

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ВОЛОКНИСТОГО САМОРОДНОГО СЕРЕБРА МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО ТРАВЛЕНИЯ

Н. с.

**М. Ю. Сокерин**

*Sokerin@geo.komisc.ru*

Д. г.-м. н.

**В. И. Ракин**

*Rakin@geo.komisc.ru*

Волокнистое серебро своей необычной формой издавна привлекало внимание многих исследователей. Еще в 1661 г. Роберт Бойль (Boyle) описал на месторождении Яхимов в Рудных горах (Чехия) серебряную траву толщиной в палец, вырастающую «из минералов» [1]. На месторождении Консберг (Норвегия) в занорышках кальцитовых жил были обнаружены скопления волокон серебра, достигающих полметра в длину. Схожесть внешнего вида этих образований с растениями дала повод рассматривать волокнистое серебро как связующее звено между органическим и каменным мирами [1].

ясным механизм зарождения и роста в природе нитевидных кристаллов серебра (синтез серебра экспериментально реализован только методом электрокристаллизации [4]). Кроме того, не установлена кристаллографическая ориентация индивидов, слагающих параллельно-волоконистые агрегаты самородного серебра.

Нами проведено изучение строения волокнистого серебра с использованием метода химического травления. Использовались также рентгеноструктурный и электронно-микроскопический методы. Материалом послужили образцы волокнистого серебра из серебряных руд месторождения Яхимов (Руд-

но-серой, реже бурой и индигово-синей побегалости. Размеры агрегатов в образцах из проявления Ясного по длинной оси составляют 0.2—1.5 мм, из Яхимова — 0.5—7.0 мм, толщина пучков варьирует в пределах 0.01—0.30 и 0.01—0.60 мм, коэффициент удлинения изменяется от 10 до 400, составляя в среднем 50 и 100.

Кислотному травлению 25 %-м водным раствором азотной кислоты подвергались как целые образцы, так и их полированные срезы. Травление проводилось в двух режимах: слабом — длительностью до 1 мин и сильном — около 4 мин (до исчезновения металлического блеска).

При слабом травлении видимые изменения на естественных поверхностях изученных образцов не обнаруживаются, а на полированных срезах появляются многочисленные поры, упорядоченно ориентированные по царапинам полировки (рис. 2.).

Сильное травление естественных боковых поверхностей волокон серебра приводит к растворению преимущественно центральных частей отдельных индивидов и образованию футляров (рис. 3), что свидетельствует о более высокой химической устойчивости приповерхностных частей волокон в сравнении с внутренними, вероятно более напряженными и дефектными частями. Травление торцевой части пучка происходит более интенсивно и вызывает появление глубоких воронкообразных пор.

Сильное травление продольных полированных сечений волокон серебра выявляет монокристалличность отдельных волокон. На некоторых волокнах в результате растворения формируются участки плоских граней (рис. 4), свидетельствующие о том, что боковые грани отдельных монокристаллических волокон параллельны сильным связям структуры кристалла. Такими плос-

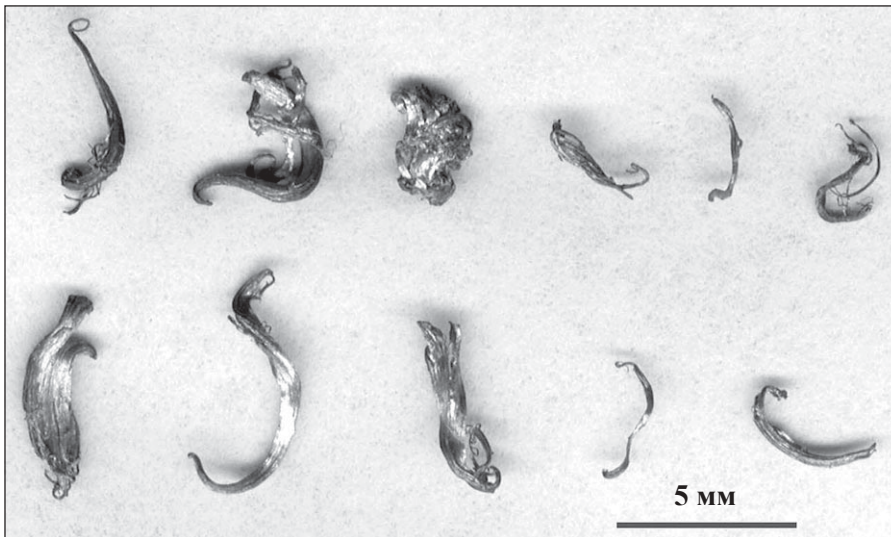


Рис. 1. Образцы волокнистого серебра месторождения Яхимов

Генезис природных нитевидных кристаллов серебра, а также технологические методы их выращивания вызывают интерес и в настоящее время [1—4]. Известно, что нитевидные кристаллы (whiskers) отличаются высокими параметрами упругости и прочности, приближающимися к теоретическим, а также высокой химической инертностью, обусловленными их структурным совершенством [3]. Однако до настоящего времени остается не-

ные горы, Чехия)\*, принадлежащего к ряду пятиэлементных рудных формаций, и уран-серебряного рудопроявления Ясное (Приполярный Урал, Россия) [2]. Образцы серебра из обоих месторождений весьма похожи и представлены агрегатами параллельно сросшихся волокон заостренного или веретенообразного облика (рис. 1). Поверхность индивидов характеризуется ярким металлическим блеском и желтым цветом с участками черной, тем-

\* Образцы из месторождения Яхимов любезно предоставлены академиком Н. П. Юшкиным.

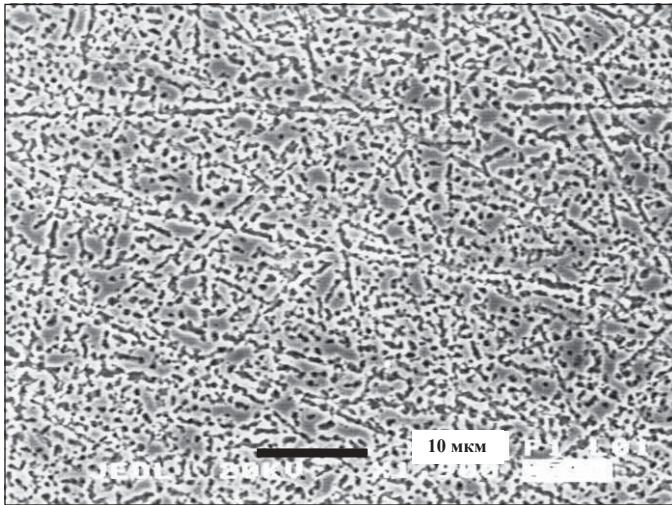


Рис. 2. Поверхность полированного поперечного среза волокнистого серебра после слабого травления

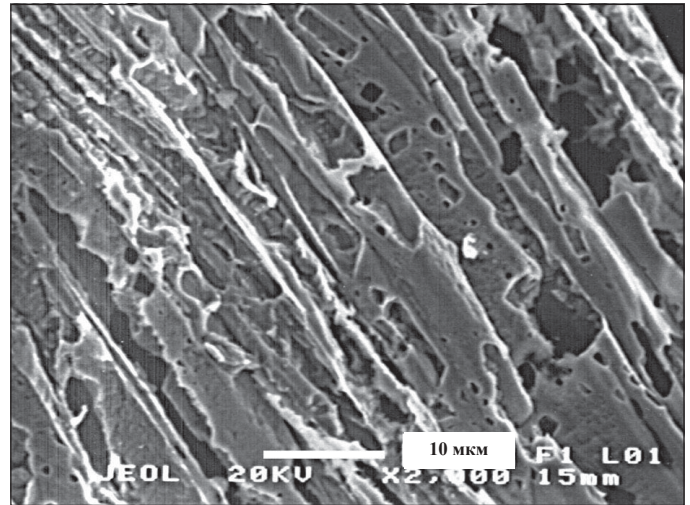


Рис. 3. Боковая поверхность пучка природных волокон серебра после сильного травления

кими сетками в гранцентрированной кубической решетке серебра являются  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  и  $\{110\}$ . Однако на основании только одной плоской боковой грани волокна нельзя определить направление его роста. По результатам монокристаллической съемки методом Лауэ образцов волокнистого серебра обоих рудных объектов Л. А. Януловой установлено, что удлинение некоторых волокон (до 1% от числа выходящих на боковую поверхность агрегата) происходит вдоль кристаллографического направления  $L_4$ . Тем не менее в целом на плоском продольном срезе наблюдается незакономерная ориентировка соседних волокон.

На полированном торце поперечного сечения нитевидного серебра в результате сильного травления выявляется кристаллографическая ориентация отдельных групп волокон (рис. 5). Влияние дефектов полировки при сильном травлении незначительно. Большое количество изометричных полигональ-

ных каверн, сравнимых с размером отдельных волокон и ориентированных в глубь образца перпендикулярно исходной полированной поверхности, позволяет предположить, что они указывают места расположения особенно напряженных волокон, растворившихся от плоскости поперечного среза до определенной глубины (рис. 6). Кроме того, гранная поверхность пор, образованная слегка протравленными боковыми поверхностями соседних волокон, окружающих растворившийся индивид, отражает взаимную ориентацию волокон, но не соответствует первичной индукционной поверхности между индивидами. На основании этих предположений двугранный угол между соседними плоскостями на боковой поверхности полигональной каверны, по нашему мнению, является индикатором ориентировки кристаллографических осей кристаллов и закономерного (эпитаксиального) срастания волокон.

Для выяснения закона срастания был проведен статистический анализ всех двугранных углов в кавернах (более 70), изображенных на рис. 5. Для количественной оценки доли закономерного срастания индивидов полученное распределение аппроксимировалось суммой двух нормальных распределений с разными весовыми коэффициентами и дисперсиями (рис. 7). Использовался метод наименьших квадратов. Средние значения этих распределений были выбраны априори — 120 и 90°. Величины полученных весовых коэффициентов составили 0.58 и 0.42, а среднеквадратичные отклонения ( $\sigma$ ) соответственно — 6.4 и 46°. Центры распределений были выбраны не случайно. Первое распределение с центром в 120° отражает экстремум на экспериментальной кривой и характеризует влияние оси симметрии третьего порядка —  $L_3$ . Второе распределение с центром 90° призвано аппроксимировать фоновые колебания угла во всем диапазоне (0—180°). Зна-

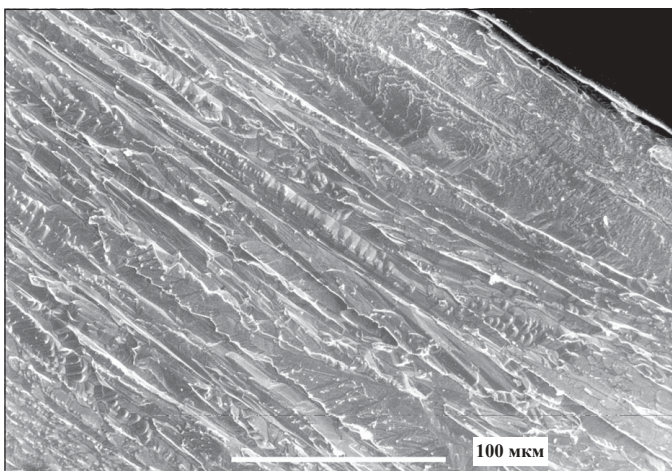


Рис. 4. Полированный продольный срез волокнистого серебра после сильного травления

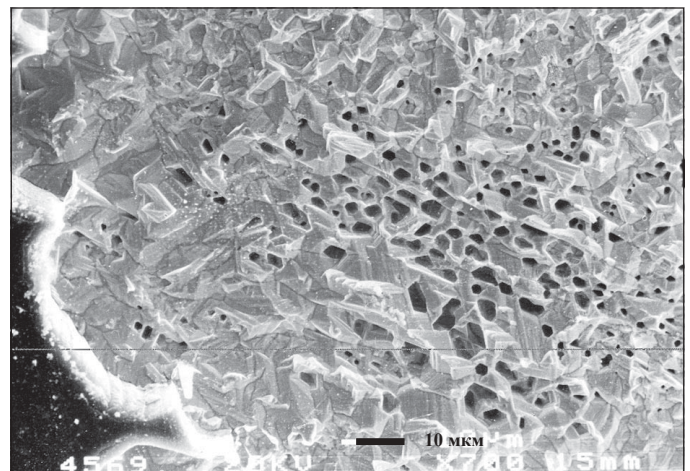


Рис. 5. Фрагмент поперечного среза волокнистого серебра после полировки и сильного травления

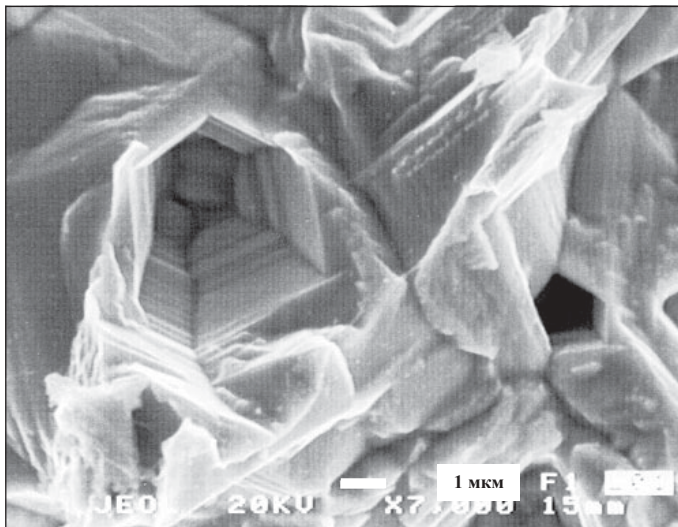


Рис. 6. Полигональная каверна

чительная дисперсия фонового распределения ( $\sigma = 46^\circ$ ) отражает незакономерное срастание части индивидов, соседствующих с кавернами травления. Небольшая дисперсия распределения с центром  $120^\circ$  ( $\sigma = 6.4^\circ$ ) свидетельствует о небольшой разориентации (до  $10^\circ$ ) осей третьего порядка (осей волокон) относительно нормали к плоскости среза и направления электронного пучка в микроскопе. Указанная неопределенность складывается из суммы погрешностей ориентации плоскости среза относительно направления удлинения волокон, плоскости образца относительно оптической оси в электронном микроскопе и оси  $L_3$  относительно направления удлинения волокна. По нашему мнению, наклон кристаллографической оси относительно направления удлинения волокна должен давать наименьший вклад в среднеквадратичное отклонение. Уменьшению указанной погрешно-

сти должен способствовать геометрический отбор, происходящий в ходе роста индивидов. Согласно подсчетам, доля исследованного нами фрагмента поверхности образца

(рис. 5), составляет около 0.3 от общей поверхности поперечного среза пучка. Поэтому приведенные расчеты справедливы для 30 % волокон в пучке. Таким образом, можно утверждать, что по результатам исследования параллельных и поперечных срезов отдельные волокна самородного серебра представляют собой монокристаллические индивиды.

Удлинение и соответственно направление роста у более чем 50 % волокон, соседствующих с кавернами травления, близко к оси симметрии третьего порядка в кристалле серебра. Угол разориентации осей  $L_3$  относительно направления удлинения волокон колеблется в пределах нескольких градусов. Растущая грань таких монокристаллических индивидов, перпендикулярная удлинению, — грань октаэдра (111), и наиболее вероятный механизм роста — послойный. Общее количество волокон, удлиненных по оси  $L_3$ , в исследованном пучке составляет более 15 %.

Закономерная ориентация многих соседствующих волокон по оси третьего порядка предполагает поворот индивидов в параллельное или двойниковое эпитаксиальное положение. Однако нельзя однозначно утверждать, что такая ориентация происходит уже в самом начале процесса роста. В процессе вытягивания индивидов ростовые напряжения в пучке соприкасающихся волокон могут вызывать поворот структуры отдельных индивидов в оптимальное кристаллографическое положение. В ходе процесса роста индивиды, удлиненные по другим кристаллографическим направлениям, накапливают наибольшие напряжения под воздействием параллельно ориентированных соседей, что и выявляется по более интенсивному их растворению.

Можно высказать утверждение, что наибольшее эпитаксиальное влияние на соседей должны оказывать индивиды, растущие по направлению [111]. Из наиболее вероятных плоских сеток {111}, {100} и {110} в указанной ориентации роста нельзя составить боковые грани, параллельные удлинению, поэтому боковые индукционные поверхности таких параллельно-волоконистых индивидов должны быть сложены ступенями (рис. 6). Если направление роста волокна совпадает с осями  $L_4$  или  $L_2$ , то на боковых гранях волокон возможно формирование плоских сеток куба {100} и ромбододекаэдра {110}, параллельных удлинению. В таком случае влияние соседних индивидов друг на друга, как мы предполагаем, должно быть незначительным и разница скоростей растворения соседних индивидов будет небольшой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малеев М. Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М.: Наука, 1971. 100 с.
2. Соколин М. Ю. Серебряная минерализация U—Ag—TR рудопроявления Ясное на Приполярном Урале // Минеральные индивиды и парагенезисы. Сыктывкар, 1995. С. 29—38. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН; Вып. 88).
3. Стрикленд-Констэбл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. 412 с.
4. Ohachi T., Taniguchi I. The Growth and Morphology of Silver Whiskers // J. Crystal Growth, 1974, № 24/25. P. 362—366.

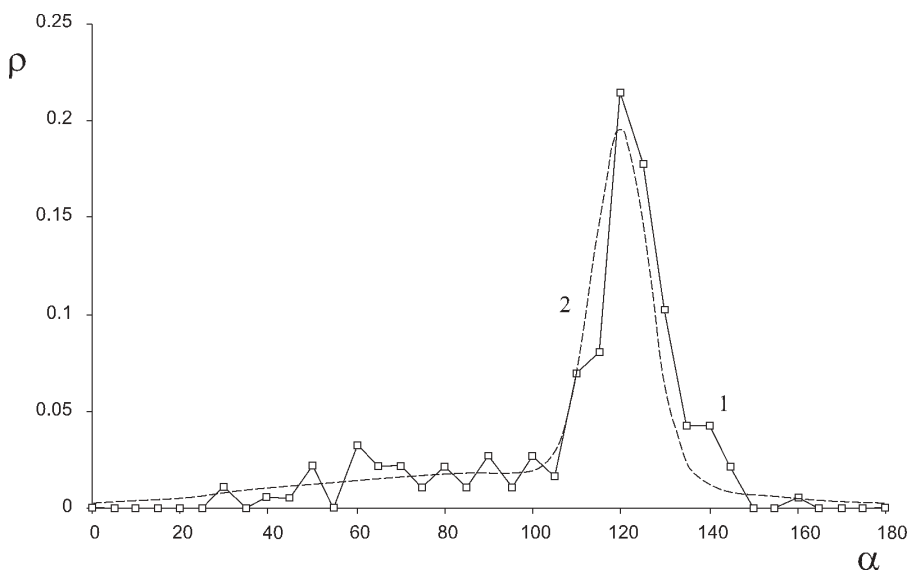


Рис. 7. Нормированное распределение двугранных углов боковых поверхностей полигональных каверн на рис. 5 (1) и результат аппроксимации (2)