

И. Г. БЕРЗИНА, И. Б. БЕРМАН

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СЛЮД

В данной статье описываются возможности проведения диагностики некоторых слюд при помощи избирательного химического травления дефектов структуры кристаллов. В качестве дефектов структуры слюды изучали следы от осколков деления тяжелых элементов. Вообще форма фигур травления в плоскости базиса минералов не зависит от типа растравливаемого дефекта, а характеризует взаимодействия исследуемого кристалла с химическим реагентом. Выбор следов от осколков деления в качестве объектов исследования обусловлен надежностью их обнаружения в слюде (Берзина и др., 1966).

Сущность описываемого метода заключается в следующем. Известно, что во всех естественных минералах содержится определенное количество урана. Через любую поверхность кристалла всегда будут проходить следы от осколков самопроизвольного деления урана, плотность которых, например, при возрасте минерала $\sim 250 \cdot 10^6$ лет и концентрации урана $\sim 10^{-4} \%$, будет $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$. Если поместить исследуемый материал в соответствующий травитель, то места выхода следов от осколков деления на поверхность минерала будут подвергаться более быстрому растворению, чем неповрежденные области, что приводит к возникновению на поверхности минерала ямок травления определенной геометрической формы.

В излагаемой работе были изучены следующие слюды: биотиты — из коллекций Е. И. Доломановой, Е. Д. Белянкиной, М. М. Повилайтис, Н. К. Коваленко, В. Н. Бастамова, Е. М. Эпштейна; вермикулиты — из коллекций Иркутского минералогического музея, И. В. Борисевич; дамуриты — из коллекции Минералогического музея АН СССР; жильбертит — оттуда же; лепидомеланы — из коллекции Е. И. Доломановой; лепидолиты — из коллекций Иркутского минералогического музея; мусковиты — из коллекций Е. Д. Белянкиной (Белянкина и др., 1958), Минералогического музея АН СССР; рубеллан — из коллекции В. И. Павлишина; серциты — из коллекции Ильменского геологического музея; сидерофиллиты — из коллекций Е. И. Доломановой; флогопиты — из коллекций Е. Д. Белянкиной, Е. М. Эпштейна, Иркутского минералогического музея, Минералогического музея АН СССР; фукситы — из коллекции В. И. Павлишина; ишнвальдиты — из коллекций Е. И. Доломановой, Н. Г. Демидовой, Минералогического музея АН СССР.

Кроме того, образцы слюд отбирали непосредственно на месторождениях Урала, Западной и Восточной Сибири, Украины и Казахстана. Всего изучено около 300 различных слюд из отечественных и зарубежных месторождений.

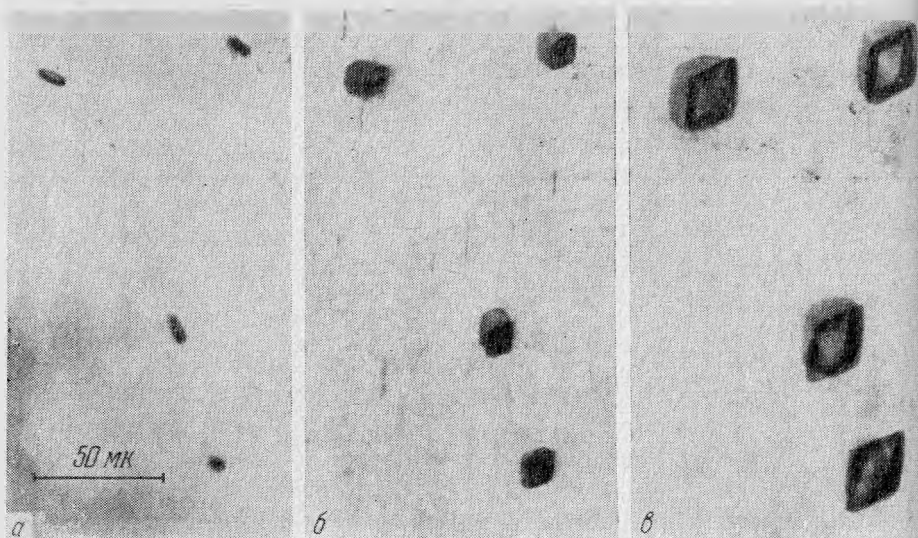


Рис. 1. Последовательное растравливание треков на поверхности мусковита в 54% HF при 20°C
 Время травления: а — 0,5 часа; б — 1,5 часа, в — 4 часа

Диагностику слюд проводили в большинстве случаев по оптическим характеристикам и в отдельных, наиболее интересных случаях рентгенометрическими, химическими и электронографическими методами. Травление всех слюд проводили в плавиковой кислоте. При небольшом времени травления следы от осколков деления выявляются в виде протяженных дефектов, хаотично расположенных по отношению к исследуемой поверхности и представляющих собой призмы с различными сечениями. С увеличением времени травления в зависимости от типа слюды и температуры реагента изменяется размер растравливаемого дефекта, и в соответствии с кристаллической структурой данного материала фигуры травления приобретают определенную геометрическую форму (Берзина, 1966). На рис. 1, а — в, приведены изменения в объеме фигур травления на следах от осколков деления (треках) в мусковите в зависимости от времени травления плавиковой кислотой. Из рисунка видно, что, начиная с некоторого времени, на плоскости скола кристалла отчетливо видна фигура травления в виде ромба, которая затем только увеличивается по площади, оставаясь по форме себе подобной. Аналогичные заключения были сделаны для всех исследованных нами слюд. (В дальнейшем описываются только формы фигур травления на базисной плоскости слюды.)

Поскольку формы фигур травления не зависят от времени травления, время взаимодействия травителя с кристаллом можно менять в широких интервалах, применяя плавиковую кислоту при разных температурах (повышение температур реагента приводит только к увеличению скорости травления дефектов). В табл. 1 приведено ориентировочное время травления для некоторых из исследовавшихся слюд.

Совокупность проведенных исследований позволила установить связь между наблюдаемыми формами фигур травления и подгруппами слюд: а в двух подгруппах — биогита и лепидолита — провести диагностику и внутри подгрупп.

В основу проводимой работы положено предположение, что форма фигур травления должна отражать структуру кристалла. В общем виде в структуру слюд входят двумерные слои кремнекислородных тетраэдров, соединен-

Время травления некоторых слюд в 54 % HF при 20° С

Слюда	Время травления, мин.	Слюда	Время травления, мин.
Мусковит	120—180	Серицит	40
Биогит	5—10	Сидерофиллит	10—20
Флогопит	10—15	Лепидомелан	10—20
Циннвальдит	10—20	Дамурит	120—180
Вермикулит	10—15	Жильбертит	60
Лепидолит	20—30	Фуксит	60—120
		Рубеллан	2—5

ные тремя общими вершинами, в результате чего образуется гексагональная сетка, в которой все основания параллельны и все вершины направлены в одну сторону. Тетраэдрические слои связаны друг с другом с одной стороны ионами, находящимися в октаэдрической координации, а с другой — ионами калия, располагающимися в геометрическом центре гексагональной кислородной сетки тетраэдров. Однако, как правило, в слюдах наблюдаются искажения «идеальной» структуры, проявляющиеся в смещении ионов калия, в разворотах тетраэдров, в изоморфных замещениях различными ионами металлов в октаэдрических слоях, в нерегулярном заполнении октаэдрических узлов и т. д. (Дир и др., 1966).

По-видимому, отклонение в составе слюд от «идеального» вследствие изоморфных замещений в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях определенным образом сказывается на избирательной растворимости ионов кристаллической решетки: например, диоктаэдрические слюды подгруппы мусковита, содержащие до 3,9% Li_2O , имеют фигуры травления в виде ромбов с небольшими вариациями в соотношении диагоналей. Только начиная с 3,9% Li_2O и далее, когда структура значительно видоизменяется и Li уже не занимает вакантные октаэдрические положения (Дир и др., 1966), а замещает Al, фигуры травления меняют форму, переходя от ромбов (мусковит, фуксит) к фигурам, характерным для лепидолита.

Слюды подгруппы лепидолита отличаются одна от другой составом положительно заряженных ионов, заполняющих пустоты октаэдрического слоя. Лепидолиты содержат от 3,9 до 7,3% Li_2O , но в отличие от «нормального» и «литиевого» мусковитов (диоктаэдрических), являются триоктаэдрическими слюдами (Фостер, 1965). Эта единственная слюда, в которой все тетраэдрические положения полностью занимаются атомами Si (Радослович, 1965) и тетраэдрический слой структуры лепидолита вследствие этого должен легко приходить в соответствие с октаэдрическим слоем. Последнее, по-видимому, сказывается на формах фигур травления на треках.

Изучение различных лепидолитов показало, что форма фигур травления на них несколько зависит от состава и в общем виде приближается к шестиугольникам (рис. 2). Анизотропия растворения в травителе для этого типа слюд проявляется весьма слабо, что сказывается в округлениях шестиугольников. С повышением содержания фтора в исследованных нами слюдах фигуры травления вытягиваются по одной из осей, приобретая в некоторых случаях более четкую форму. Такая «изотропность» травления не наблюдается ни на каких других исследованных нами слюдах.

Другой минерал из подгруппы лепидолита — циннвальдит — характеризуется большим разнообразием изоморфных замещений в октаэдрическом слое. В циннвальдите почти в равных количествах присутствуют Li^+ , Fe^{2+} и Al^{3+} , что, по-видимому, и сказывается на форме фигур травления.

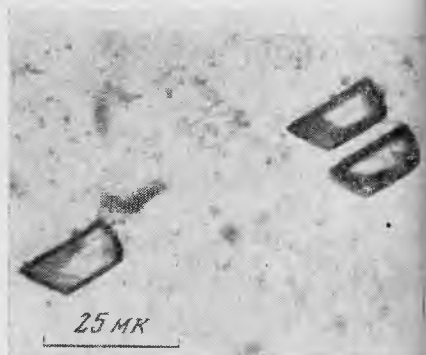
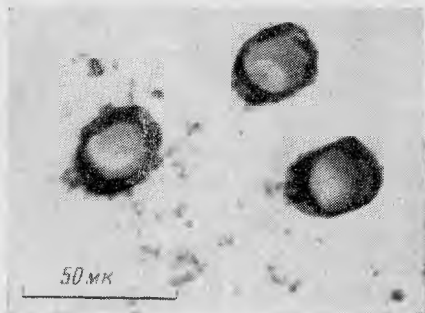


Рис. 2. Фигуры травления на поверхности лепидолита

Рис. 3. Фигуры травления на поверхности цинвальдита

На рис. 3. приведена микрофотография протравленных в соответствующем травителе треков на цинвальдите. В случае цинвальдитов треки выявляются в форме искаженных трапеций с различным соотношением сторон. Это вполне согласуется с тем, что в зависимости от различий в расположении последовательных слоев цинвальдит может иметь трапецоэдрическую симметрию (А. Винчелл, Г. Винчелл, 1953).

Особый интерес представляет возможность разделения по фигурам травления слюд, входящих в подгруппу биотита, поскольку разновидности биотита по порошковым рентгенограммам неразличимы в отличие от разновидностей мусквитов (Дир и др., 1966; Соколова, 1966). Слюды подгруппы биотита триоктаэдрические, и октаэдрические положения в них преимущественно заполнены ионами Mg^{2+} Fe^{2+} или Fe^{3+} . В эту подгруппу входят очень богатые железом сидерофиллит и лепидомелан, биотит, в которых содержание железа и магния изменяется в широких пределах, и флогопит — мале железистый или чисто магниевый представитель этого ряда. Элементарная ячейка в зависимости от заполнения может иметь моноклинную ромбоэдрическую или триклинную симметрию (Гримм, 1956). Если слюды подгруппы биотита расположить в ряд по возрастающему общему коэффициенту железистости (Шабынин, 1958), то можно проследить соответствие фигур травления на треках определенным интервалам изменения этого коэффициента. Для более точной диагностики этой подгруппы были проведены сопоставления с полными и частичными химическими анализами. Полные химические анализы и коэффициенты железистости приведены в табл. 2.

Коэффициенты железистости, вычисленные по частичным химическим анализам, следующие (в %): $f = 3,85; 5,85; 6,72; 6,99; 12,60; 32,38; 35,70; 41,46; 58,71; 68,56; 72,32; 74,79; 83,33; 92,20; 95,83; 98,93$.

Оказалось, что во всех исследованных нами слюдах при общем коэффициенте железистости 3,24 — 12,60% фигуры травления на треках имели вид шестиугольников с вписанными треугольниками; при $f = (21,34—32,38)\%$ — шестиугольников и треугольников, расположенных раздельно; при $f = (35,70—68,56)\%$ — искаженных треугольников; при $f = (72,32—77,19)\%$ и при $f = (83,33—98,39)\%$ — фигур, характерных для лепидомелана и сидерофиллита соответственно. Фигуры травления в рубеллане соответствовали примерно третьему интервалу. Наиболее характерные картины фигур травления по интервалам изменения f представлены на рис. 4, а — д.

Таким образом, по фигурам травления на треках можно различать три октаэдрические слюды подгруппы биотита.

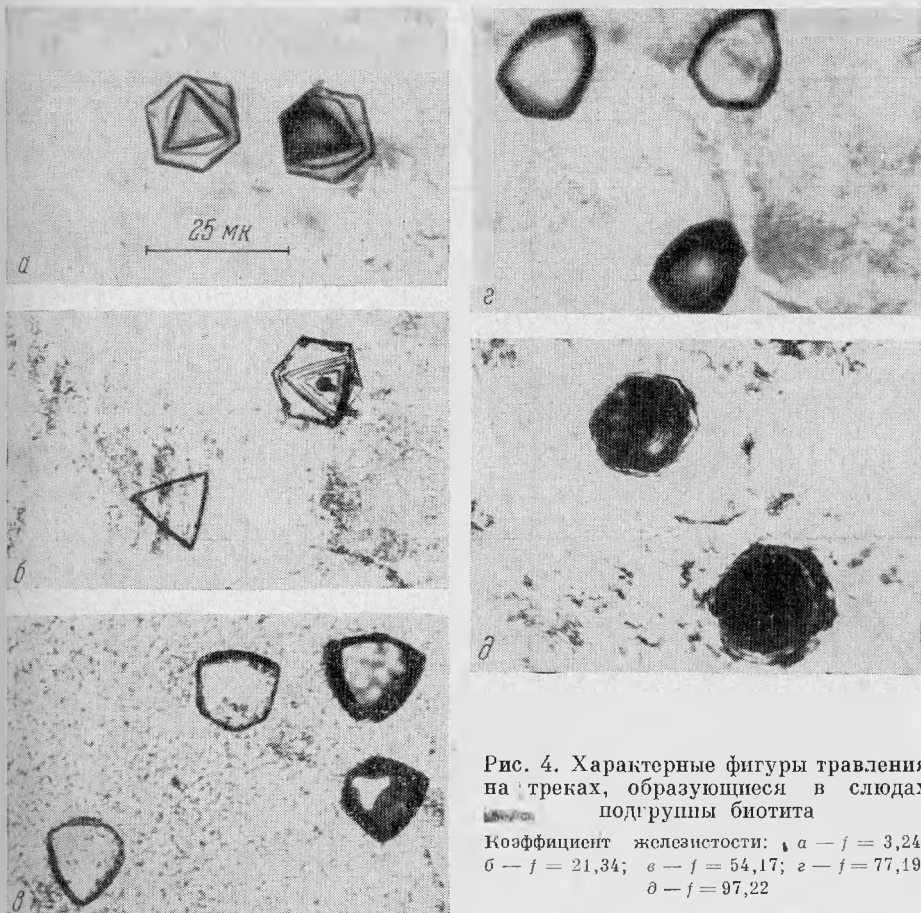


Рис. 4. Характерные фигуры травления на треках, образующиеся в слюдах подгруппы биотита

Коэффициент железистости: $a - f = 3,24$;
 $b - f = 21,34$; $c - f = 54,17$; $d - f = 77,19$;
 $e - f = 97,22$

Гидратированные слюды в зависимости от своей родословной характеризуются теми или иными формами треков. Нами были исследованы следующие гидрослюды: вермикулит, жильбертит, дамурит, серицит. Фигуры травления на вермикулите всегда имеют вид фигур травления, соответствующих по составу слюдам подгруппы биотита (рис. 5), а на гидромусковитах — вид ромбов (рис. 6). В процессе травления на всех гидрослюдах происходит значительное расслоение поверхности, заметное по характерной интерференционной окраске при просмотре поверхности, что явно указывает на наличие процесса гидратации. Таким образом, гидратированные слюды также хорошо выявляются травлением и при этом имеется полная возможность установить, какому исходному минералу принадлежала данная гидратированная слюда.

Описанные выше фигуры наблюдались при травлении различных типов слюд только в плавиковой кислоте. При обработке другими травителями фигуры травления имеют иную форму, что объясняется неодинаковым взаимодействием травителя с химически разнородными структурными элементами слюды. Так, при травлении мусковита щелочью фигуры травления имеют вид равнобедренных «дитригонов» (Дмитриев, 1962), а в работе Делава (Delavault, 1943) меняются на различных слюдах при изменении травителя.

Очень часто граница двух монокристаллов слюд явно не обнаруживается. Тот факт, что все фигуры травления в плоскости спайности монокристалла имеют одну и ту же ориентацию, позволяет выявить по их ориен-

Химические анализы слюд подгруппы биотита (в вес. %)

Компоненты	Флогопиты		Железистые флогопиты		Биотит	Лепидомелан		Сидерит
	181 *	244 *	111/79 ***	n — 3/63 *	106 *	1169/III **	154/М **	828/М
SiO ₂	39,10	38,00	37,24	39,00	35,66	37,44	34,09	36,33
TiO ₂	0,42	0,45	1,31	2,30	1,54	1,68	Сл.	0,73
Al ₂ O ₃	17,30	16,43	14,92	14,03	21,48	18,91	20,12	19,18
Fe ₂ O ₃	0,46	2,37	2,35	4,16	3,02	1,25	4,81	1,58
FeO	1,16	2,30	7,76	12,25	16,26	22,01	24,26	26,62
MgO	26,27	23,99	20,42	13,81	9,01	3,84	3,21	0,45
MnO	Сл.	0,05	0,30	0,99	0,23	0,42	0,69	1,68
CaO	0,35	—	0,12	0,14	0,42	Нет	0,48	0,11
Na ₂ O	Нет	0,33	0,68	0,31	0,66	0,37	Нет	0,17
K ₂ O	8,84	8,89	9,20	8,84	8,41	9,28	8,39	8,10
BaO	0,70	0,97	0,64	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	0,80	5,12	4,41	1,55	2,74	1,25	2,27	2,76
H ₂ O ⁻	0,00	0,16	0,06	0,10	0,48	0,06	0,24	Нет
F	1,30	2,23	0,53	—	—	3,87	Нет	опр.
Li ₂ O	—	—	—	0,33	—	0,56	1,15	0,62
Rb ₂ O	—	—	—	0,134	—	0,31	Нет	опр.
Cs ₂ O	—	—	—	0,008	—	0,03	»	0,06
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	0,08
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	0,02
П. п. п.	3,83	—	—	—	—	—	—	—
Сумма . .	100,53	101,29	99,94	97,95	99,93	101,28	101,41	100,77
Общий коэффициент железистости, %	3,24	9,40	21,34	39,37	54,17	77,19	83,33	97,2
Месторождение	Алдан		Якутия	Сырытау, Казахстан	Иркутская область, Мамский район	Слюды оловородных месторождений Забайкалья		

* Образцы Е. Д. Белянкиной (Белянкина и др., 1958). ** Образцы Е. И. Долмановой.
*** Образец Е. М. Эпштейна.

тации отдельные монокристаллы и блоки, внутри которых фигуры травления расположены строго параллельно одна другой. В качестве примера представлена фотография циннвальдита, на которой видна различная ориентация растравленных треков, выявляемых на поверхности при переходе через границу сросшихся кристаллов (рис. 7).

В слюдах, подвергавшихся псевдоморфным замещениям, присутствуют фигуры травления, характерные как для замещаемой, так и для замещающей слюды. При этом не видно каких-либо изменений в слюде, она кажется однородной. Так, в подгруппе лепидолита довольно просто можно отличить циннвальдит, образовавшийся по мусковиту, от циннвальдита, образовавшегося по биотиту; в первом характерным для циннвальдита фигурам травления сопутствуют фигуры травления, соответствующие мусковитам, во втором — биотитам.

Фиксированная ориентация фигур травления в плоскости базиса слюды связана с кристаллографическими направлениями в кристаллах (Безина, 1966). Эта связь обнаруживается, если на плоскости протравленного скола слюды произвести резкое локальное нагружение, в результа-

Рис. 5. Фигуры травления на поверхности вермикулита

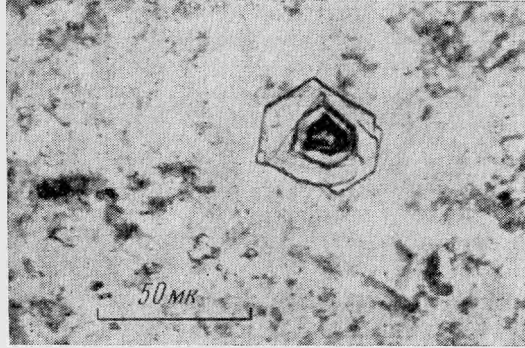


Рис. 6. Микрофотография протравленной чешуйки жильбертита

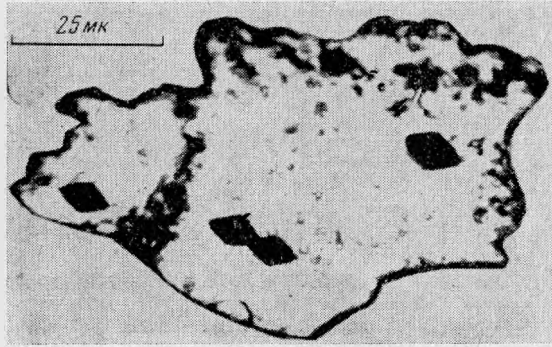
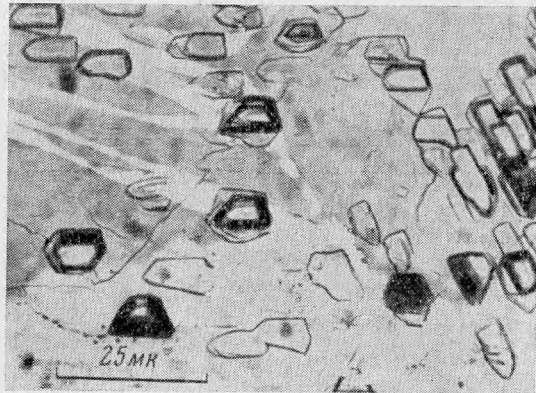


Рис. 7. Ориентация фигур травления на поверхности сросшихся кристаллов циннвальдита



которого образуется так называемая фигура удара. Направления лучей этой фигуры могут быть однозначно сопоставлены с элементами фигуры травления в тех случаях, когда у последних отсутствуют оси симметрии третьего или шестого порядка.

Следует подчеркнуть еще раз, что все определения могут быть проведены на чрезвычайно мелких (100—200 мк) образцах (см. рис. 6), а обработка кристалла может продолжаться от нескольких секунд до нескольких минут.

Таким образом, без каких-либо дополнительных исследований, применяя только избирательное травление, можно: 1) диагностировать слюды различных подгрупп; 2) различать триоктаэдрические слюды в подгруппе биотита; 3) выявлять гидратированные слюды; 4) выявлять слюды метасоматического происхождения; 5) по фигурам травления определять кристаллографические направления в кристаллах. Указанный метод высокоэкспрессивный, экономичный и может быть осуществлен при наличии обыкновенного микроскопа с небольшим увеличением и плавиковой кислоты, что легко доступно даже в полевых условиях.

Авторы выражают благодарность А. С. Домаревой и Т. Е. Дякиной за помощь в проведении экспериментов, Е. И. Долмановой и Е. Д. Белянкиной за полезные советы при обсуждении работы и всем перечисленным выше товарищам за предоставление образцов для исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Белянкина Е. Д., Гурьева Э. Я., Игнатова М. Д., Петров В. П., Толстихина К. В. Генезис и типизация промышленного мусковита.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1958, вып. 12.
- Берзина И. Г. Некоторые данные о слюдах по следам от осколков деления урана.— Докл. АН СССР, 1966, 170, № 3.
- Берзина И. Г., Берман И. Б., Злотова И. М. Определение возраста слюд по следам от осколков деления урана.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 9.
- Винчелл А., Винчелл Г. Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
- Гримм Р. Е. Минералогия глин. ИЛ, 1956.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Д. Ж. Породообразующие минералы, т. 3. Изд. «Мир», 1966.
- Дмитриев С. Д. Травление слюд.— Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1962, 55, № 102.
- Радословиц Е. В. Структура мусковита $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$.— В сб. «Вопросы геологии и минералогии слюд». Изд-во «Мир», 1965.
- Соколова Е. П. О рентгенометрическом измерении минералов группы слюд.— В сб. «Рентгенография минерального сырья». Изд-во «Недра», 1966.
- Фостер М. Д. Отношение зарядов в диоктаэдрических и триоктаэдрических слюдах.— В сб. «Вопросы геологии и минералогии слюд». Изд-во «Мир», 1965.
- Шабшин Л. И. Еще раз о значении железистости фемических минералов.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, 12, вып. 71.
- Delavault R. Formation et symetrie des figures de corrosion des micas.— Bull. Soc. française Min., 1943, 66.