

В. С. ГАЙДУКОВА

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
МЕТАМИКТНЫХ ДАВИДИТОВ**

Метамиктные минералы, несмотря на многочисленные исследования последних десятилетий, во многом являются загадкой. До сих пор нет четкого представления как о причинах метамиктного распада, так и о характере метамиктного вещества.

Не останавливаясь подробно на различных точках зрения о причинах метамиктности, описанных в многочисленных работах как отечественной, так и зарубежной литературы, отметим лишь следующее: для того чтобы минерал перешел в метамиктное состояние, необходима, во-первых, предрасположенность минерала к аморфизации и, во-вторых, непосредственная причина возникновения метамиктного состояния.

Метамиктные минералы, как правило, очень сложны по составу, химические связи в этих минералах менее прочные, чем в кристаллических, в них широко развит гетеровалентный изоморфизм, в процессе которого создаются дефектные структуры, кроме того, все они в тех или иных количествах содержат радиоактивные элементы.

Основной причиной возникновения метамиктного распада большинство исследователей считают радиоактивное излучение (как внутриминеральное, так и внешнее), ослабленные связи внутри решетки минерала. Помимо этого рассматривается ряд других вероятных причин появления этого состояния. Так, А. И. Гинзбург (1960) на основании всестороннего изучения метамиктных титано-тантало-ниобатов приходит к выводу, что кроме уже указанных причин, большую роль в метамиктном распаде минералов играют внешние факторы. Он считает, что резкое изменение температуры и давления, воздействие гидротермальных растворов, сопровождающиеся привнесом и выщелачиванием различных компонентов с образованием дефектных структур, в значительной мере способствуют их переходу в метамиктное состояние или является его непосредственной причиной. Ю. А. Пятенко считает, что одной из причин метамиктного распада является гетеровалентный изоморфизм атомов, резко различающихся по своим валентным состояниям.

Отметим, что несмотря на существующие противоречивые точки зрения на происхождение и сущность метамиктного состояния минерала, подавляющее число исследователей считает метамиктное состояние вторичным, в которое перешли первоначально кристаллические образования.

В данной работе приводятся результаты исследования минералов группы давидита, еще до недавнего времени считавшихся минералами довольно редкими. Этим минералам посвящена значительная литература, где даны детальные описания его физических свойств и хими-

ческого состава, попытки расшифровки его кристаллической структуры, его генезис и вторичные изменения. Судя по этим описаниям, образцы на различных месторождениях резко отличаются по своим свойствам и, особенно, по химическому составу, они, как правило, рентгеноаморфны, лишь на дебаеграммах некоторых образцов появляются слабые отражения.

Нами детально исследовались с помощью электронного микроскопа давидиты четырех проявлений давидитовой минерализации (редкометалльных и хрусталеносных пегматитов, плагиоклазитов и спессартитов из Аризоны), полученные электронные снимки пристально изучались и систематизировались.

Исследование велось на чешском электронном микроскопе Tesla-BS 242E, методом одноступенчатых угольных реплик с механическим отделением и методом двухступенчатых угольноцеллюлозных реплик с излома образца. Образцы перед получением с них реплик протравливались концентрированной серной кислотой в течение 1—3 минут.

Электронно-микроскопические снимки показали очень большое разнообразие морфологических структур, другими словами они обнаружили весьма большую структурную неоднородность. Здесь важно отметить, что все богатство картин различных структур встречается не только в одном образце и даже не только в одном кусочке образца, но и на одном снимке, что составляет несколько десятков микрон.

Наиболее характерные и часто встречающиеся структуры можно систематизировать следующим образом.

- I. Глобулярная структура, имеющая разновидности —
 1. Сплошная равномерно- и неравномерноглобулярная структура.
 2. Прожилковоглобулярная структура
 3. Структура отдельных и сдвоенных глобул
- II. Сферолитовые структуры:
 1. Сферолиты с концентрически-зональным строением.
 2. Сферические агрегаты с радиально-лучистой структурой.
 3. Сноподобные выделения.
- III. Почковидные структуры.
- IV. Дендритовые структуры.
- V. Кристаллические структуры:
 1. Тонкозернистая слабораскристаллизованная масса.
 2. Спорадически расположенные зерна с нечеткой кристаллографической огранкой.
 3. Хорошо образованные призматические кристаллы с характерными двойниками и гексагональные пластинчатые кристаллы.
 4. Чешуйчатые кристаллы, напоминающие железные розы гематита.
 5. «Структуры распада».

Глобулярные структуры отмечены во всех изучавшихся давидитах и являются, таким образом, наиболее характерными. Глобулы могут тесно прилегать друг к другу, образуя сплошную глобулярную структуру (рис. 1), размер глобул обычно 1—2 микрона, иногда достигая 10 микрон. Величина глобул может быть одинаковой, либо различной, что приводит к образованию равномерно- либо неравномерноглобулярной структурам. Отмечается также прожилковоглобулярная структура, когда глобулы, соединяясь в цепочки, образуют как бы прожилки в нераскристаллизованной аморфной массе. Нередко среди очень тонкой бугорчатой массы наблюдаются глобулы, которые объединяются по две (сдвоенные глобулы) или по несколько глобул (рис. 2, 3).

Нередко встречаются также различные типы сферолитов (Ильменёв, Палкин, 1966).

На снимках реплик со сколов давидита из хрусталеносных пегматитов встречены своеобразные структуры, скопление овальных обособ-

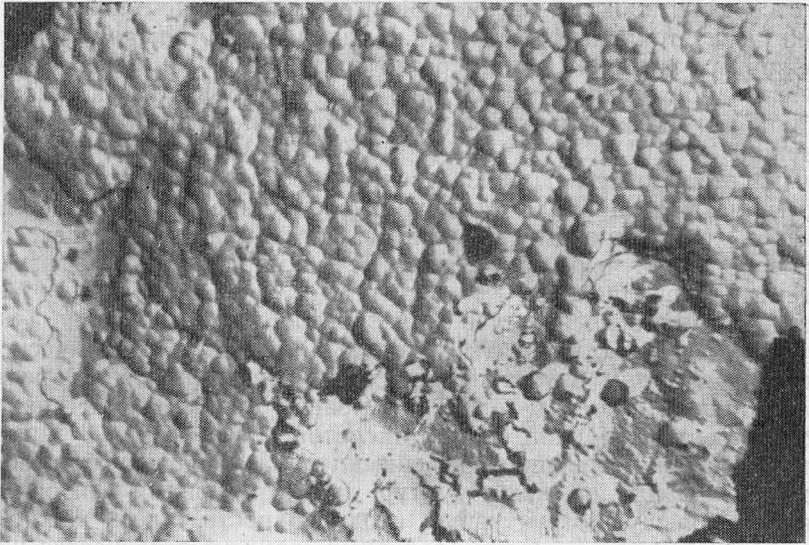


Рис. 1. Глобулярная структура. Давидит из редкометалльных пегматитов. Обр. Е. И. Семенова

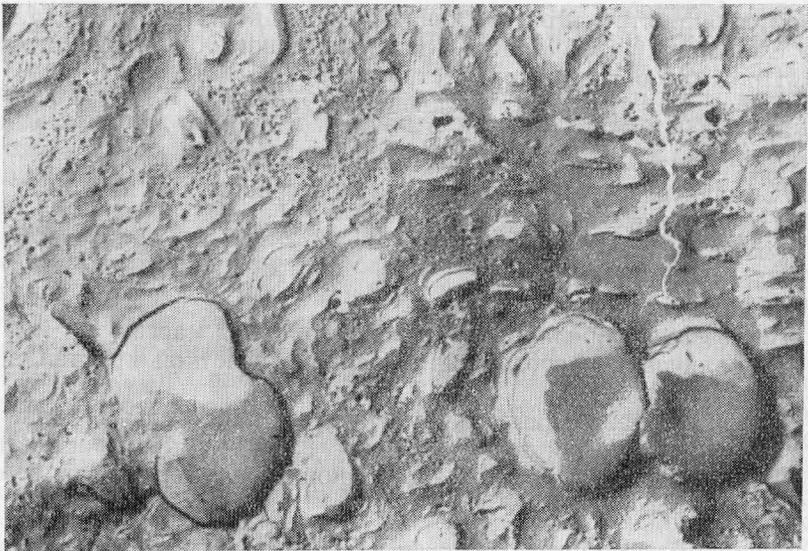


Рис. 2. Сдвоенные глобулы и пачечные структуры. Давидит из редкометалльных пегматитов. Обр. Е. И. Семенова

лений, образованных мельчайшими зернышками в центре (значительно меньше микрона), окруженными сеткой «кружевных» агрегатов. Нередко эти весьма тонкие выделения располагаются радиально, образуя как бы зародышевый сферолит.

В образце давидита из редкометалльных пегматитов (Семенов и др., 1967) встречен крупный сферический агрегат с концентрически-зональным строением. Дальнейшая перекристаллизация подобного сферолита может привести к типичным сферолитам с ярко выраженной радиально-лучистой структурой. Подобные сферолиты также встречены нами в давидитах (рис. 4).

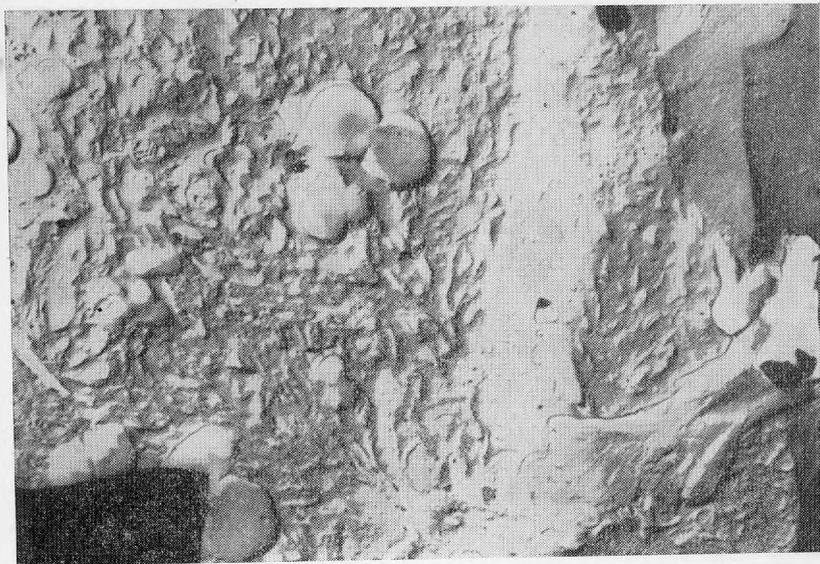


Рис. 3. Глобулярные, фибриллярные и сферовидные структуры. Давидит из редкометальных пегматитов. Обр. Е. И. Семенова

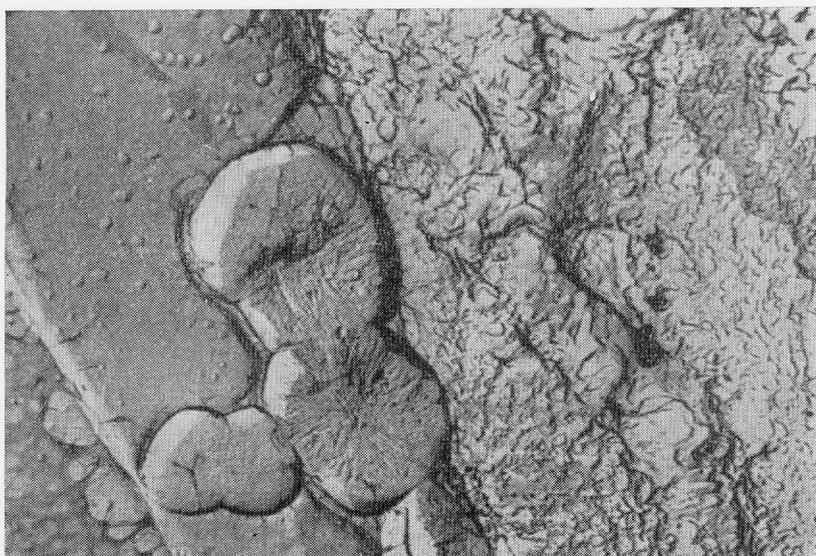


Рис. 4. Сферолитовые образования. Давидит из хрусталеносных пегматитов. Обр. Е. И. Семенова

Нередко встречаются в давидитах почковидные структуры. В отдельных случаях они встречаются в виде групп почек, иногда это сплошные образования.

Очень интересны встреченные в обеих образцах пегматитов дендритовые структуры (рис. 5). Характер их различен, длина ветви до нескольких десятков микрон.

Кроме описанных выше структур, в давидитах, даже рентгеноаморфных, встречаются участки с характерными признаками кристаллического строения. Наиболее часто встречаются небольшие участки (несколько десятков микрон) тонкозернистой слабо раскристаллизованной массы.

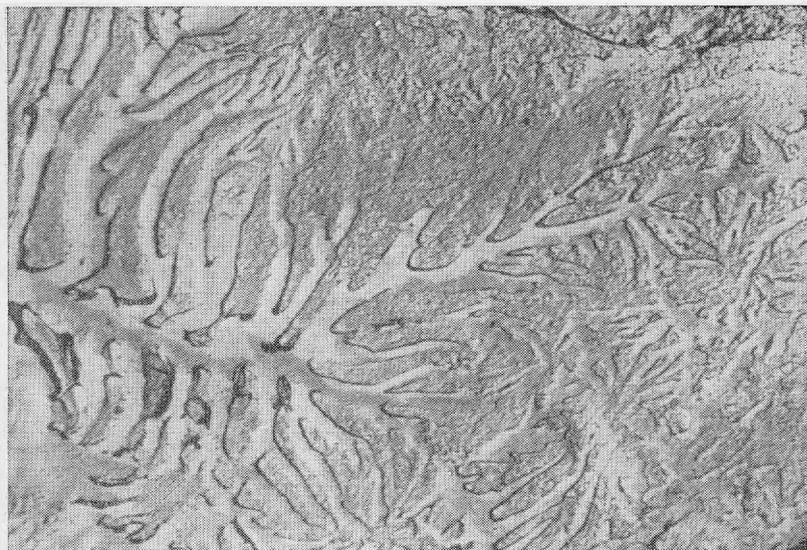


Рис. 5. Дендритовая структура. Давидит из хрусталеносных пегматитов. Обр. Е. И. Семенова



Рис. 6. Каплевидные выделения. Давидит из спессартинов Аризоны. Обр. Минералогического музея АН СССР

Огранка зерен почти не наблюдается, однако, они четко отличаются от участков, сложенных глобулами.

Наблюдаются также участки со спорадически расположенными зернами с нечеткой кристаллической огранкой, обычно каплевидной формы (рис. 6). По косвенным данным (изучение подобных образцов на микроанализаторе) можно предположить, что эти образования могут быть самостоятельной фазой: окислами урана или других элементов. Данная структура может рассматриваться как эмульсионная структура распада.

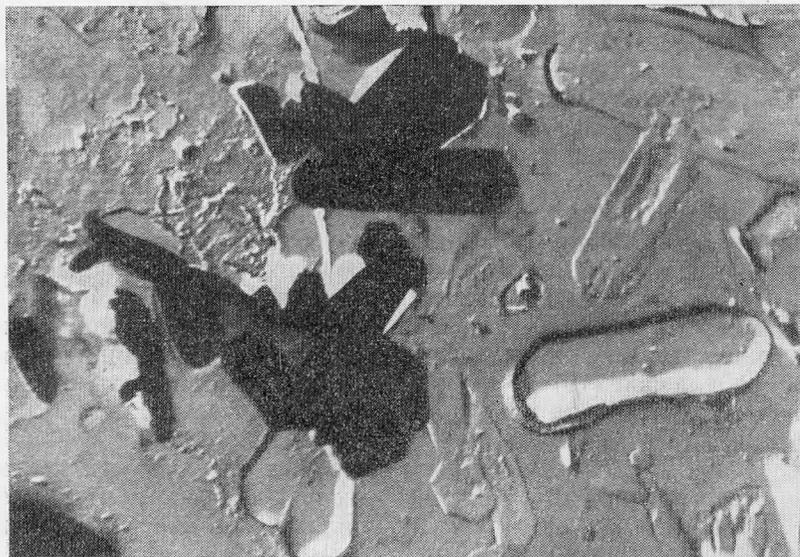


Рис. 7. Призматические кристаллы. Давидит из спессартигов Аризоны.
Обр. из Минералогического музея АН СССР



Рис. 8. Кольцеобразные структуры. Давидит из редкометальных пегматитов.
Обр. Е. И. Семенова

В давидите из Аризоны (Пабст, 1961), который, как известно, не является полностью рентгеноаморфным, встречены в большом количестве призматические кристаллы давидита с характерными двойниками (рис. 7).

Интересными являются в давидитах из редкометальных пегматитов участки со скоплениями чешуйчатых кристаллов, каждый мельчайший кристаллик представляет собой агрегат, весьма напоминающий железную розу в гематитах.

Следует остановиться также на появлении своеобразных структур, условно называемых нами «структурами распада».

Такие образования встречены в большом количестве в давидите из редкометалльных пегматитов и представлены многочисленными весьма своеобразными структурами, сложенными овальными образованиями (рис. 8), нередко переходящими в дендриты, иногда эти выделения располагаются по двум взаимноперпендикулярным направлениям. На рисунках приведены наиболее характерные структуры, наблюдавшиеся нами в изучаемых образцах давидита из четырех месторождений.

Основной целью столь детального изучения структурно-морфологических особенностей изломов метамиктных давидитов с помощью электронного микроскопа было выявление природы метамиктного вещества. Структуры изученных давидитов позволяют нам присоединиться к мнению И. Д. Беляевой (1971), которая вслед за Пачаджановым и Бандуркиным (1963) высказала предположение о том, что метамиктные вещества являются полимерами.

Распознать высокомолекулярное строение твердых тел достаточно трудно, поэтому приходится прибегать к сравнению структурно-морфологических свойств метамиктных минералов и органических полимеров, изученных достаточно хорошо.

В своей монографии «Электронно-микроскопическое исследование метамиктных минералов» И. Д. Беляева приводит многочисленные примеры поразительного сходства структур метамиктных минералов и полимеров.

Мы считаем, что подобное сравнение дало достаточный материал для того, чтобы в порядке постановки вопроса посмотреть под этим углом зрения и наблюдаемые структуры в давидитах.

Прежде всего необходимо отметить, что и метамиктные минералы, и полимеры обнаруживают большое разнообразие структур, даже в пределах весьма небольших участков. Эти структуры могут быть характерными и для аморфных образований (глобулы, почки, дендриты), и для кристаллических (характер скола, ступени роста, полосчатость).

Наиболее распространенная структурная единица в давидитах — глобула — может рассматриваться как свернутая гибкая длинная макромолекула. Глобулы могут сдвигаться или собираться по 3—4, давая типичную для давидитов картину. На рис. 2 помимо сдвоенных глобул видны удлиненные образования, иногда слегка изогнутые, которые могут быть интерпретированы как пачки, сложенные более жесткими полимерными молекулами и поэтому не свернувшимися в клубок.

Выше уже описывалась дендритовая структура, также весьма распространенная среди полимеров. Интересен рис. 3, на котором одновременно видны скопления глобул, фибриллярные структуры и снопвидные агрегаты. Последние, встречающиеся довольно часто в давидитах, по своей морфологии абсолютно идентичны веерообразному пучку фибрилл найлона, приведенному в работе Беляевой.

Встречаются также островные структуры, сложенные аморфными и кристаллическими участками, что часто наблюдается в полимерах.

Интересно рассмотреть тип структуры, который мы условно назвали «структурой распада». Многочисленные кольца, петли, встреченные здесь в большом количестве, ни разу не были извлечены на реплику, что говорит в пользу того, что они являются не новообразованием, не распадом с появлением новой фазы, а структурой самого давидита. Может быть такие кольцообразования также являются своеобразными полимерными молекулами, но при скручивании дающие не шар (глобулу), а кольцо.

Из всего сказанного очевидно большое структурно-морфологическое сходство метамиктных минералов и полимеров. Интересно отметить, что многие твердые вещества, в том числе и неорганические, полимеризуют-

ся под воздействием ионизирующих излучений (Иванов, 1967). А как было указано выше, многие исследователи считают радиоактивное излучение одной из причин перехода кристаллического вещества в метамиктное.

Для того чтобы говорить о полной достоверности полимерной природы метамиктного вещества, необходимы дальнейшие тонкие исследования метамиктных минералов. Однако решение многих вопросов зависит от развития науки о неорганических полимерах и от того, когда будут найдены методы, позволяющие однозначно определять принадлежность твердых веществ к полимерам или мономерам.

ЛИТЕРАТУРА

- Беляева И. Д.* Электронно-микроскопическое изучение метамиктных минералов. Изд-во «Наука», 1971.
- Гинзбург А. И., Горжевская С. А., Ерофеева Е. А., Сидоренко Г. А.*—Титанотантало-ниобаты. Геология рудных месторождений, Гостехиздат, 1960.
- Иванов В. С.* Радиационная полимеризация. Изд-во «Химия», М., 1967.
- Ильменев Е. С., Палкин В. И.* Кристаллы давидита из хрусталоносных пегматитов.—Изв. вузов, Геология и разведка, № 6, 1966.
- Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд-во «Химия», 1967.
- Пачаджанов Д. Н., Бандуркин Г. А.* К вопросу о полимерной природе метамиктных минералов.—Изв. Ин-та геол. и технич. наук АН Тадж. ССР, вып. I (10), 1963.
- Семенов Е. И., Костюнина Л. П., Кулаков М. П.* Редкоземельная минерализация в кварц-флюоритовых пегматитах Казахстана.—Сб. «Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов». Изд-во «Наука», 1967.