Поверхность микроклина при обработке HF покрывается кубооктаэдрическими кристаллами гиератита, нередко со своеобразными фигурами роста на гранях (рис. 193). Ортоклазы более устойчивы к действию HF, после обработки кислотой в течение 1—2 мин лишь часть образца покрывается гиератитом в форме кубооктаэдров на фоне сильно корродированной поверхности (рис. 194). В некоторых образцах крупные кристаллы гиератита

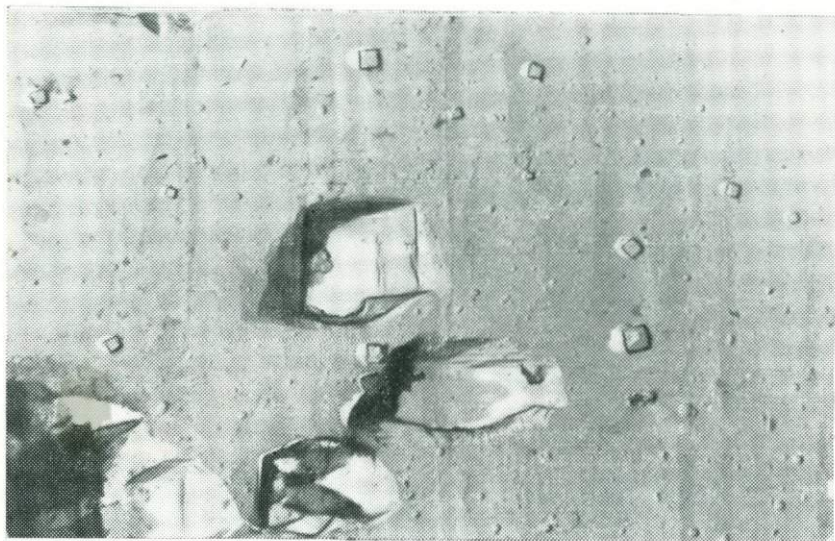


Рис. 188. Ямки травления в амезоните, после травления его концентрированной плавиковой кислотой в течение 1 мин. Ув. 7500

находятся среди мельчайших кристалликов того же минерала (рис. 195).

После обработки образцов калиевых полевых шпатов сильно разбавленной кислотой картины, наблюдаемые в электронном микроскопе, остаются прежними, только время травления увеличивается от 5—6 ч до нескольких дней в зависимости от концентрации кислоты. При обработке образцов раствором HF в течение 5—6 ч практически весь полевой шпат переходит в гиератит. Обратив внимание на состав гиератита  $K_2SiF_6$ , невольно задумываешься над тем, куда же исчезает алюминий?

Химическим анализом в растворе HF, в котором после растворения калиевого полевого шпата образуется гиератит, обнаружено присутствие алюминия. Возможно, параллельно с гиератитом формируется и алюминиевая фаза. Для выяснения этого вопроса несколько кусочков калиевого полевого шпата были переведены в раствор плавиковой кислоты, который затем медленно испарялся (около 1,5 мес.). Рентгенографическим анализом в этом осадке



Рис. 189. Ямки травления плавиковой кислотой амазонита, заполненные кристаллами гьератита. Ув. 7500

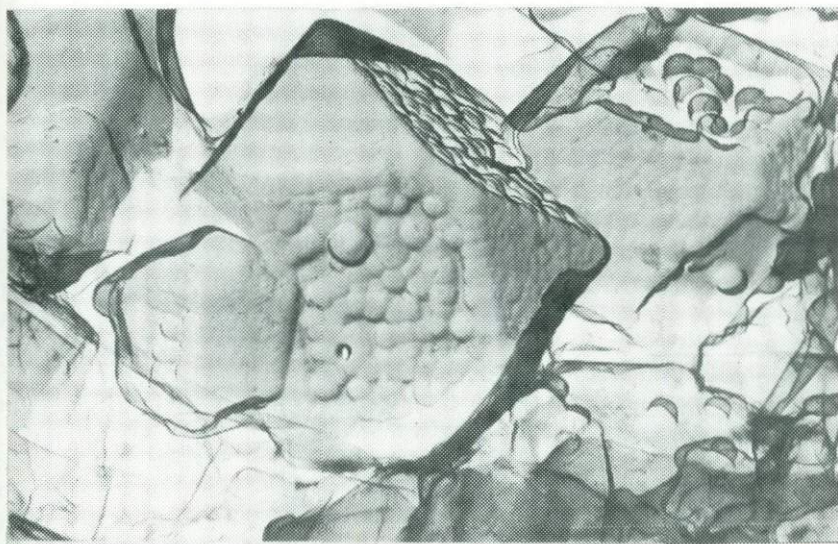


Рис. 190. Кристаллы гьератита на поверхности амазонита, протравленного в объеме концентрированной плавиковой кислоты в течение 1 мин. Ув. 54 000

были определены две фазы — гиератит и тригидрат-трифторид алюминия  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Последнее соединение хорошо растворимо не только в воде, но и в плавиковой кислоте, поэтому в наших экспериментах наблюдался только гиератит.

Для сравнения был также протравлен в парах и в растворе  $\text{HF}$  альбит, который растворяясь, переходит в малладрит  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . При травлении альбита парами  $\text{HF}$  образуются четкие бочонковидные гексагональные кристаллы малладрита (рис. 196, 197).

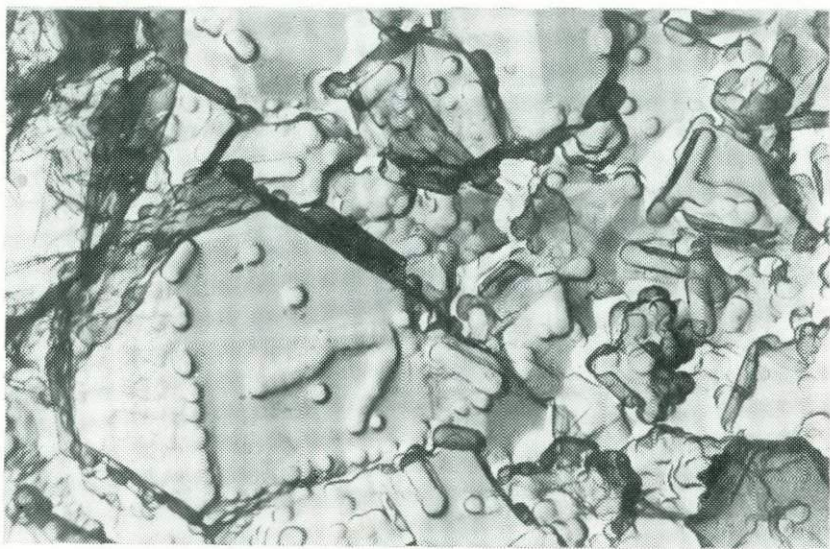


Рис. 191. Кристаллы гиератита на поверхности амазонита, протравленного плавиковой кислотой в течение 1 мин. Ув. 30 000

Если альбит погружать в плавиковую кислоту, то образуются игольчатые, столбчатые, чечевицеобразные кристаллы малладрита (рис. 198). Подобные кристаллы малладрита наблюдались в некоторых калиевых полевых шпатах, содержащих значительные количества  $\text{Na}_2\text{O}$  (2—3 %, изредка 4—5 %). Поскольку гиератит и малладрит кристаллизуются в разных сингониях (кубическая и тригональная соответственно), то при разрушении полевого шпата плавиковой кислотой калий и натрий не дают смешанных соединений, а образуют самостоятельные фазы (рис. 199).

В табл. 15 приведены рентгенографические данные некоторых продуктов реакции полевых шпатов и плавиковой кислоты (для сравнения приведены эталонные данные фаз  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Как видно из табл. 15, в продуктах старения осадков присутствуют две фазы:  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В продуктах обработки амазонита парами и раствором  $\text{HF}$  почти все отражения принадлежат гиератиту с небольшой примесью малладрита. Однако иногда наблюдаются линии, не принадлежащие указанным сое-

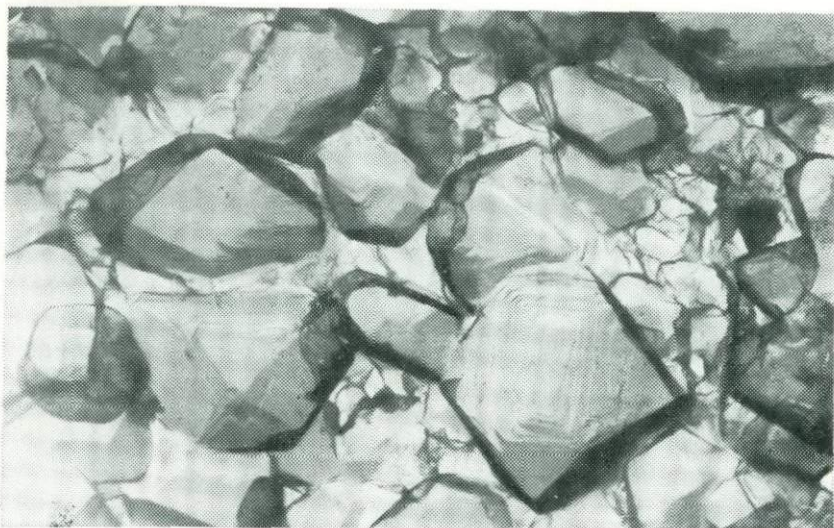


Рис. 192. Кристаллы гьератита на поверхности амазонита, протравленного в объеме разбавленной плавиковой кислоты в течение 10 мин. Ув. 7000

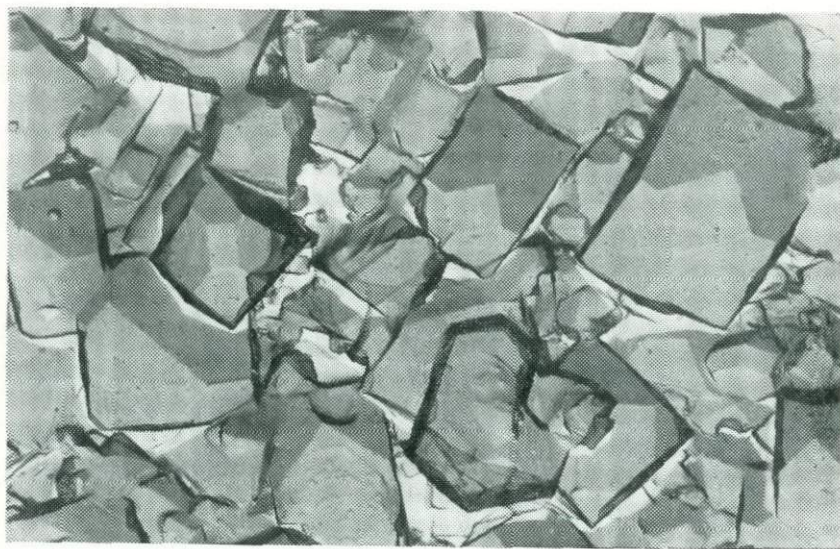


Рис. 193. Кристаллы гьератита на поверхности микроклина, протравленного в объеме концентрированной плавиковой кислоты в течение 1 мин. Ув. 15 000

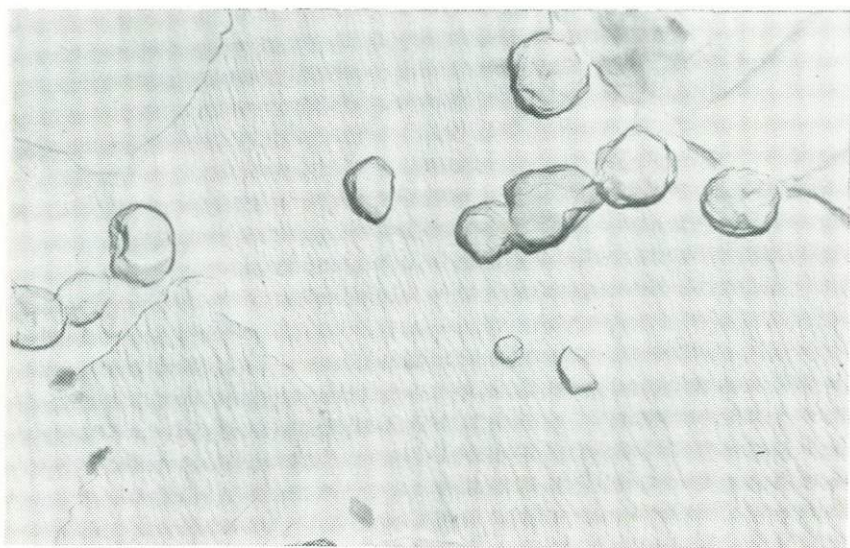


Рис. 194. Ортоклаз, протравленный в объеме концентрированной плавиковой кислоты в течение 10 мин (округлые зерна — гьератит). Ув. 54 000

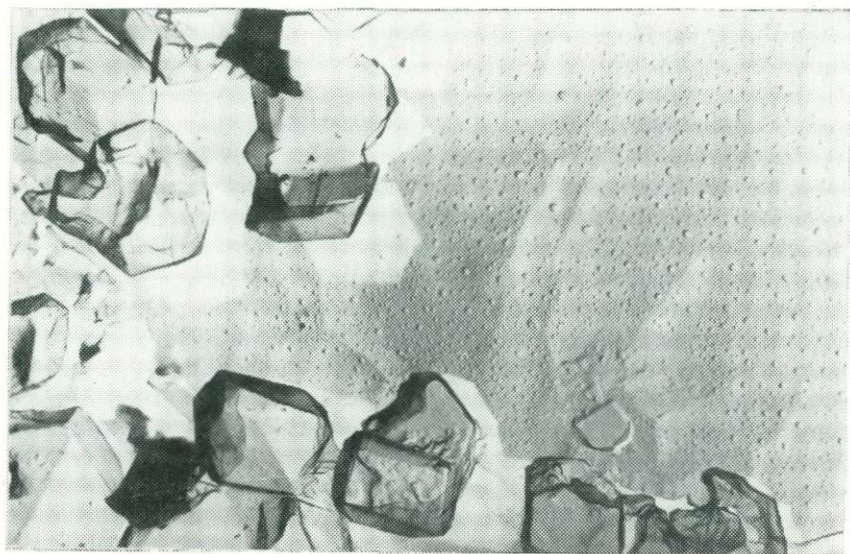


Рис. 195. Кристаллы гьератита на поверхности ортоклаза, протравленного концентрированной плавиковой кислотой в течение 5 мин. Ув. 7000

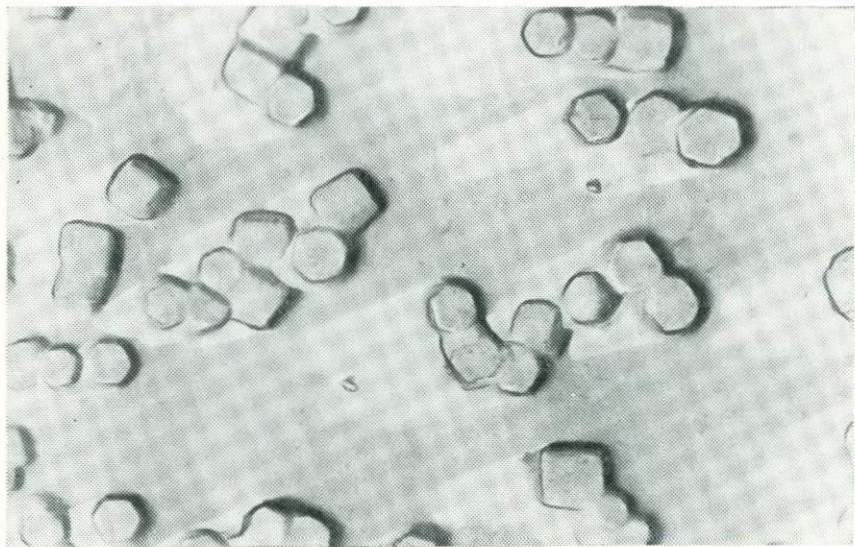


Рис. 196. Кристаллы малладрита на поверхности альбита, протравленного в парах концентрированной плавиковой кислоты в течение 1 мин. Ув. 54 000

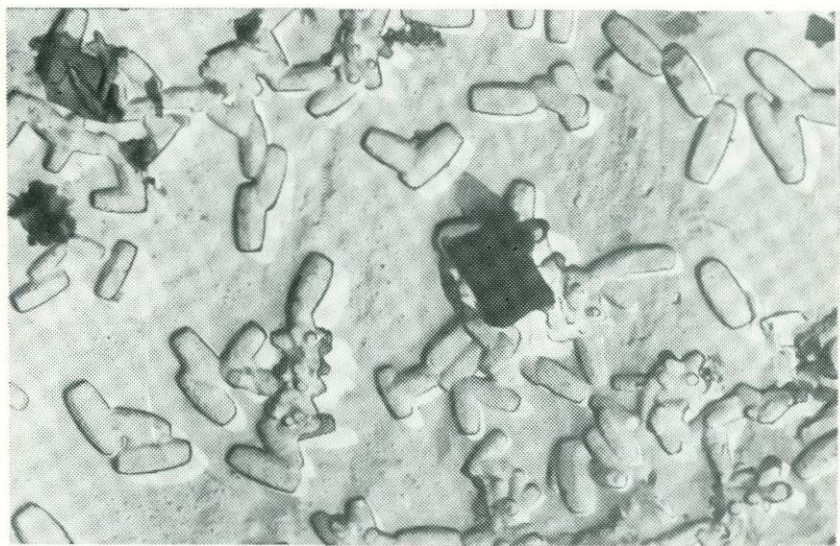


Рис. 197. Призматические кристаллы малладрита на поверхности альбита, протравленного в парах концентрированной плавиковой кислоты в течение 1 мин. Ув. 15 000



Рис. 198. Игольчатые кристаллы малладрита на поверхности альбита, протравленного в объеме концентрированной плавиковой кислоты в течение 1 мин. Ув. 15 000



Рис. 199. Калий-натриевый полевой шпат, протравленный в объеме концентрированной плавиковой кислоты в течение 1 мин. Видны игольчатые кристаллы малладрита и кубические кристаллы гьератита. Ув. 15 000

динениям. Часть их может быть отнесена к фториду калия, который в редких случаях наблюдался в виде извлеченных на реплику шариков, фаза была подтверждена микродифракцией (рис. 200, 200a). Кроме того, попутно в очень незначительных количествах могли образоваться и другие редкие фториды.

Весьма интересно отметить особенность дифракционных картин новообразованного гьератита: изменчивость интенсивностей сильных отражений, а также заметное отклонение величин  $d$  от стандартных. Здесь надо упомянуть еще об одной операции в ходе эксперимента. Некоторые образцы, протравленные парами HF, не промывались в воде. Кусочки минерала, протравленные в кислоте, изучались не промытыми в дистиллированной воде или после отмывки от остатков кислоты. Отмеченные изменения в рентгенометрических данных характерны только для образцов, промытых после обработки HF в дистиллированной воде. По-видимому, калий при промывке выносятся и образуется дефектная кристаллическая структура гьератита, что и вызывает изменения дифракционных картин.

Таким образом, экспериментальные результаты показали, что при травлении щелочных полевых шпатов HF происходит синтез минералов гьератита и малладрита. Гьератит встречается в природе крайне редко. Он наблюдался в фумарольных отложениях на Везувии, острове Вулкано (Липарские острова) и Ключевской Сопке (Камчатка, СССР).

Как искусственный продукт  $K_2SiF_6$  отмечался совместно с гипсом и камерманитом (тригональный  $K_2SiF_6$ ) на кирпичах и цементе суперфосфатного завода в Бельгии в условиях близких к фумарольным.

Для обсуждаемого вопроса представляет интерес работа С. Б. Скляра и Дж. Файя [48]. Эти авторы при изучении механизма окрашивания калиевого полевого шпата реактивом  $K_2NaX \times [Co(NO_3)]$  пришли к выводу, что при травлении образцов плавиковой кислотой (входит в методику окрашивания) калиевый полевой шпат переходит в гьератит, который, вступая в реакцию с Na-Co-нитратом, дает желтое окрашивание. Скляр и Файя после обработки кусочков микроклина и ортоклаза парами HF комнатной температуры в течение от 1 мин до 5 дней обнаружили рентгенографическим методом в продуктах реакции гьератит и тетрагональный трифторид-тригидрат алюминия  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ . Причем отмечается, что гьератит образуется в виде бесцветных изотропных кубов, октаэдров и кубооктаэдров; в какой форме образуется  $AlF_3 \cdot 3H_2O$  не указано. Исследователи отмечают, что погружение калиевого полевого шпата в концентрированную плавиковую кислоту вызывает реакцию, при которой образуется гьератит;  $AlF_3 \times 3H_2O$ , очевидно, растворим в водном растворе HF.

В работе, проведенной В. С. Гайдуковой, после обработки образцов раствором HF в течение 5—6 ч практически весь калиевый полевой шпат переходит в гьератит; трифторид-тригидрат алюминия, который наблюдали Скляр и Файя [48], на репликах не отме-

## Рентгенографические данные продуктов, образовавшихся после обработки

K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>		Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>		AlF <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O		Травление амазонита					
						2 ч в парах HF		20 мин в концентрированной HF		20 мин в неутытой HF	
d, 10 <sup>-1</sup> нм	I	d, 10 <sup>-1</sup> нм	I	d, 10 <sup>-1</sup> нм	I	d, 10 <sup>-1</sup> нм	I	d, 10 <sup>-1</sup> нм	I	d, 10 <sup>-1</sup> нм	I
				5,45	100			5,14	0,5		
		5,06	13								
4,699	100	4,43	100			4,66	90	4,67	95	4,61	100
		4,22	66			4,24	10	4,22	3	4,36	2
								4,04	3	4,23	2
				3,86	60					4,05	1
				3,65	5	3,60	10				
		3,36	79	3,33	17	3,31	20	3,32	20	3,41	0,5
		3,08	32	3,04	14			3,23	3	3,35	20
		2,93	4					3,03	1	3,20	1
										3,04	0,5
2,877	65					2,839	90	2,85	90	2,87	100
				2,73	30						
				2,65	9						
		2,58	3					2,57	0,5	2,58	0,5
		2,53	8	2,51	12						
2,453	5			2,44	55	2,439	1	2,44	5	2,43	15
2,349	71					2,345	100	2,34	100	2,35	100
		2,30	51					2,27	3	2,28	6
		2,23	4			2,234	2	2,23	0,5	2,24	0,5
		2,21	1	2,19	5						
		2,14	3	2,11	2						
2,034	52	2,04	5	2,03	12	2,024	100	2,035	90	2,03	100
		1,968	4	1,93	13						
				1,850	8	1,897	1				
1,819	4	1,80	38	1,824	8	1,825	1	1,812	1	1,819	5
		1,767	3	1,78	8	1,783	10	1,794	0,5	1,795	3
				1,720	40	1,723	20				
1,661	12	1,670	4	1,670	5	1,652	60	1,652	15		

## полевых шпатов

12ч в 2%- ной HF, не отмытой		Старый осадок амазонита в HF		Травление микроклина в течение 30 мин в концентрированной HF, не отмытой		Травление альбита в течение 2 ч в концентрированной HF		Травление лабрадора			
								20 мин в концентрированной HF		2 ч в разбавленной HF	
d, 10 <sup>-1</sup> нм	I	d, 10 <sup>-1</sup> нм	I	d, 10 <sup>-1</sup> нм	I	d, 10 <sup>-1</sup> нм	I	d, 10 <sup>-1</sup> нм	I	d, 10 <sup>-1</sup> нм	I
										5,80	5
5,13	0,5	5,46	100	5,19	1						
						5,00	5				
						4,90	3				
						4,60	2				
4,67	85	4,67	100	4,70	100					4,70	10
				4,40	30						
				4,24	32						
4,035	2									4,38	30
3,96	1									4,20	15
		3,84	5								
		3,63	10								
						3,68	3				3,70
3,35	1										
3,24	5			3,34	80	3,34	100	3,34	40	3,34	10
		3,29	20	3,20	5			3,17	100	3,20	100
		3,03	15			3,07	30	3,03	5	3,01	5
		2,90	5			2,90	5	3,01	5		
2,86	100	2,876	90	2,88	100						
		2,72	18								
		2,64	1								
		2,58	1								
2,57	0,5	2,50	10			2,55	2				
		2,43	75	2,50	1	2,52	10				
2,44	0,5	2,43	75								
2,34	100	2,34	95	2,35	100						
		2,27	1	2,28	25	2,28	100			2,34	5
				2,24	1	2,24	1			2,28	5
						2,21	5				
						2,19	1				
						2,10	0,5				
2,03	95	2,18	1			2,10	10			2,095	5
		2,03	90	2,035	95	2,03	10			2,03	5
		1,924	10	1,92	1	1,97	0,5			1,92	50
1,887	0,5	1,842	1			1,895	5				
1,812	0,5	1,812	2								
		1,766	10	1,81	2						
		1,725	70	1,795	10						
						1,795	60				
						1,76	0,5	1,79	15	1,765	5

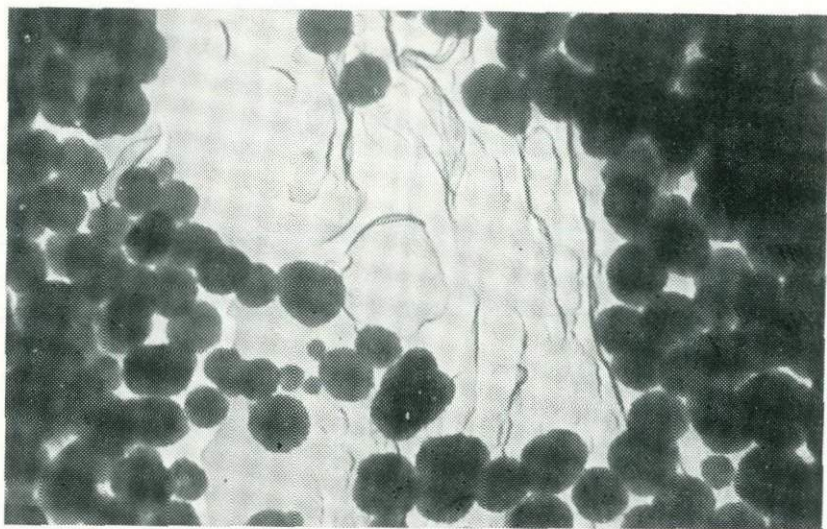


Рис. 200. Шарики фторида калия на поверхности амазонита, протравленного в плавиково-вой кислоте. Ув. 72 000

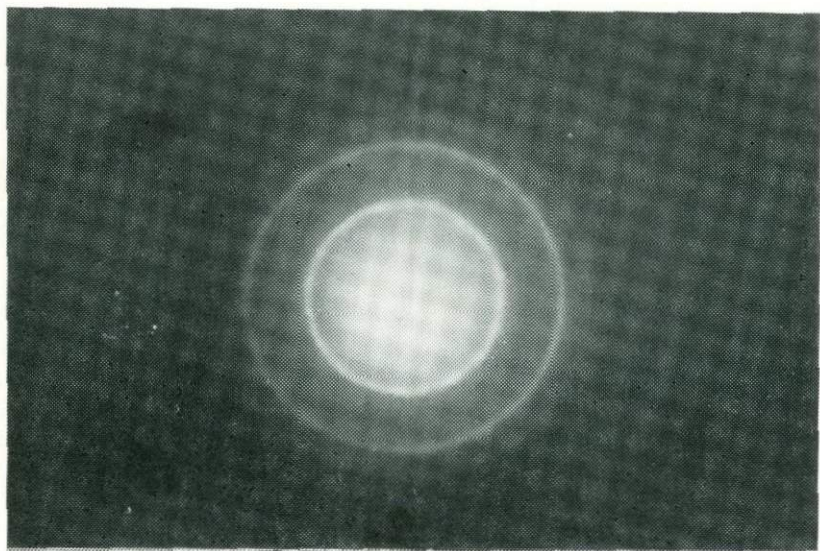


Рис. 200а. Микродифракционная картина от шариков (KF) в амазоните

чался ни разу, даже после обработки образцов только в парах HF. Если считать, как предполагали Скляр и Фай, что  $\text{AlF}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  растворим в растворе HF, то при воздействии на образец паров HF соединение  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (нелетучее) должно было бы наблюдаться. Однако просмотр почти 100 образцов не показал наличия трифторид-тригидрата алюминия. При полном растворении калиевого полевого шпата в HF и последующем выпаривании раствора в сухом осадке рентгенографическим анализом обнаружены оба соединения  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Очень любопытные результаты были получены в процессе изучения поверхностей обычного иризирующего лабрадора, протравленных HF. При травлении образцов парами концентрированной плавиковой кислоты на репликах выявляются закономерно ориентированные микроблочные структуры (рис. 201). Большая часть реплик выявляет совершенно иные электронно-микроскопические картины, чем наблюдаемые при изучении щелочных полевых шпатов. Здесь нет четких выделений микрофаз. В данном случае характерны округлые (рис. 202), дисковидные и удлинённые образования (рис. 203).

При погружении образца лабрадора в концентрированную плавиковую кислоту (1 мин) на его поверхности образуется аморфная масса (рис. 204). Микродифрактограммы и ИК-спектроскопия подтверждают аморфность большинства образовавшихся соединений. В протравленной части образца в течение 2 ч рентгенографическим методом обнаружено небольшое количество малладрита  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и синтезированных фторидов, не поддающихся диагностике. Большая часть исследуемого вещества аморфная (данные ИКС, полученные Л. С. Солицевой, Б. П. Солицевым). Таким образом, в отличие от щелочных полевых шпатов плагиоклазы, содержащие большие количества кальция, под воздействием HF разлагаются на кристаллическую натриевую фазу  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и основную кальций-содержащую аморфную массу.

В процессе эксперимента проводились также опыты по осаждению на поверхности различных минералов кристаллов гиератита. Для этого амазонит растворялся в плавиковой кислоте, затем в насыщенный раствор помещались кусочки кварца и флюорита. Кварц, хорошо растворяясь сам, почти не осаждал на своей поверхности кристаллы гиератита. Флюорит, наоборот почти не растворяясь, был весь покрыт своеобразными кристаллами гиератита  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  с выпуклыми гранями (рис. 205). В результате проведенного исследования установлены факты, представляющие интерес в нескольких аспектах.

1. Под действием HF происходит быстрое (почти мгновенное) растворение поверхности щелочных полевых шпатов (калиевых и натриевых). При этом K, Si и Al разделяются, образуя фториды  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В процессе травления альбитов формируются соответственно  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Гиератит и малладрит имеют четко выраженные кристаллы. Действуя на K-Na-полевой шпат плавиковой кислотой, K и Na образуют различные, несмешиваю-



Рис. 201. Лабрадор, протравленный в парах плавиковой кислоты в течение 1 мин.  
Ув. 15 000

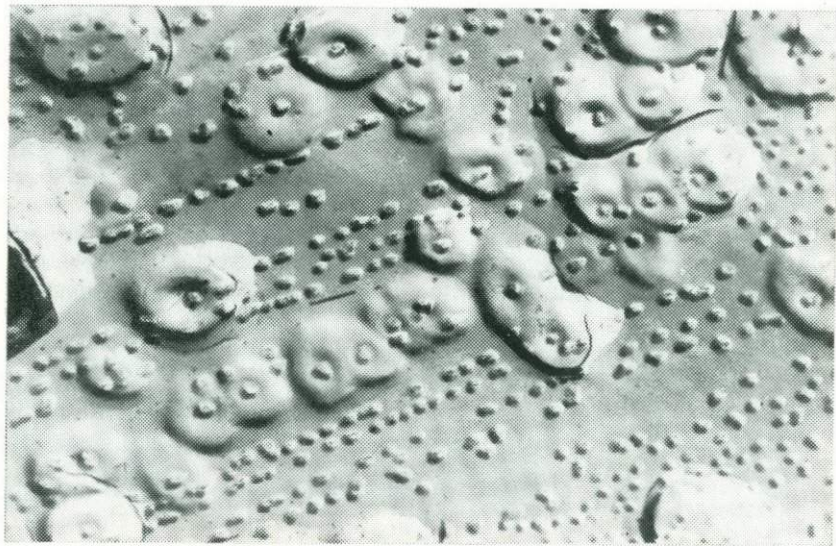


Рис. 202. Лабрадор, протравленный в парах плавиковой кислоты в течение 1 мин.  
Ув. 30 000



Рис. 203. Лабрадор, протравленный в парах плавиковой кислоты в течение 1 мин. Ув. 15 000

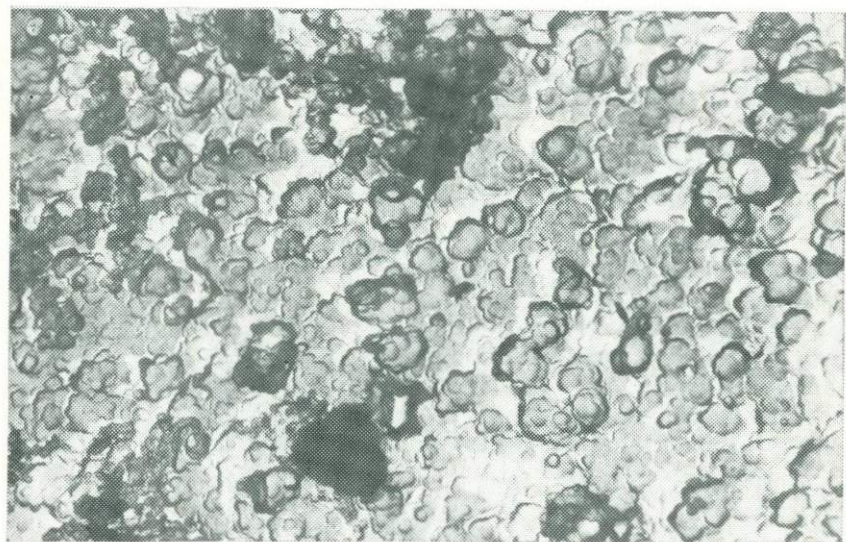


Рис. 204. Лабрадор, протравленный в объеме концентрированной плавиковой кислоты в течение 1 мин. Ув. 15 000

щиеся соединения:  $K_2SiF_6$  (кубическое) и  $Na_2SiF_6$  (тригональное). Фториды такого типа наблюдаются в fumarольных отложениях и возгонах на стенках вулканов.

2. Плагноклазы, т. е. Na-Ca-полевые шпаты, под воздействием плавиковой кислоты дают смесь кристаллов малладрита  $Na_2SiF_6$ , редких синтетических фторидов и большую массу аморфного кальцийсодержащего вещества.

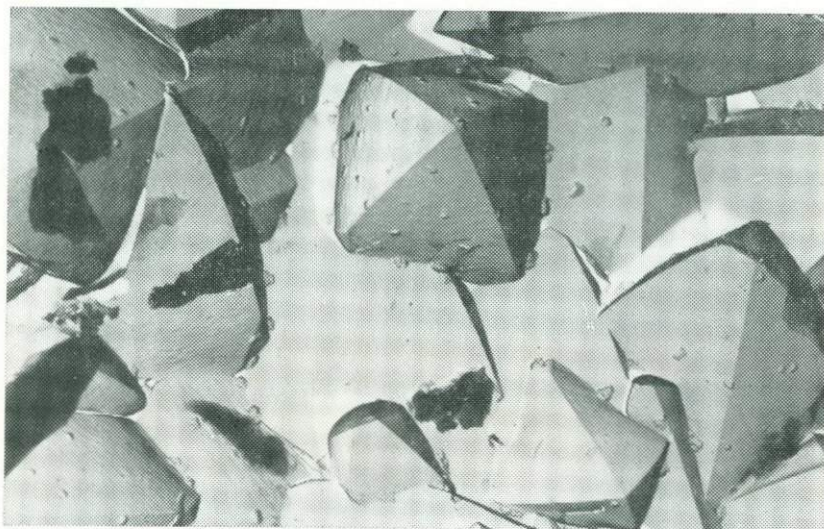


Рис. 205. Кристаллы гиперитита на поверхности флюорита, погруженного в раствор амазонита в плавиковой кислоте. Ув. 15 000

3. В процессе работы калиевые полевые шпаты протравливались щелочами. Действие это не значительно, но интересно тем, что калиевые полевые шпаты, образовавшиеся в кислых и нейтральных условиях, прекрасно растворяются в кислоте. Лишь только микроклины, образовавшиеся в щелочной среде, протравливаются щелочами.

4. В процессе разработки технологических схем обогащения нужно учитывать, что при обработке образцов даже слабой плавиковой кислотой на зернах полевого шпата образуется налет — пленка из мельчайших кристалликов фторидов, которые будут изменять поверхностно-активные свойства полевых шпатов. Это нужно принимать во внимание при разработке флотационных схем и направленном измерении свойств силикатов. Кроме того, в пробах могут присутствовать и другие минералы, поведение которых после кислотной обработки будет иным. Так, в HF, в которой растворен амазонит, кварц не осаждает на своей поверхности образующийся гиперитит, тогда как кусочки флюорита были покрыты его кристаллами.

Приведенные примеры ясно показывают, что травление реактивами поверхности образцов с целью приготовления электронно-микроскопических препаратов необходимо применять очень осторожно. При этом могут протекать реакции, приводящие к новым синтетическим фазам, т. е. может образоваться совсем новый мир химических соединений и это может привести к ложным выводам.

### ПРОКАЛИВАНИЕ МИНЕРАЛОВ

В минералогии прокаливание минералов используется с различными целями: при диагностике метамиктных и иных аморфных минералов методом рентгенографии, для изучения стабильности минералов при термической обработке и др.

Образцы магнетита из Ковдорского карбонатитового массива, детально описанные выше (см. рис. 123—129), были подвергнуты термической обработке на приборе «Thermoflex» (Япония) в инертной среде. Образцы нагревались до 500, 600, 800 и 1200 °С и затем просматривались в электронном микроскопе. Было обнаружено, что магнетит, нагретый до 500 °С, имеет такое же строение, как и в естественном состоянии, т. е. его микростроение оказывается гетерогенным; нагретый до 600 и 800 °С он в значительной степени гомогенизируется. На репликах обычно наблюдается скопление однородных зерен, иногда имеющих огранку кубооктаэдров (рис. 206). Однако даже при 800 °С происходит неполная гомогенизация магнетита. Отмечаются участки со следами структур распада твердого раствора, которые имелись в исходном образце (рис. 207). Лишь после нагревания до 1200 °С магнетит полностью гомогенизируется.

В. С. Гайдуковой совместно с Г. А. Сидоренко пришлось изучать большую серию образцов пироксенов как кристаллических, так и метамиктных, используя в комплексе электронно-микроскопический и рентгенографический методы. Исследование прокаленных пироксенов рентгенографическим методом проводилось многими исследователями [13, 50], которые отмечали появление дополнительных фаз, таких как луешит, перовскит, ферсмит и др. Детальное электронно-микроскопическое изучение пироксенов на большой серии образцов, прокаленных при различных температурах, проводилось впервые.

В настоящей работе исследовалось в основном поведение при нагревании кристаллических пироксенов из карбонатитов Восточного Саяна, по составу приближающихся к идеальному пироксену  $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$  с незначительным количеством примесей. В меньшей степени изучены гатчетолиты (уранпироксены) из того же карбонатитового массива. Пироксены нагревались при температурах 1000—1200 °С, иногда до 800—900 °С (на воздухе). Изучение исходных пироксенов и продуктов их прокаливания в электронном микроскопе позволило получить дополнительный материал

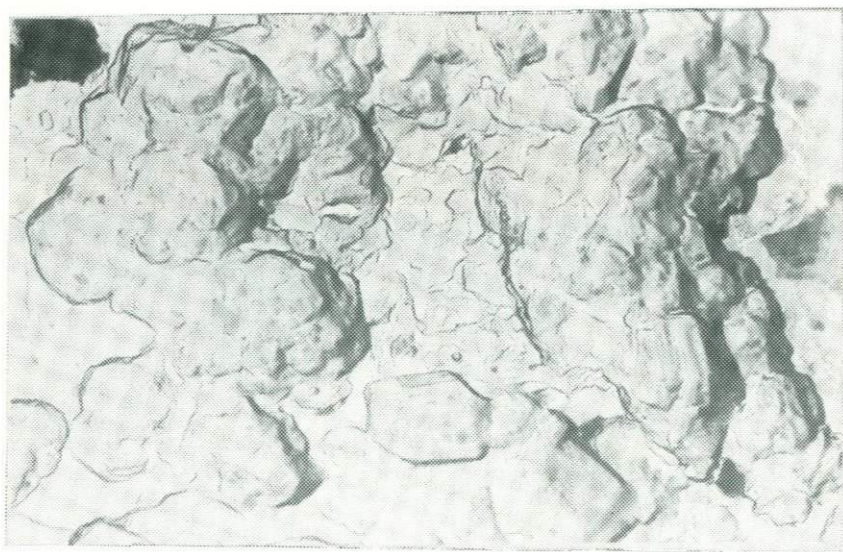


Рис. 206. Магнетит, нагретый до 600 °С в инертной среде. Ув. 10 000



Рис. 207. Магнетит, нагретый до 800 °С в инертной среде. Ув. 5000

о стабильности минерала и претерпеваемых им фазовых превращениях.

При нагревании кристаллических пирохлоров из карбонатитов до 1200 °С (иногда до 1000 °С на воздухе) в течение 1—2 ч в продуктах прокаливания были обнаружены наряду с пирохлоровой фазой еще и луешит, лопарит, ферсмит (табл. 16). Количество дополнительной фазы может быть различным: от незначительного до полного исчезновения собственно пирохлора. Нередко при исчезновении пирохлоровой фазы отмечаются два новообразования — лопарит и ферсмит. Причем в одних случаях ферсмит фиксируется после 900—1000 °С, в других — после того как в пирохлоре уже появилась перовскитоподобная фаза.

Непрокаленные кристаллические пирохлоры обладают ровным сколом, микровключения других фаз обычно отсутствуют. После прокаливания этого образца до 1200 °С в течение 2 ч большая часть поверхности представляет собой решетчатую структуру, подобную структурам распада твердого раствора. Наблюдаются мелкие закономерно ориентированные игольчатые кристаллики, которые диагностируются как луешит (рис. 208, 209). Наряду с подобными картинками отмечаются участки, где количество игольчатых кристаллов луешита резко уменьшается (рис. 210), наблюдается гладкая поверхность матрицы минерала (пирохлора) и, кроме того, появляются скопления округлых выделений, которые по данным микродифракции аморфны.

Интересно отметить, что ромбический луешит в природе встречается исключительно в виде псевдокубических кристаллов. Однако, как известно, подобные псевдокубы луешита образуются вследствие сложного двойникования двух или более индивидов. При прокаливании же пирохлоров в условиях быстрого роста температуры луешит образуется в виде игольчатых или пластинчатых кристаллов (рис. 211).

В некоторых образцах пирохлора после прокаливания в электронном микроскопе отмечаются агрегаты разноориентированных кристаллов кубического габитуса с четкими пирамидами роста (рис. 212, 213). Здесь наблюдается типичная рекристаллизация исходного монокристалла пирохлора в результате нагревания образца до 1200 °С. В этом образце рентгенографически установлено небольшое количество кубической перовскитоподобной фазы, ближе всего подходящей к лопариту. На электронно-микроскопических снимках различить кристаллы пирохлора и лопарита невозможно, так как оба минерала кубические (см. рис. 212).

После прокаливания ряда образцов пирохлора в электронном микроскопе наблюдались выделения ферсмита, представленного игольчатыми или пластинчатыми кристаллами (рис. 214). В отдельных случаях ферсмит образует прекрасной формы кристаллы, располагающиеся среди весьма тонкодисперсной массы пирохлора (рис. 215).

Анализ полученных результатов позволяет выявить ряд новых данных относительно стабильности минералов группы пирохлора.

Состав новообразованных фаз в прокаленных пирохлорах и количество некоторых окислов в исходных образцах (в %)

Образец	Новообразованные фазы в пирохлоре	Температура, °C; время нагревания, ч	Na <sub>2</sub> O	CaO+SrO	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (UO <sub>2</sub> +U <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, 5шт	F
<i>Кристаллические пирохлоры</i>										
4814	Пирохлор+луешит	1200; 2	7,57	15,95	1,42	0,48	—	1,44	0,80	0,90
2319	Пирохлор+луешит	1000	7,40	17,11	2,48	0,79	0,06	5,90	2,20	1,10
4-182	Ферсмит (90 %) + лопарит	1200; 1	0,34	16,48	—	0,94	1,40	0,66	2,62	5,75
86-24	Пирохлор+ферсмит	1200; 1	6,60	16,20	2,05	0,13	0,0006	2,52	2,64	0,40
3-20а	Пирохлор (мало) + лопарит	1200; 1	4,98	Не опр.	Не опр.	0,65	Не опр.	1,90	Не опр.	Не опр.
2100	Пирохлор (мало) + лопарит	1200; 1	7,08	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3,64	2,74	Не опр.
2-18	Лопарит+ферсмит	1200; 1	7,58	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	1,46	Не опр.
<i>Метамиктные пирохлоры</i>										
1/67	Пирохлор+перовскитоподобная фаза	900	7,19	15,20	1,01	2,06	—	2,00	0,96	0,45
3298	Только ферсмит	1200; 1	5,98	16,84	0,87	2,18	0,002	3,02	2,25	0,18
8-6	Пирохлор+ферсмит	1000	0,04	13,78	0,08	8,11	4,43	0,53	3,55	1,76
4504д	Пирохлор-самирезит	1000; 1	0,40	6,00	2,03	2,60	11,81	7,56	8,96	Не опр.



Рис. 208. Закономерно ориентированные иголки луешита в кристаллическом пирохлоре, прокаленном до 1000 °С в течение 1 ч. Обр. 4814. Ув. 5000



Рис. 209. Деталь рис. 189. Ув. 15 000

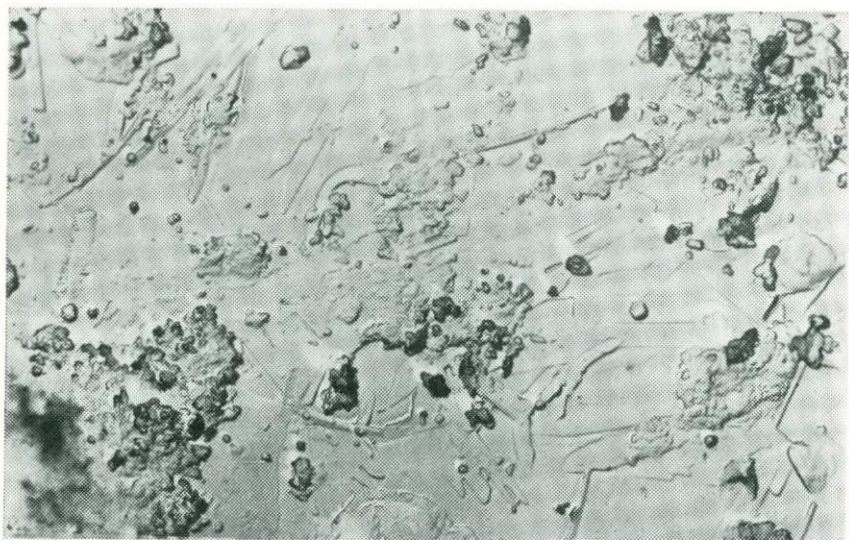


Рис. 210. Лейсты лущита и аморфные образования в кристаллическом пирохлоре, прокаленном до 1000 °С в течение 1 ч. Обр. 4814. Ув. 5000



Рис. 211. Пластинчатые выделения лущита и рекристаллизованный пирохлор, образованные после прокаливания кристаллического пирохлора до 1000 °С в течение 1 ч. Обр. 3301. Ув. 13 000



Рис. 212. Агрегат кристаллов пирохлора и лопарита после прокаливания исходного кристаллического пирохлора до  $1200^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. Обр. 2100. Ув. 5000

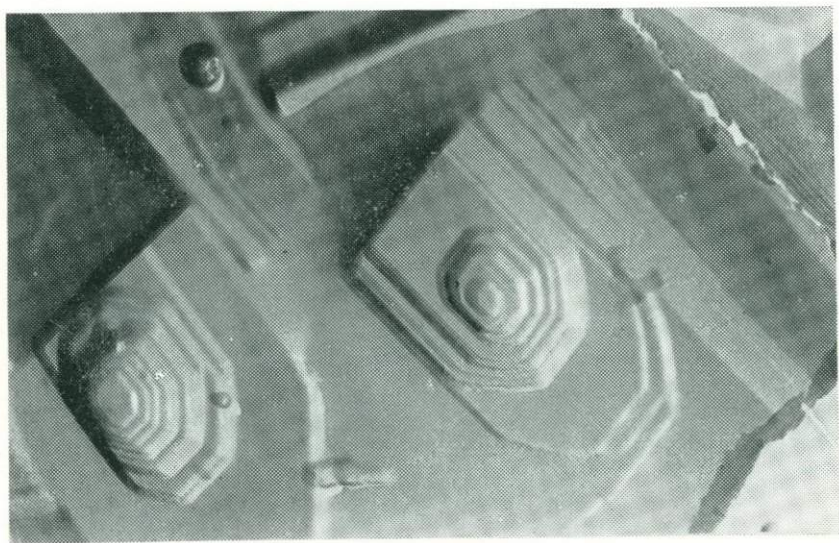


Рис. 213. Деталь рис. 193. Ув. 24 000



Рис. 214. Пластинчатые кристаллы ферсмита в кристаллическом пирохлоре, нагретом до 800 °С в течение 1 ч. Обр. 86-24. Ув. 10 000

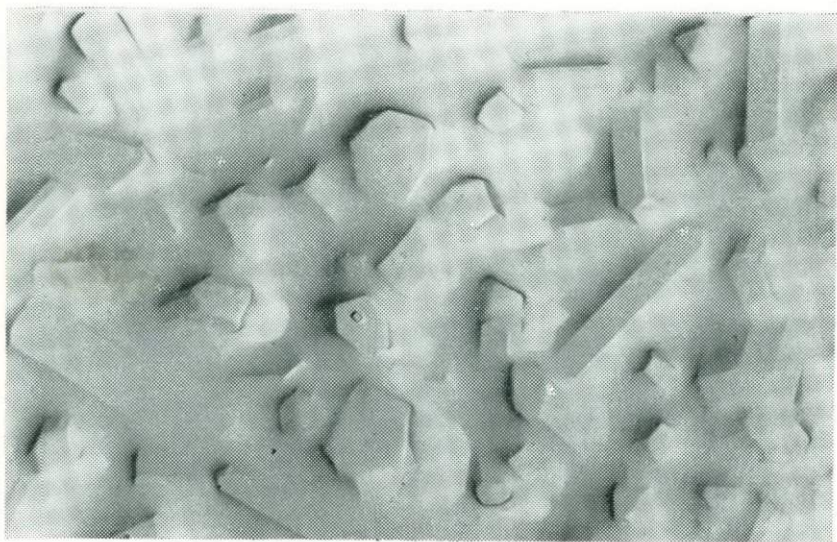


Рис. 215. Призматические кристаллы ферсмита, погруженные в тонкодисперсную массу пирохлора. Кристаллический пирохлор после нагревания до 1200 °С в течение 1 ч. Обр. 3-20а. Ув. 5000

Так, обращает на себя внимание тот факт, что метамиктные пироксиды обеднены фтором, но часто содержат значительные количества тантала. Это позволяет предполагать стабилизирующую роль фтора и дестабилизирующую роль Nb-Ta-замещений, которые способствуют разупорядочиванию кристаллической структуры минерала. Определенная неустойчивость структуры пироксидов проявляется в образовании по нему в естественных условиях ферсмита, в то время как формирование таких фаз, как луешит и лопарит, наблюдалось только в продуктах прокаливания кристаллических пироксидов. Ферсит отмечался в прокаленных кристаллических и метамиктных образцах.

Механизм образования луешита может быть объяснен следующим образом. При теоретическом рассмотрении устойчивости структуры пироксидов с привлечением правила локальной компенсации валентностей в кристаллической структуре Ю. А. Пятенко [31, 32] пришел к выводу, что одновалентные анионы ( $F^-$ ,  $OH^-$ ) повышают стабильность структурного типа пироксидов. Он показал, что наиболее типичными и устойчивыми представителями разбрасываемого структурного типа являются такие, состав которых отражают кристаллохимические формулы  $A_2^{+1,56}B_2^{+4,94}O_6(OH, F)$  и  $A_2^{+3,12}B_2^{+3,88}O_6O$ , т. е. если в группу В входят пятивалентные катионы (Nb, Ta), позиция А должна быть занята  $A_1^{2+} + A_2^{1+}$  (одно- и двухвалентными катионами), в то время как при четырехвалентном титане в группе В позицию А займет трехвалентный катион.

Учитывая эти положения Ю. А. Пятенко, появление луешита в продуктах прокаливания кристаллического пироксидов можно объяснить так: 1) в процессе прокаливания кристаллического пироксидов при 1200 °С (иногда до 1000 °С) удаляются анионы ( $OH^-$  и  $F^-$ ); 2) возникающие при этом оксиформы требуют повышения валентности группы катиона А и снижения валентности катиона группы В, что осуществляется благодаря обогащению пироксидов  $Ca^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  и выносу из него  $Na^+$  и  $Nb^{5+}$ , формирующим фазу луешита.

Из табл. 16 видно, что пироксиды, в которых после прокаливания появляется фаза луешита, содержат наибольшие количества  $Na_2O$  (не ниже 7,4 %), а также заметные количества Ti,  $H_2O$  и F. Надо также учитывать, что при образовании после нагревания фазы луешита и удалении при этом  $H_2O$  и F содержание Ca и Ti в пироксиде увеличивается.

Подсчет анализов пироксидов, имеющих в качестве дополнительной фазы луешит, показывает, что сумма локальных валентностей в группах А и В почти совпадает с идеальным вариантом, предложенным Ю. А. Пятенко.

Как уже отмечалось, в некоторых пироксидовых фазах после прокаливания образуется не ромбический минерал типа луешита, а кубический, ближе всего к лопариту (по данным рентгенографии). Лопаритовая фаза может появляться вместе с пироксидом, но чаще совместно с ферситом (см. табл. 16). По-видимому, лопарито-

вая фаза содержит в группе А кроме Са также Na, TR, Th, U, а в группе В помимо Ti также Nb.

На электронно-микроскопических снимках (см. рис. 210), кроме призматических кристаллов луешита, наблюдались гладкие участки матрицы основного пирохлора, образовавшегося после выделения  $\text{NaNbO}_3$ , а также округлые зерна аморфного вещества (микродифракция показывает полное отсутствие каких-либо отражений). При сбросе Na и части Nb в виде  $\text{NaNbO}_3$  и удалении  $\text{H}_2\text{O}$ , F оставшиеся компоненты могут образовать пирохлор состава, близкого к кальциевому ниобату  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Известно, что наименее устойчивым пирохлором является именно соединение  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Не исключено, что подобное или близкое к нему соединение разрушается вплоть до перехода в аморфное состояние. Далее происходит перераспределение компонентов, в результате чего возникают устойчивая форма пирохлора, дополнительная фаза в виде луешита или лопарита, часть вещества остается в виде аморфных шлаков.

Рассмотрим причины появления в прокаленном пирохлоре другой дополнительной фазы — ферсмита. Очевидно, появление его можно объяснить несколькими причинами. В настоящее время на многих карбонатитовых месторождениях мира известны и детально описаны процессы колумбитизации и ферсмитизации пирохлора [9, 45, 50]. Ферсмитизация — процесс замещения пирохлора на поздних стадиях развития карбонатитового процесса. Развитие ферсмита по пирохлору наблюдается и в электронном микроскопе (см. рис. 146). После нагревания такого пирохлора до  $1200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч рентгенографическим методом определяются две фазы — пирохлор и ферсмит. В электронном микроскопе ферсмитоподобная фаза отмечается в больших количествах уже после прокаливания до  $800^\circ\text{C}$  (см. рис. 214). Очевидно, в подобных случаях мы имеем дело не с новообразованием ферсмитовой фазы в результате нагревания пирохлора, а лишь с укрупнением уже имевшихся кристаллитов, являющихся начальной стадией процесса ферсмитизации пирохлора. Вместе с тем, помимо развития псевдоморфного ферсмита по пирохлору, ферсмит может образовываться, как уже отмечалось, и в результате разрушения структуры пирохлора при температурах не ниже  $1200^\circ\text{C}$  (ферсмит, образующийся за счет укрупнения имеющихся в пирохлоре кристалликов, выявляется уже при  $800\text{—}900^\circ\text{C}$ ).

В частично метамиктном пирохлоре, где отсутствует псевдоморфный ферсмит, при  $900^\circ\text{C}$  в электронном микроскопе наблюдаются сноповидные сростки ферсмитовых кристаллов (рис. 216); иногда призмы ферсмита закономерно ориентированы относительно матрицы пирохлора (рис. 217). При нагревании до  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч почти весь пирохлор разрушается и образуется одна минеральная фаза — ферсмит. На электронно-микроскопических снимках наблюдаются скопления мелких кристаллов ферсмита.

После нагревания кристаллических пирохлоров ферсмитовая фаза иногда появляется после перовскитоподобной фазы. Возмож-

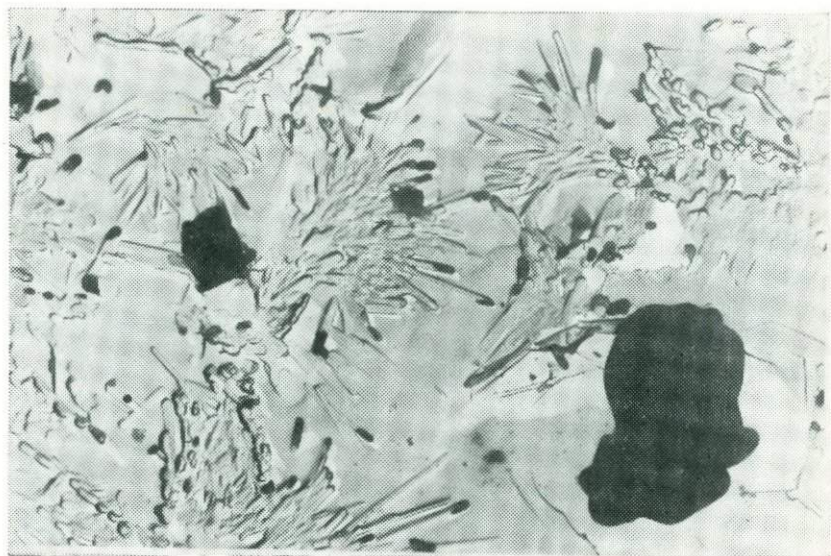


Рис. 216. Сноповидные сростки кристаллов феррита в метамиктном пирохлоре после нагрева до 900 °С в течение 1 ч. Обр. 3298. Ув. 5000

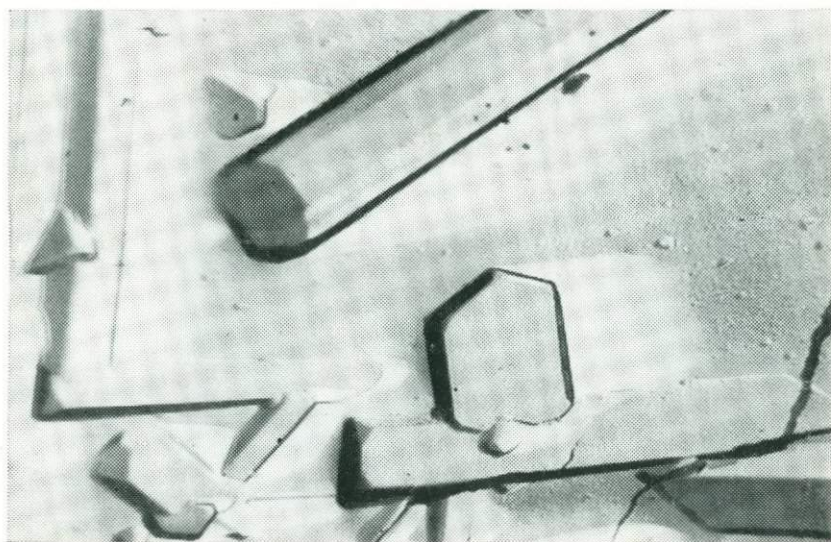


Рис. 217. Длиннопризматические кристаллы феррита в метамиктном пирохлоре, прокаленном до 900 °С в течение 1 ч. Обр. 3298. Ув. 54 000



Рис. 218. Пластинчатые кристаллы самарезита и октаэдрические кристаллы пирохлора в метамиктном уранпирохлоре, прокаленном до 1000 °С в течение 1 ч. Обр. 4504д. Ув. 10 000



Рис. 219. Иголочки самарезита в метамиктном уранпирохлоре после нагревания до 1000 °С в течение 1 ч. Обр. 4504д. Ув. 5000

но, что образование такого ферсмита может быть связано с разрушением пирохлора, имеющего после выделения луешита или лопарита состав близкий к кальциевому ниобату, который в обычных условиях неустойчив и разрушается.

Параллельно исследовались прокаленные метамиктные пирохлоры, которые содержат пониженные количества кальция. В продуктах прокаливания таких образцов, как правило, наблюдаются пирохлор и ферсмит, а в некоторых гатчеттолитах (уранпирохлорах) — пирохлор и самирезит. Такой случай представлен на рис. 218, 219. В электронном микроскопе прокаленный до 1000 °С гатчеттолит выявляет кристаллиты рекристаллизованного пирохлора октаэдрической формы, иногда кристаллы ограничены тремя простыми формами — октаэдра, ромбододекаэдра и реже куба (см. рис. 218). Среди кристаллов пирохлора появляются пластинчатые или игольчатые кристаллики самирезита, в отдельных участках образующие скопления (см. рис. 219).

Таким образом, при изучении в электронном микроскопе продуктов прокаливания метамиктных и кристаллических минералов получается интересный, часто новый материал. Однако здесь уместно отметить, что к этим данным нужно относиться весьма осторожно, так как их интерпретация может привести, как и в случае травления образцов, к ложным выводам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение электронной микроскопии в минералогических исследованиях позволило получить принципиально новые данные. Наиболее важным открытием последних лет было выявление микронеоднородности большинства минералов. Практически не оказалось совсем чистых минералов на электронно-микроскопическом уровне. Это открытие изменяет само представление о том, что следует понимать под термином «минерал», так как любой минерал выступает как сложная микросистема, состоящая из матрицы и включенных в нее многочисленных разнообразных микрофаз, состав которых может изменяться за время существования минерала. Из этого принципиального положения вытекает ряд выводов.

1. Микронеоднородность одного и того же минерала из различных генетических и формационных типов месторождений различна, т. е. микрогетерогенность минералов часто выступает в роли типоморфного признака.

2. Различные генерации одного и того же минерала также отличаются по микронеоднородности друг от друга.

3. Микронеоднородность минерала во многих случаях может быть использована как показатель (индикатор) условий образования.

4. Принятые в настоящее время пересчеты химических анализов на кристаллохимические формулы, где все определенные анализами элементы включаются в эту формулу, оказываются недопустимыми. Фактически перед этими пересчетами необходимо выявить степень чистоты минерала, наличие в нем микрофаз, т. е. необходим электронно-микроскопический контроль.

Важным открытием последних лет, вытекающим из электронно-микроскопических исследований, также является и установление ограниченного изоморфизма в большинстве минералов, что обычно не учитывается при исследовании химизма минералов. Изоморфизм в природе существует, он широко проявляется при высоких температурах, но при охлаждении минералов, как правило, происходит упрощение состава, что выявляется или в распаде твердых растворов, или в выносе из решетки минерала растворами элементов-примесей, сбрасывание их и расположение по границам блоков, зерен и т. д.

Говоря о явлениях изоморфизма, следует подчеркнуть, что существовавшее ранее представление о широком развитии в природе твердых растворов, оказалось преувеличенным. Последними исследованиями разрывы смесимости выявлены даже в таких классических рядах, как плагиоклазы, амфиболы, гранаты и др. Во многих случаях распад твердого раствора фиксируется лишь на электронно-микроскопическом уровне, а поскольку этот распад осуществляется при определенных Р-Т-условиях, то электронная микроскопия является одним из новых методов, который позволил уточнить условия образования минералов (геотермометрия).

Весь существующий материал свидетельствует о том, что в каждом минерале имеется несколько форм нахождения элементов-примесей. В микросистеме, именуемой «минералом», происходят очень сложные взаимоотношения между элементами изоморфными, сорбированными и соответствующими микрофазами. При этом возможны переходы из одного типа в другой в процессе «жизни» минерала. Матрица постоянно переочищается, раскристаллизовываются пленочные образования — все это приводит к неравномерному распределению микрофаз в матрице минерала.

Многочисленные дискуссии о том, находятся ли те или иные примеси в минералах в изоморфной или механической форме, большей частью бесплодны, так как чаще всего в природных минералах развиты обе эти формы. Необходимо выяснить их соотношение, которое различно для разных минералов и изменяется в различных генерациях одного и того же минерала в определенных генетических типах месторождений. Задача исследований сводится к тому, чтобы выявить соотношение между изоморфной и механической примесью, для чего необходим комплекс методов (электронная микроскопия, ЯГР, ИКС, ЭПР и др.).

Фазовая микрогетерогенность обуславливает появление специфических микроассоциаций, которые имеют свои законы образования, несколько отличные от тех, которые приводят к возникновению макроассоциаций. Если изучение макроассоциаций позволяет

получить общую, усредненную информацию, то изучение микроассоциаций дает дополнительный материал об условиях образования минералов, позволяющий проследить всю «жизнь» минерала, т. е. историю существования его от возникновения до момента, когда он попадает в руки исследователя.

Просвечивающая электронная микроскопия позволяет получить новые данные по онтогении минералов. При этом принципиально ново выявление того, что на микроуровне большую роль в морфологии зарождения минерала играет принцип наименьшей поверхностной энергии: шарообразные, глобулярные формы зародышей, которые в дальнейшем приобретают форму кристалликов. Очень большое значение при зарождении имеет ориентирующая роль подложки.

Однако вообще все явления онтогении для мелких минералов лучше всего изучать с помощью сканирующего электронного микроскопа. В данной работе показано, что методы просвечивающей электронной микроскопии особенно благоприятны для изучения всех поздних процессов в минерале. С помощью электронно-микроскопических исследований могут быть решены следующие задачи.

1. Изучение микростроения матрицы минералов, которое позволяет выявить типичные микроструктуры, характерные для определенных минералов из различных генетических типов месторождения, а также получить информацию об условиях образования минералов по их типичному микростроению.

2. Исследование процессов преобразования минералов, позволяющих восстановить условия существования минерала после его возникновения:

- процессы перекристаллизации и рекристаллизации минералов;
- растворение и переотложение вещества;
- установление особенностей строения метамиктных минералов.

3. Изучение онтогении минералов на электронно-микроскопическом уровне позволяет выявить своеобразие морфологии микрообразований. Многие кажущиеся макроскопически монокристаллами, по существу, представляют собой блок-кристаллы, а минеральные микровключения обладают несвойственной им формой: шариков, дисков, овальных удлинённых выделений («рыбки») и др.

4. Фазовая микронеоднородность минералов позволяет решать ряд принципиальных вопросов:

- выявление времени образования микрофазы по отношению к минералу-хозяину (прото-, син- и эпигенетические микровключения);
- синтаксические и эпитаксические сращения минералов;
- изучение твердых растворов в минералах, структур их распада.

5. Изучение микроассоциаций и микропарагенезисов в минералах, которые возникают вследствие различных причин:

— в процессе распада твердых растворов при изменении внешних физико-химических условий;

— при выщелачивании поздними растворами из матрицы минерала определенных элементов и их переотложении в форме собственных минеральных фаз;

— при осаждении из протекающих растворов вдоль трещин и границ блоков минерала-хозяина ряда элементов;

— в процессе соосаждения, когда ряд элементов переносится в форме единых по типу комплексных соединений, распадающихся при близких физико-химических параметрах.

Изучение микроассоциаций минерала позволяет расшифровать сложные условия существования самих минералов.

6. Изучение форм нахождения элементов-примесей в минералах показало, что в преобладающем большинстве минералов наблюдаются по крайней мере две формы вхождения элементов — механическая и изоморфная. Очень важно установление их соотношения, которое различно в разных генетических типах месторождений. Без решения этой задачи нельзя пересчитывать анализы минералов на формулы.

7. Электронная микроскопия позволяет подойти вплотную к вопросу о формах переноса компонентов, так как среди наблюдающихся микрофаз могут быть и такие, которые являются «остатками» первичных комплексов переноса элементов.

8. Электронная микроскопия может успешно применяться для контроля экспериментов по синтезу минералов, чтобы устанавливать полностью ли прошел опыт, какова крупность полученной фазы, достигнуты ли намеченные результаты и т. д.

9. Наконец, с помощью электронного микроскопа были детально изучены результаты действия на минералы реактивов и прокаливаний. При этом минерал может не только изменяться, но и полностью переходить в другие соединения.

Практическое значение электронно-микроскопических исследований заключается в следующем.

1. Выявление форм нахождения элементов-примесей в минералах позволяет сделать правильный выбор технологических схем обогащения руды, использовать ее наиболее комплексно.

2. Появляется дополнительный материал для расшифровки условий образования минерала:

— использование минералов в качестве геотермометров;

— изучение минералов (например, цирконов, пироксенов) показало длительность их формирования и изменения;

— выявление источника рудного вещества.

Процессы очистки породообразующих минералов в ходе длительного развития массивов приводят к высвобождению из них элементов-примесей, в том числе и рудных; появление самостоятельных минеральных форм этих элементов в межблочных пространствах крайне важно для последующих явлений мобилизации рудных компонентов поступающими растворами.

В то же время необходимо специально сказать, что поскольку электронная микроскопия является методом узколокальным, то при таких работах возможны неправильные выводы. Чтобы их избежать, необходимо учитывать, что:

1) по единичным наблюдениям делать выводы нельзя, необходимо по возможности набирать статистический материал;

2) во многих случаях преувеличенное впечатление о количестве микрофаз создается из-за того, что раскальвание образца обычно и происходит по местам наибольшего скопления минеральных микровключений. В данном случае необходимо применять соответствующие методики препарирования;

3) при решении проблемы микронеоднородности минералов всегда нужно учитывать разрешающую способность прибора, применяемого в данном методе. Так, в литературе допускаются многочисленные ошибки, когда по микронзондовым исследованиям утверждается однородность вещества. Между тем разрешающая способность микронзондов на несколько порядков ниже, чем электронных микроскопов. Не исключено, что кажущаяся в современном электронном микроскопе однородность вещества при изучении в более высокоразрешающих приборах окажется неоднородной;

4) как уже указывалось, диагностика микрофаз, выявленных в электронном микроскопе, не должна проводиться по морфологии. Метод аналогии неприменим в электронной микроскопии; для расшифровки фаз необходимы применение микродифракции и исследования на приборах ЭММА;

5) изучение минерала должно проводиться последовательно: на макроскопическом уровне методом оптической микроскопии, микронзондовыми исследованиями и лишь затем исследованиями электронно-микроскопическими. В этом случае получаются наиболее полные результаты при изучении минералов.

Геолого-минералогические задачи, решаемые с помощью электронной микроскопии, конечно, будут расширяться при накоплении информации. Исследователи все более глубоко будут проникать в микромир минерала. Автору предоставилась возможность обобщить имеющийся в его распоряжении материал, что поможет геологам и минералагам правильно выбрать метод исследования минералов и, используя электронно-микроскопический метод, четко поставить задачу исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Атлас электронно-микроскопических фотографий урановых и урансодержащих минералов*/В. Т. Дубинчук, В. И. Мещанкина, Н. Г. Беляевская и др. М., Недра, 1978.
2. *Батурич Г. Н., Дубинчук В. Т.* Микроструктуры океанских фосфоритов (Атлас микрофотографий). М., Наука, 1979.
3. *Барсуков В. Л.* Основные черты геохимии олова. М., Наука, 1974.
4. *Беляева И. Д.* Электронно-микроскопическое исследование метамиктных минералов. М., Наука, 1971.
5. *Близкоповерхностные* грейзеновые месторождения олова/З. Г. Караева, Л. Б. Воронина, В. С. Гайдукова, С. С. Харламов.— Советская геология, 1978, № 3, с. 91—92.
6. *Богатиков О. А., Боярская Р. В.* Неоднородность титаномагнетита/магнетит-ульвешпинелевый распад.— В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., 1971, с. 127—140.
7. *Боярская Р. В.* Возможности электронной микроскопии при изучении газожидких включений в минералах.— В кн.: Тезисы докладов IV регионального совещания по термо- и барогеохимии процессов минералообразования. Ростов, Изд. Ростовского ун-та, 1973.
8. *Гайдукова В. С.* Некоторые аспекты использования электронной микроскопии для решения минералогических задач.— Минералогический журнал, 1981, т. 3, с. 11—25.
9. *Гайдукова В. С.* Процессы изменения пирохлора в карбонатитовых месторождениях.— В сб.: Минеральное сырье, вып. 1, 1960, с. 111—120.
10. *Гинзбург А. И.* Прикладная минералогия на современном этапе.— Разведка и охрана недр, 1978, № 10, с. 11—15.
11. *Гинзбург А. И.* Основные проблемы современной минералогии, связанные с практикой геологоразведочных работ.— Зап. Всес. минер. о-ва, 1976, ч. 105, вып. 5, с. 513—528.
12. *Гипергенные окислы железа в геологических процессах*/Под ред. Ф. В. Чухрова. М., Наука, 1975.
13. *Горжеская С. А., Гинзбург А. И., Сидоренко Г. А.* Титано-тантало-ниобаты. М., Недра, 1974. 343 с.
14. *Горшков А. И.* Применение микродифракции к изучению кристалликов галлуазита.— Кристаллография, 1966, вып. 4, т. 11.
15. *Григорьев Д. П., Жабин А. Г.* Онтогенез минералов (индивиды). М., Наука, 1975.
16. *Грицаенко Г. С., Сонюшкин В. Е.* Растровая электронная микроскопия в минералогии.— Природа, 1979, № 11, с. 31—39.
17. *Грицаенко Г. С.* Однородность и неоднородность минералов в свете данных электронной микроскопии.— В сб.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., 1971, с. 25—43.
18. *Дубинчук В. Т.* Прикладное значение электронной микроскопии в изучении минерального сырья. (Лабораторные и технологические исследования и обогащение минерального сырья). М., ВИЭМС, 1980.
19. *Евзикова Н. З.* Об ориентированном нарастании и изменении облика кристаллов пирохлора.— ЗВМО, 1960, ч. 89, № 5, с. 555—559.
20. *Ильменев Е. С., Кузин В. Н., Никольский А. Л.* Опыт изучения метамиктных минералов под электронным микроскопом.— Изв. вузов. Геология и разведка, 1964, № 11, с. 51—58.
21. *Конов А. А., Самойлов В. С.* Контактный метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажранской щелочной интрузии. Новосибирск, Наука, Сибирское отделение, 1974, с. 165—170.
22. *Корнетова В. А., Казакова М. Е.* Урано-редкоземельный циртолит из пегматитовых жил Адун-Чолона.— В сб.: Новые данные о минералах СССР (Тр. Минер. музея АН СССР им. Ферсмана), 1973, с. 91—95.
23. *Маршукова Н. К., Павловский А. Б., Сидоренко Г. А.* Висмирновит и натанит — новые минералы олова.— ЗВМО, 1981, № 4, с. 492—500.
24. *Методы электронной микроскопии минералов*/Г. С. Грицаенко, Б. Б. Звягин, Р. В. Боярская и др. М., Недра, 1969.
25. *Микронеоднородность* касситерита (Атлас электронно-микроскопических

фотографий)/Л. Б. Воронина, В. С. Гайдукова, В. Т. Дубинчук, Г. А. Сидоренко. М., Недра, 1981.

26. *Минералогия*, геологические и физико-химические особенности образования уранотитанатов/К. Г. Королев, А. К. Мигута, В. М. Полякова, Г. В. Румянцева. М., Недра, 1979.

27. *Мясников В. С., Боярская Р. В.* Некоторые особенности титаномагнетитов и их электронно-микроскопические исследования. — *Геология рудных месторождений*, 1965, № 5, с. 7—17.

28. *О формах вхождения железа в состав касситерита*/Л. Б. Воронина, В. С. Гайдукова, Н. В. Добровольская, В. В. Коровушкин. — *Геохимия*, 1978, № 10, с. 1474—1490.

29. *Петровская Н. В.* О некоторых общих вопросах проблемы тонкой неоднородности индивидов и их агрегатов. — В кн.: *Неоднородность минералов и их тонкие минеральные смеси*. М., 1977, с. 3—15.

30. *Пожарицкая Л. К., Самойлов В. С.* Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. Новосибирск, Наука, 1972.

31. *Пятенко Ю. А.* Второе правило Полинга и минералы группы пирохлора. — В сб.: *Новые данные о минералах СССР* (Тр. Минер. музея АН СССР им. Ферсмана), 1966, вып. 17, с. 119—123.

32. *Пятенко Ю. А.* О нормальных и дефектных структурах типа пирохлора. — *Журнал структурной химии*, 1961, т. 2, № 5, с. 592—596.

33. *Рябенко С. В.* Проблема природного криолита. — *Разведка и охрана недр*, 1981, № 9, с. 20—22.

34. *Сатпаева М. К.* Электронно-микроскопическое изучение рениевого минерала Джеккаганского месторождения. — *Вестн. АН КазССР*, 1965, № 8, с. 15—19.

35. *Солюшкин В. С.* Электронная микроскопия включений минералообразующей среды в кварце. — *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1981, № 1, с. 85—96.

36. *Типоморфные особенности калиевых полевых шпатов*/З. Г. Караева, В. С. Гайдукова, Г. К. Кривоконова, Л. С. Солнцева. (М-лы 11-ого съезда ММА. Новосибирск, 1978). М., Наука, 1980, с. 77—84.

37. *Франк-Каменецкий В. А.* Природа структурных примесей и включений в минералах. Л., Изд. ЛГУ, 1964.

38. *Чернышева Л. В., Смелянская Г. А., Зайцева Г. М.* Типоморфизм магнетита и его использование при поисках и оценках рудных месторождений. М., Недра, 1981.

39. *Чернышева Л. В., Гайдукова В. С.* Структуры распада твердого раствора в магнетитах различного генезиса. — В кн.: *Упорядочение и распад твердых растворов в минералах*. М., 1980, с. 109—117.

40. *Чухров Ф. В.* Проблема однородности и неоднородности минералов. — В кн.: *Вопросы однородности и неоднородности минералов*. М., 1971, с. 5—51.

41. *Электронная микроскопия в минералогии*/Под ред. Г.-Р. Вэнка. М., Мир, 1979, с. 5—7, с. 175—265.

42. *Cressey G.* Exsolution in almandite — pyrope — grossular garnet. — *Nature*, 1978, vol. 271, N 9, pp. 532—534.

43. *Graham J., Thornber M. K.* The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. IV. The metamict state. — *Amer. Mineralogist*, 1974, vol. 59, N 9—10, pp. 1047—1050.

44. *Grubb P. L. C., Hannaford P.* Magnetism in Cassiterite. — *Mineral. Deposite*, 1966, vol. 1, N 2, pp. 148—171.

45. *James T. S., McKie D.* Alteration of pyrochlore to columbite in carbonatites of Tanganyika. — *Mineral. Mag.*, 1958, v. 31, N 240.

46. *Priy G. D.* Microstructures in titanomagnetites as guides to cooling rates of a Swedish intrusion. — *Geol. Mag.*, 1979, 116, N 4, pp. 313—318.

47. *Raade G., Hang I.* Rare fluorides from a soda granite in the Oslo Region, Norway. — *Miner. Record*, 1980, 11, N 12, pp. 83—91.

48. *Sclar C. B., Fahey J. J.* The staining mechanism of potassium feldspar and the origin of hieratite. — *Amer. Miner.*, 1972, vol. 57, N 1—2, pp. 287—291.

49. *Strunz H., Contag B.* Hexahydroxostannate Fe, Mn, Co, Mg, Ca, Sn(OH)<sub>6</sub> u deren Kristallstruktur. — *Acta crystallog.*, 1960, vol. 13, N 8, s. 601—603.

50. *Van der Veen A. H.* A study of pyrochlore. — *Verhand Koninkl. Nederlands geol. nijn. genootschap.*, Geol. serie, 1963, 22, 188 p.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Глава 1. Методы исследования . . . . .	9
Глава 2. Характеристика микростроения матрицы минерала . . . . .	13
Типичные микроструктуры минералов и их интерпретация . . . . .	14
Микростроение как информация об условиях образования минералов . . . . .	27
Процессы преобразования минералов . . . . .	56
Онтогенез минералов на электронно-микроскопическом уровне . . . . .	76
Глава 3. Фазовая микронеоднородность минералов . . . . .	90
Типы фазовой микронеоднородности минералов . . . . .	90
Закономерные сростания минералов . . . . .	100
Вторичные изменения минералов . . . . .	140
Микроассоциации и микропарагенезисы . . . . .	144
Формы нахождения элементов-примесей в минералах . . . . .	158
Установление вероятных форм переноса компонентов . . . . .	171
Глава 4. Электронно-микроскопический контроль экспериментов по синтезу минералов . . . . .	179
Глава 5. Изучение различных воздействий на минерал в процессе проведения эксперимента . . . . .	187
Травление минералов реактивами . . . . .	187
Прокаливание минералов . . . . .	205
Заключение . . . . .	217
Список литературы . . . . .	222

Валентина Семеновна Гайдукова

## ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Редактор издательства *Р. В. Добровольская*  
Обложка художника *С. Н. Голубева*  
Художественный редактор *Е. Л. Юрковская*  
Технический редактор *А. Е. Матвеева*  
Корректор *Т. С. Перфильева*  
ИБ № 4585

Сдано в набор 04.04.83. Подписано в печать 13.07.83. Т-12984. Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Бумага мелованная. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 14,0.  
Усл. кр.-отт. 14,0. Уч.-изд. л. 14,55. Тираж 740 экз. Заказ 220/8776-14. Цена 1 р. 80 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,  
Третьяковский проезд, 1/19  
Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

4081

09

---

2

HOARD