

ПРИРОДА НЕСОВЕРШЕНСТВА КРИСТАЛЛОВ

III. Эпигенетические дислокации при метамиктных превращениях
и распаде твердых растворов

А. М. КУЗЬМИН

Полиморфные превращения одной модификации в другую обычно развиваются в одних случаях относительно быстро, например, превращения серы; в других — относительно медленно, и для течения фазового превращения требуется длительное время и сопровождается появлением промежуточного состояния.

В статье о щелочных полевых шпатах А. М. Кузьмин писал, что при полиморфных превращениях возможен случай, когда кристалл (K_1) на пути своего превращения в K_2 оказывается в метамиктном состоянии (M), представляющем собой тонкую смесь беспорядочно расположенных обломков кристаллической решетки с большим внутренним трением, свойственным аморфным телам [4]. Подобное метамиктное состояние особенно характерно для титано-ниобо-танталатов, содержащих уран, торий и редкие земли. Обычно полиморфные превращения фазы K_1 в фазу K_2 совершаются при соответствующих физико-химических условиях, как полагают, без промежуточного образования, как например, $\alpha S \leftrightarrow \beta S$. Однако в ряде случаев вещество фазы K_1 не сразу и полностью сменяется фазой K_2 ; между этими крайними членами полиморфного ряда могут быть промежуточные состояния, которые представляют собой как бы смесь обеих фаз. Если βS , находящуюся в интервале $112-100^\circ$, быстро охладить до нуля градусов, то такая сера примет характер аморфный, которая затем медленно будет превращаться в αS . Белое олово квадратной сингонии около 13° начинает превращаться в серое кубическое: $\beta Sn \rightarrow \alpha Sn$, в нем присутствуют обе его модификации и представляют собою физическую смесь, которая с понижением температуры стремится стать однофазной.

Однако среди минералов имеется ряд соединений, например, титано-ниобо-танталатов, в сложный химический состав которых входит торий, уран и редкие земли. Соединения этого ряда встречаются нередко в достаточно хорошо выраженных кристаллах кубической, тетрагональной, ромбической и моноклинной сингоний, но вместе с тем подобные соединения в твердой фазе довольно часто находятся в метамиктном состоянии, которое В. Бреггер, а за ним В. Гольдшмидт рассматривают как стекловатое, как аморфное состояние данного вещества. В силу этой особенности указанные кристаллы в изломе приобретают гладкую и раковистую поверхность, темно-бурый и черный цвет и смоляной блеск, анизотропные становятся оптически изотропными, утрачивается прозрачность, понижается плотность и твердость, несколько увеличи-

вается объем (например, у пироклоров грани октаэдра становятся выпуклыми) и утрачивается спайность. Только что указанные виды изменений титано-танталониобатов при переходе их из кристаллического в метамиктные состояния сопровождаются рядом последовательных нарушений кристаллической постройки с образованием достаточно пористой массы, способной поглощать воду.

Далее отметим еще одну особенность минералов в метамиктном состоянии. При нагревании в пределах 500—860°C применительно к каждой минеральной разновидности в соответствии с характерным для нее составом минералы в общем охотно возвращаются в исходное положение, испытав при этом перекристаллизацию. В этом последнем явлении получаем ясное указание на то, что титано-ниобо-танталаты, циркон, торит и другие минералы, образовавшиеся при одних условиях и оказавшись в других, имеют тенденцию к полиморфному превращению, а на пути этого превращения образуют метамиктное тело, т. е. тонкодисперсный агрегат из микрокристаллитов новой фазы¹⁾, которые в силу большого трения не могут получить соответствующую ориентировку кристалла новой фазы. Таким образом, в метамиктном (*M*) состоянии в системе полиморфного превращения $K_1 \rightleftharpoons M \rightarrow K_2$ имеет случай, когда *M* является промежуточным образованием, в котором тело задерживается на неопределенно долгое время [4]. Впрочем, при нагревании тело из метамиктного состояния охотно возвращается в исходное в известной мере уже деформированное кристаллическое состояние K_1 , тогда как его вторая полиморфная фаза — K_2 пока остается неизвестной. История изучения метамиктного состояния определенной группы минералов наглядно показывает, что однородность строения их кристаллов нарушается на всем пути фазового превращения вплоть до образования аморфного состояния тела.

К эндогенным дислокациям кристаллов, связанных с эпигенетическими процессами, следует также отнести распад изоморфных смесей, каковое явление прежде всего связано с теми противоречиями, которые возникают в твердом растворе при понижении температуры между составляющими его компонентами. Так, сфалерит ZnS часто описывается как минерал, содержащий мелкие эмульсионные включения халькопирита или станнита или того и другого минерала вместе, или указывается, что станнин Cu_2SnFeS_4 прорастается халькопиритом, который, по-видимому, представляет собой продукт распада твердого раствора. Нижеследующие данные (табл. 1) для сфалерита, халькопирита и стан-

Таблица 1

Название и состав	Структура	Геометрические константы		
		a_0	c_0	$a_0 : c_0$
Сфалерит	$F\bar{4}3-T_d^2$	5,412	10,32	1:1,966
Халькопирит	$J\bar{4}2-D_{2d}^{12}$	5,24	10,32	1:1,964
Станнин	$J\bar{4}2-D_{2d}^{11}$	5,47	10,747	1:1,9654

нина показывают, что постоянные решетки по a_0 у трех названных минералов очень близки; в направлении [001] решетка халькопирита аналогична сфалериту, но является удвоенной и несколько сжатой по c_0 . Те же замечания касаются и станнина.

Приведенные константы в табл. 1 применительно к 25°C дополним указанием, что углы тетраэдров (111) : (111) халькопирита и станнина,

¹⁾ В массе которой могут сохраниться и сохраняются обрывки исходной фазы.

соответственно равные $71^{\circ}22'$ и $70^{\circ}0,75'$, оказываются близкими по углу между теми же гранями $70^{\circ}30'$ сфалерита. В пределах $400-150^{\circ}$ в условиях гидротермального процесса решетки халькопирита и станнина могут стать не только близкими к сфалериту, но могут быть даже кубическими [9, 10]. Поэтому они в кристаллической постройке могут в виде изоструктурных образований встречаться совместно.

В гидротермальную стадию на поверхности формирующегося кристалла сфалерита во время его роста могут откладываться вследствие изоструктурности в отдельных узлах сплошной или несплошной зоной халькопирит или халькопирит с станнином, если материал для образования указанных минералов имеется в растворе, обеспечивающим рост цинковой обманки. С понижением температуры между решетками сфалерита и изоструктурными с ним халькопиритом, станнином возникают противоречивые отношения, вследствие таковых обстоятельств первоначально физически однородный твердый раствор в новых физико-химических условиях становится неоднородным. Подобную картину можно нередко наблюдать на кристаллах халькопирита, в котором встречается часто закономерно-вкрапленные зерна или полоски сфалерита и станнина.

В кубической разности станнина изостаннине при высоких температурах вещество сфалерита или особенно халькопирита может содержаться от следов до относительно значительных количеств (А. Г. Бетехтин); с понижением температуры твердый раствор распадается с образованием халькопирита и сфалерита. Поэтому естественно ожидать, что на границе станнин-халькопирит, станнин-сфалерит, халькопирит-станнин возникнут деформации в силу сжатия вещества отдельных компонентов, распадающегося твердого раствора на блоки. Внутри хозяина и внутри гостя и на границах их возникнут пустоты, трещины и плоскости скольжения, приводящие к образованию двойникового строения блоков.

Из сказанного следует, что зоны в сфалерите, отвечающие халькопириту, станнину, в халькопирите — вкрапленные зерна сфалерита, станнина и в станнине — сфалерита и халькопирита первоначально как гости откладывались время от времени в силу изоструктурности на поверхности формирующихся кристаллов хозяина и в какой-то степени росли. Позже однородные кристаллические постройки в силу внутренних противоречий и распада твердого раствора становились неоднородными.

Другим примером, иллюстрирующим распад твердого раствора, сопровождаемый появлением новых линейных дислокаций, являются титаномagnetиты, которые способны образовывать твердый раствор. По

Таблица 2

	Симметрия и структура		Геометрические константы		
			a_0	c_0	$c_0 : a_0$
Магнетит $Fe Fe_2 O_4$	$4G_3 3G_4 6G_2 9PC$	$O_h^7 - Fd 3m$	8,41	—	—
Ильменит $Fe Ti O_3$	G_3^6C	$O_3^2 - R\bar{3}$	5,09	14,07	2,764
Гематит Fe_2O_3	$G_3^6 3G_2 3PC$	$D_3^2d - R\bar{3}c$	5,04	13,77	2,732
Маггемит Fe_2O_3		$T^4 - P2_13(?)$	8,122		

П. Рамдору распад протекает в пределах $700-450^{\circ}$, выше этой температуры твердый раствор является однородным, ниже в нем хорошо различимы составляющие его компоненты.

Ильменит в зависимости от его количества при распаде обособляется в магнетите в виде табличек, округлых и каплевидных и тонкосетчатых образований, которые, как правило, в своем расположении ориентируются симметрично по отношению оси третьего порядка, т. е. по отношению октаэдра магнетита ильменит как продукт распада ориентируется плоскостью (0001) параллельно октаэдрическим граням.

Как и в случае «распада» твердого раствора сфалерит-халькопирит-станнин, так и в случае магнетит-ильменит мы склонны рассматривать эти два минерала при температурах выше 450° изоструктурными. В данном случае изоструктурные ильменит и магнетит могут дать однородный твердый раствор, в котором на растущие кристаллы, например, октаэдра магнетита время от времени накладываются и растут в зависимости от количества титана в растворе пластинки ильменита, каплевидные зерна-изометричные его кристаллы. В случае преобладания массы ильменита над магнетитом имеет место обратная картина, так как изоструктурность этих двух минералов остается в силе.

Геометрические константы ильменита (табл. 2), могут быть вычислены, исходя из постоянной решетки магнетита, а именно: они будут соответственно равны $5,078 \text{ \AA}$ и $14,48 \text{ \AA}$. Данные цифры очень близки геометрическим константам ильменита, т. е. на стадии образования твердого раствора магнетит и ильменит действительно ведут себя изоструктурно, а структурные противоречия в решетках этих двух соединений проявляются ниже 450° в форме закономерно построенных пойкилитовых вростков в кристаллах магнетита.

К этой же группе явлений нужно отнести твердые растворы веществ, отвечающих по составу гематиту — Fe_2O_3 и ильмениту — FeTiO_3 , которые, как полагают, образуют непрерывный изоморфный ряд; из них наибольшее значение имеют те твердые растворы, в которых преобладает ильменитовая часть над гематитовой. По П. Рамдору при высоких температурах FeTiO_3 и Fe_2O_3 могут смешиваться в любых отношениях. С понижением температуры имеют место нарушения в смесимости, которые приводят к распаду твердого раствора. В данном случае имеет место явление изоструктурности. По П. Рамдору ильменито-гематитовые твердые растворы с низким содержанием окиси железа часто обладают зональным строением. Это последнее говорит о том, что ге распределения гематита в ильмените, которые можно наблюдать под микроскопом, первично изоструктурно формируются в виде слоя, линз, пятен, узлов различной формы на поверхности кристалла ильменита в период его кристаллизации. На этом этапе твердый раствор является однородным; с понижением температуры внутренние структурные противоречия приводят к тому, что раствор становится неоднородным: границы между ильменитом и включенным в него гематитом становятся резко очерченными.

Примеров распада твердых веществ можно привести много, но имеются случаи, которые, хотя и рассматриваются как распад, в действительности не являются таковыми. Сюда следует прежде всего отнести пертитовые образования ортоклаза с сравнительно малым содержанием альбита. В данном случае скорее всего видимый альбит является продуктом метасоматоза. Содержание же натра в ортоклазах скорее говорит о изоморфизме вещества ортоклаза и альбита, которое не сопровождается распадом. Большое число имеющихся анализов ортоклаза также говорит в пользу высказанного здесь соображения.

Итак, наряду с дефектами кристаллов, возникших в них в период их формирования, явления полиморфизма и явления распада твердых веществ способствуют появлению в них новых дефектов, которые играют

немаловажную роль в процессах физического разрушения, химического выветривания и метасоматических преобразований и замещений минералов в их минеральных ассоциациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Дмитриевский. О волнистом погасании кварца в горных породах и петрографическое значение этого явления. Труд. геолог. факул. Воронежского гос. унив. Т. XXXIX, 1955.
 2. А. М. Кузьмин. Плоскости спайности скольжения у каменной соли (О некоторых дислокациях кристаллов NaCl). Геология и геофизика, № 6, 1960.
 3. А. М. Кузьмин. Природа несовершенства кристаллов. 1. Сингенетические несовершенства кристаллов в связи с их ростом. Изв. Томск. политехн. инст. т. 165.
 4. А. М. Кузьмин. Микроклин (опыт систематики щелочных полевых шпатов). Изв. Томск. политехн. инст. т. 74, вып. 1, 1953.
 5. А. А. Урусовская, Ю. Л. Орлов. О характере пластической деформации кристаллов алмазов. Докл. АН СССР, 154, № 5, 1964.
 6. Е. С. Федоров. Симметрия и структура кристаллов. Классики науки. Изд. АН СССР, М., 1949.
 7. А. Е. Ферсман. Пегматиты. Т. 1, Гранитные пегматиты. Изд. АН СССР, М.—Л., 1940.
 8. Bundy F. P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus. J. Chem. Phys. 38, № 3, 1963.
 9. Donnay G., Cullerund G. Cornegie Inst. Washington, Year. Book, 57, 1958.
 10. Memel M. Feinbaulich Untersuchungen am Borazit. Zeitschr. f. Kristal., 88, 1934.
 11. Ramdohr P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, 1955.
 12. Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig, 1957.
-