

- распространения // Тр. ИГН АН СССР. 1948. Вып. 97. С. 1–128.
12. Спиридонов Э.М. Геосинклинальные базитовые комплексы Северного Казахстана и их металлогения // Материалы по геологии Центрального Казахстана. М.: Изд-во МГУ, 1980, Т. 19, кн. 1. С. 102–121.
 13. Спиридонов Э.М. Метаморфические комплексы Ишкеольмесского антиклинория и Степнякского синклинория // Проблемы петрологии Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1984. Т. 1. С. 161–163.
 14. Францесон Е.В., Розова Е.В. и др. Зональность хромшпинелидов из кимберлитов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280, № 3. С. 742–745.
 15. Фрондель Дж. Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 334 с.
 16. Яшенко Н.Я. Пикриты, меймечиты гор Ичкеульмес и вопросы их генезиса // Изв. АН КазССР. Сер. геол. 1967. № 2. С. 51–56.
 17. Bevan J.C., Rodgers K.A. Electron-probe investigation of some chrome-spinels from of Southern New Caledonia // Miner. Mag. 1977. Vol. 41, N 2. P. 391–394.
 18. Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-titanium oxide minerals and syntetic equivalents // J. Petrol. 1964. Vol. 5. P. 310–357.
 19. Cameron E.N., Glover E.D. Unusual titanian-chromian spinels from the eastern Bushveld complex // Amer. Miner. 1973. Vol. 58, N 3/4. P. 172–188.
 20. Dickey J.S., Yoder H.S. Partitioning of chromium-aluminium between clinopyroxene and spinel // Carnegie Inst. Annu. Rept. Geophys. Lab. Wash. (D.C.), 1972. P. 384–392.
 21. Irvine T.N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Pt 2 // Canad. J. Earth Sci. 1967. Vol. 4. P. 71–103.
 22. Lindsley D.H. Fe–Ti oxides in rocks as thermometer and oxygen barometers // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1963. Vol. 62. P. 60–66.
 23. Oxide minerals. Wash. (D.C.), 1981. 502 p. (Rev. Mineral.; Vol. 3).
 24. Schorer G. Die pyroxene tertiarer Vulcanite des Vogelsberges // Chem. Erde. 1970. Bd. 29, N 2. S. 69–138.
 25. Shizaki K., Yusa V. Chrome-spinels in some basalts Guam, Marian island arc // J. Geol. Soc. Jap. 1977. Vol. 85, N 1.
 26. Sigurdsson N., Senilling J. Spinels in Mid-Atlantic Ridge basalts: chemistry and occurrence // Earth and Planet. Sci. Lett. 1976. Vol. 29, N 1. P. 7–20.
 27. Yagi K., Onuma K. The join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ and its bearing on the titanogites // J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. 4. 1967. Vol. 13, N 4. P. 463–483.

УДК 548.4:549.454

Л.И. ЦИНОБЕР, Л.А. ГОРДИЕНКО

БРАЗИЛЬСКИЕ ДВОЙНИКИ В КРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

Бразильские двойники в α -кварце представляют собой, как известно, закономерные срастания правого и левого кварца с параллельным расположением осей Z и антипараллельным расположением полярных осей Y в двойниковых индивидах. Они относятся к одному из трех возможных типов двойников кварца с параллельными решетками и к одному из двух (наряду с дофинеийскими двойниками) наиболее распространенных типов двойников в кварце вообще. Широко распространены эти двойники и в кристаллах синтетического кварца, о чем подробнее будет сказано ниже. В последние годы применение метода дифракционного контраста в сочетании с детальным геометрическим анализом структуры кварца позволило построить модель бразильской двойниковой границы и понять условия формирования этих дефектов во время роста кристаллов [1].

МОДЕЛИ ДВОЙНИКОВОЙ ГРАНИЦЫ

К построению модели бразильской двойниковой границы можно подойти двумя путями.

Первый путь, который можно назвать экспериментальным, заключается в следующем. Методом дифракционного контраста с помощью рентгеновской топографии (для макродвойников) или под электронным микроскопом (для микродвойников) исследуется контраст двойниковой границы в различных отражениях. Затем по известной ме-

тодике [5, 6] определяется вектор относительного смещения H решеток двойниковых компонент. Например, для большинства бразильских двойников были установлены векторы $H_1 = \pm \frac{1}{2} [110]$, $H_2 = -\frac{1}{6} [302]$ или $H_3 = \frac{1}{6} [032]$ ¹. Затем две структуры из начальной двойниковой ориентации с совпадающими решетками смещаются одна относительно другой на вектор H . После этого производится усреднение положений атомов двух структур, и такая усредненная модель приписывается двойниковой границе. Именно такой подход был применен для построения модели бразильской двойниковой границы кварца в работе [5]. Однако, как показал последующий анализ, такой "прямой" метод не всегда приводит к правильной модели. Было замечено [3, 7], что в сдвинутых на векторы, близкие к H_1 , H_2 или H_3 , структурах совпадают два кислорода (из шести содержащихся в элементарной ячейке) (рис. 1, а). Причем эти атомы кислорода соединяют два последовательных R -слоя² структуры (см. рис. 1, а). Поэтому полностью когерентный переход от одного двойникового индивида к другому осуществляется именно через эти два атома. Интересной особенностью структуры α -кварца, как это было отмечено нами ранее [3], является то, что в такой модели бразильской двойниковой границы переходный угол $Si_{\text{ПР}}-O-Si_{\text{ЛЕВ}}$ равен $\sim 138,5^\circ$, т.е. всего на $5,5^\circ$ меньше идеального значения этого угла в монокристалле ($\sim 144^\circ$). Поэтому бразильская граница энергетически почти равноценна монокристаллу. Небольшое различие углов, очевидно, устраняется вхождением изморфных примесей типа $[Al] Li(Na)$ или $[Fe] Li(Na)$, с которыми связана радиационная цитриновая и аметистовая окраска соответственно. Микроизоморфизм указанного типа, вероятно, изменяет стерические характеристики структуры в "нужном" направлении. Именно поэтому, возможно, бразильские двойники широко распространены в упомянутых разновидностях кварца, особенно в аметистах.

Второй путь построения модели бразильской двойниковой границы может быть назван кристаллографическим (или теоретическим).

Как уже упоминалось, бразильские двойники характеризуются параллельным расположением осей 3 и антипараллельным — осей 2. Такая взаимная ориентация структур может быть получена, если в качестве двойникового элемента симметрии выбрать одну из плоскостей отражения $(11\bar{2}0) - m_x$. Можно воспользоваться этим приемом, давно известным в макроскопической кристаллографии, для построения модели двойниковой границы на микроскопическом уровне. Для того чтобы граница была когерентна, необходимо, чтобы левая структура кварца переходила в правую через пограничные атомы кислорода. Это условие может быть выполнено, если двойникующие плоскости проводить именно через эти атомы (тогда при отражении атомы, расположенные в этих плоскостях, останутся на месте). Выберем в качестве двойникового элемента одну из трех плоскостей m_x . При этом шесть атомов кислорода в элементарной ячейке разобьются на три пары, связанные осью 2_x , перпендикулярной выбранной плоскости. Таким образом, у нас останется только три варианта проведения двойникующих плоскостей через пары атомов O_5-O_4 , O_3-O_6 или O_2-O_1 (см. рис. 1). Анализ структуры кварца на проекциях xu и zu показывает, что системы этих атомов соединяют в структуре кварца два последовательных R , r и s слоя соответственно (рис. 2). В каждом из трех вариантов мысленно разделим структуру кварца на две части системой указанных атомов. Проведем через эти атомы систему двойникующих плоскостей m_x и отра-

¹ В [3, 5–7] вектор смещения обозначается буквой R . Однако в настоящей статье мы изменили обозначение, поскольку буквой R в отечественной минералогической литературе традиционно обозначаются грани большого (положительного) ромбоэдра кристаллов кварца.

² Здесь и далее буквой R обозначается большой (положительный) ромбоэдр $\{10\bar{1}1\}$ кварца. Для других граней (плоскостей) кварца в статье приняты следующие обозначения: r — малый (отрицательный) ромбоэдр $\{01\bar{1}1\}$; s — пинакоид $\{0001\}$; x — отрицательная тригональная призма $\{1120\}$; $+x$ — положительная тригональная призма $\{1120\}$.

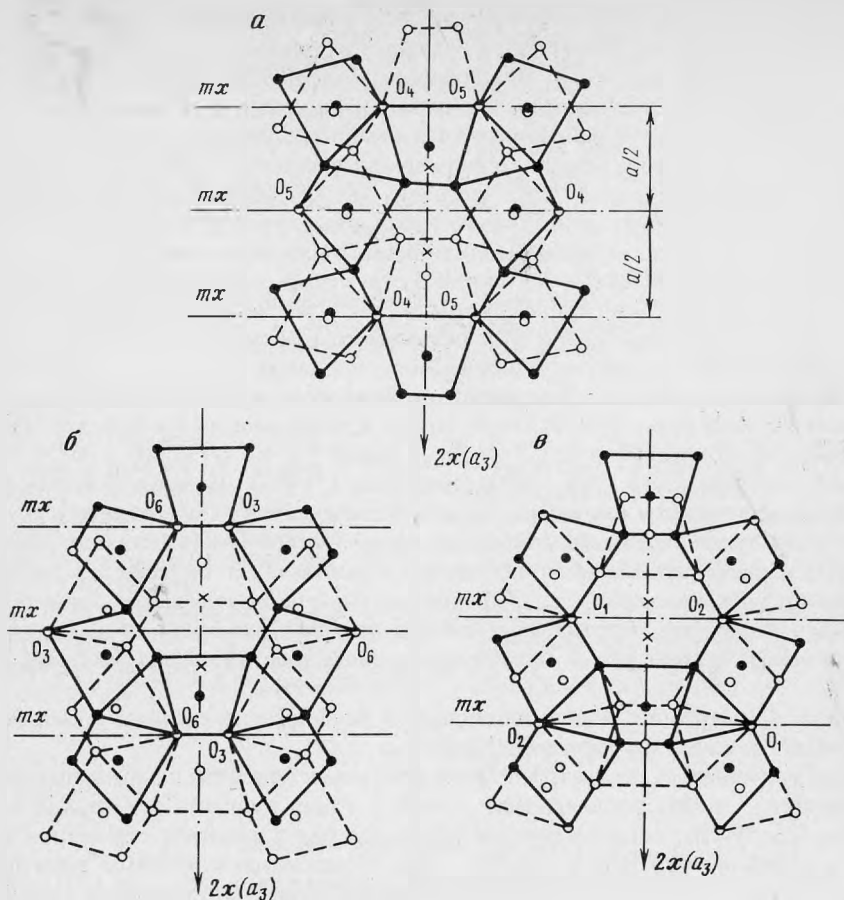


Рис. 1. Три варианта модели бразильских двойников в проекции на плоскость XY

Сплошные линии, черные кружки – основная правая структура; пунктирные линии, белые кружки – отраженная в системе плоскостей m левая структура. a – R -вариант, плоскости m проведены через O_4-O_5 ; b – r -вариант, плоскости m проведены через O_3-O_6 ; v – c -вариант, плоскость m проведена через O_1-O_2

зим в них одну из частей структуры. В результате такого отражения в каждом из трех вариантов мы получим модель бразильского двойника с когерентной границей¹.

Однако, как показал проведенный нами анализ, только один из трех вариантов, основанный на R -границе, является удовлетворительным по стерическим условиям. Как уже отмечалось выше, в этом случае переходный угол $Si_{пп}-O-Si_{лев}$ составляет $\sim 138,5^\circ$. Это значение близко к естественному углу $Si-O-Si$ в структуре кварца (144°), что делает такую границу мало напряженной².

В случае r -границы переходный угол почти на 30° отличается от идеального и составляет 114° [3]. В третьем варианте, c -границы, проведенное построение приводит к

¹ Периодическая (с периодом $a/2$) (см. рис. 1) система двойниующих плоскостей m_x при таком отражении совместится сама с собой, а граничные атомы кислорода, расположенные в плоскостях отражения, не изменят своего положения и по-прежнему (как до отражения, т. е. в монокристалле) будут связывать обе части структуры, но уже в двойниковом положении.

² Следует подчеркнуть, что истинной причиной энергетической устойчивости R -границы является указанная близость значений граничного угла $Si-C-Si$ в R -модели и угла $Si-O-Si$ в монокристалле, а не малая толщина переходного слоя, как это отмечалось в работе [6] (наименьшую толщину переходный слой имеет, например, в c -модели).

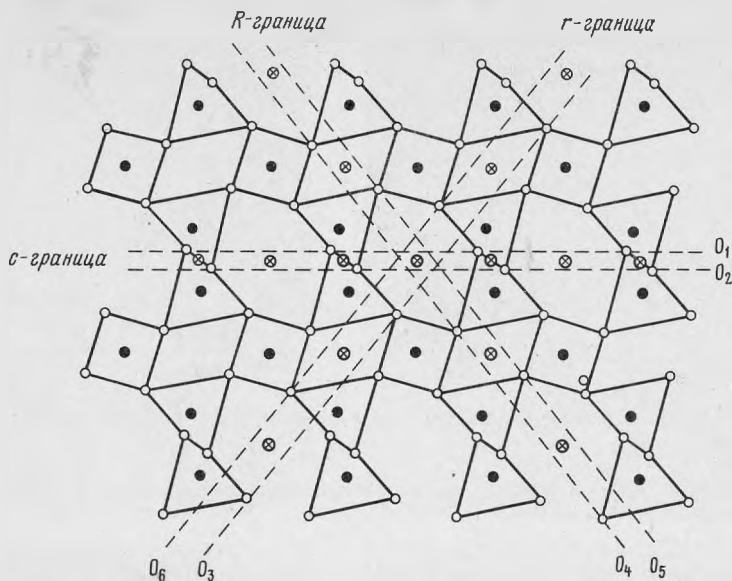


Рис. 2. Три варианта модели бразильских двойников в проекции на плоскость

Линии, разделяющие двойниковые области (пунктир), проведены через атомы O_4-O_6 (R -вариант), O_3-O_6 (r -вариант) и O_1-O_2 (c -вариант). Двойнивающие плоскости m_x параллельны плоскости чертежа. Кружки с крестом — результирующие центры инверсии (см. [4])

сдвиганию тетраэдров по общему ребру; граничный угол Si—O—Si в такой системе близок к 70° .

Контролирующим фактором правильности той или иной модели может также служить сопоставление значений векторов смещения решеток в каждом из вариантов со значениями этих векторов, найденными экспериментально методом дифракционного контраста. Такое сопоставление, приведенное ниже, подтверждает корректность R -модели:

Модель	Георетическое значение вектора смещения	Экспериментальное значение вектора смещения
R	0,58[110]	0,5[110]
r	0,69[110]	0,5 [110]
c	0,11[110]	0,5 [110]

Поскольку во всех трех вариантах двойнивающие плоскости m_x не проходят через начало координат (центры шестиугольников) решетки, двойниковые компоненты после отражения будут смещены относительно друг друга на вектор $H = 2v$, где v — расстояние плоскости m_x от начала координат (см. рис. 1).

БРАЗИЛЬСКИЕ ДВОЙНИКИ В КРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

Прямым подтверждением правильности R -модели бразильской двойниковой границы являются непосредственные наблюдения R -ориентаций этих границ для природных [1, 5] и синтетических кристаллов кварца.

При выращивании кристаллов кварца из щелочных растворов бразильские двойники образуются практически во всех основных пирамидах роста (хотя и далеко не с одинаковой для различных пирамид вероятностью). Чаще всего они образуются в пирамидах основных положительных ромбоэдров $\langle R \rangle$ и пирамидах отрицательной тригональной призмы $\langle -x \rangle$. В первом случае они имеют форму тонких пластин, ориентиро-

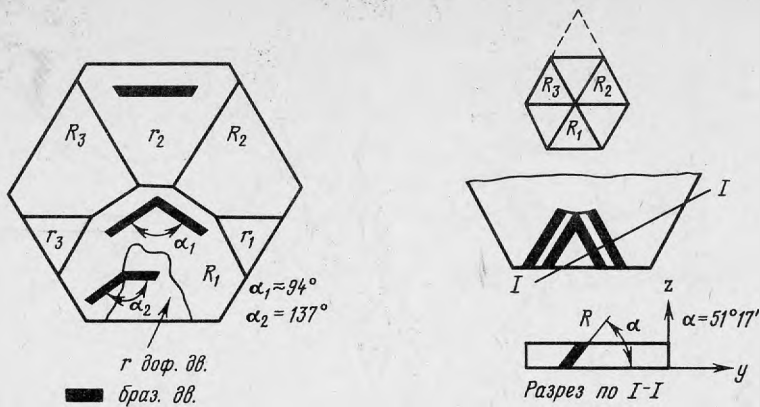


Рис. 3. Схема бразильского двойника на гранях R, r и при переходе бразильского двойника в дофинейский двойник

Рис. 4. Схема бразильского двойника наследования при наращивании кварца на s -затравке

ванных параллельно смежным с нарастающей гранью плоскостям того же положительного ромбоэдра $\{R\}$. Поэтому след выхода их на растущую грань всегда параллелен ребрам R/R (рис. 3, 4, 5, а). Иногда наблюдается объединение таких пластин в "крышеподобные" образования. Толщина бразильских двойниковых ламелей для кристаллов синтетического кварца обычно не превышает долей миллиметра. Аналогичные "крышеподобные" бразильские двойники (но с ламелями значительно большей толщины) встречаются в кристаллах природного кварца. В базисных срезах этот тип двойников представлен прямолинейными вростками, сходящимися под углом 60° . Сходные по форме бразильские микродвойниковые ламели, толщиной в несколько тысяч ангстрем, широко распространены в природных и синтетических аметистах и подробно описаны в работах [1, 5].

Достаточно часто наблюдается формирование бразильских двойников в пирамидах $\langle -x \rangle$. В этом случае они имеют характерное морфологическое проявление на поверхности $(-x)$, маскирующее истинную R -ориентацию этих двойниковых индивидов. Существенно более высокая скорость роста поверхности $(+x)$ по сравнению с $(-x)$ приводит к образованию входящих углов между двойником и матрицей. Заращение таких углов и создает характерный морфологический облик таких образований (рис. 6, 7, а). Однако после сошлифовки двойниковых аксессуаров и травления четко выделяется все та же R -ориентация двойников этого типа (см. рис. 6, 7, б).

Значительно реже, чем в пирамидах $\langle R \rangle$ и $\langle -x \rangle$, бразильские двойники формируются в пирамидах $\langle r \rangle$. В "чистом виде" образование таких двойников было отмечено лишь в одном длительном цикле выращивания, проводившемся при малых пересыщениях. В этом случае двойниковые границы ориентируются преимущественно параллельно противоположающей грани R , составляющей с нарастающей гранью r угол $76,5^\circ$ (рис. 5, в), а двойниковые ламели вытягиваются вдоль оси X (см. рис. 3, 5, б).

Этот же тип ориентации бразильских двойников более широко распространен в том случае, когда мелкие бразильские двойники на грани R (имеющие, как это было отмечено выше, R/R -ориентацию) переходят в $\langle r \rangle$ компоненту дофинейского двойника, сформировавшегося и разрастающегося на основной R -грани (см. рис. 3, 5, з). При этом граница, а вместе с ней и вся двойниковая ламель резко отклоняются, принимая энергетически выгодную R -ориентацию. Если бы двойниковая ламель сохраняла свое направление при входе в дофинейский двойник, граница вынуждена была бы проходить вдоль r -плоскости, что неприемлемо в свете рассмотренных нами вариантов двойниковых моделей.

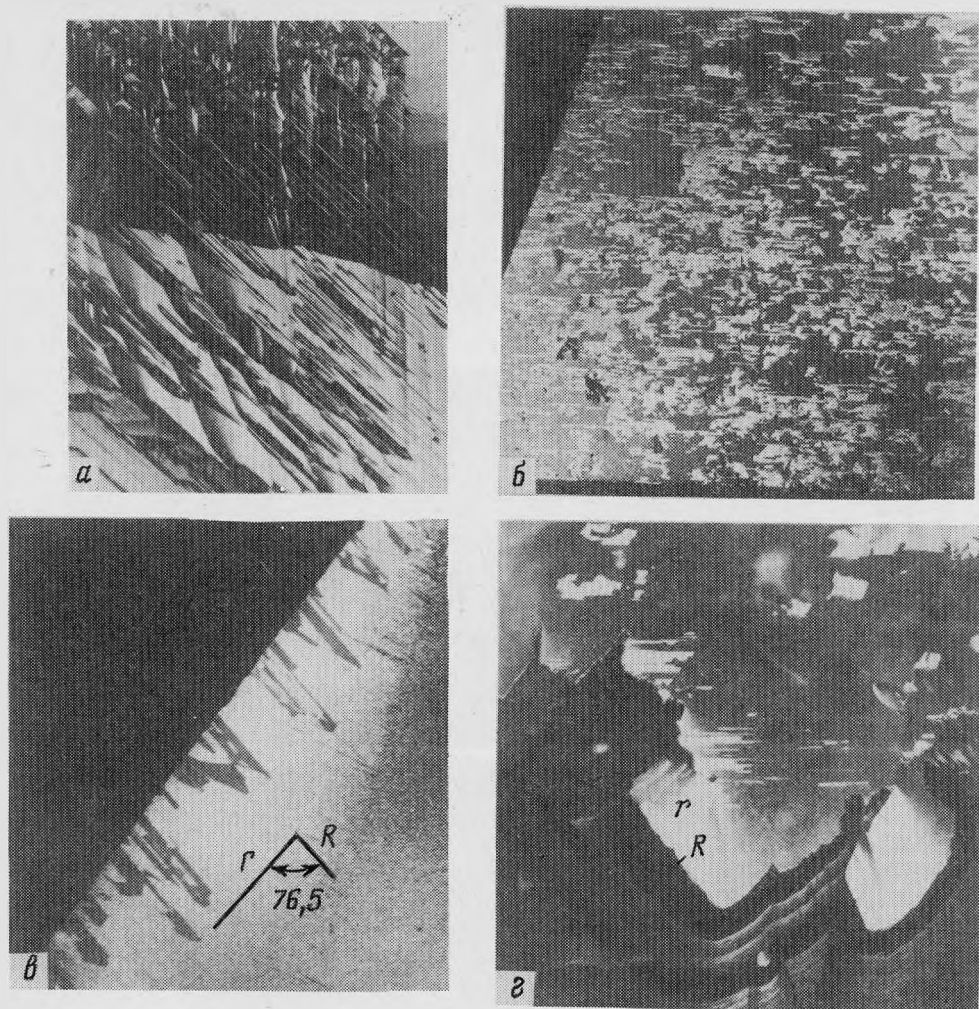


Рис. 5. Бразильские двойники на гранях R и r

Бразильские двойники на гранях R (а) и r (б); бразильские двойники в пирамиде (в) на срезе уз (г); переход бразильского двойника из пирамиды (R) в (г) компоненту дофинейского двойника (г). Увел. 5

Недавно спонтанные бразильские двойники были обнаружены в пирамидах $\langle c \rangle$ кристаллов синтетического кварца. Как отмечает исследовавший их В. Новоселов [2], эти двойники образуются относительно редко при больших скоростях роста поверхности пинакоида. Для них также характерна R -ориентация двойниковой границы.

Нами были проверены опыты по выращиванию кварца на затравках базисного среза, содержащие крупные бразильские двойники крышеподобной формы. Предварительное протравливание затравочных пластин показало, что все двойниковые вроски в них имеют R -ориентацию. Результаты травления выросших кристаллов, а также рентгеновские топограммы пластин базисной ориентации, вырезанных из выросшего материала, показали следующее (см. рис. 4, 8). Большая часть двойниковых границ продолжается в выросшем кристалле вдоль R -плоскостей, т.е. под углом $\sim 52^\circ$ к поверхности нарастания. В то же время хорошо известно, что границы дофинейских двойников, энергия которых мало зависит от направления, в аналогичных случаях всегда ориен-

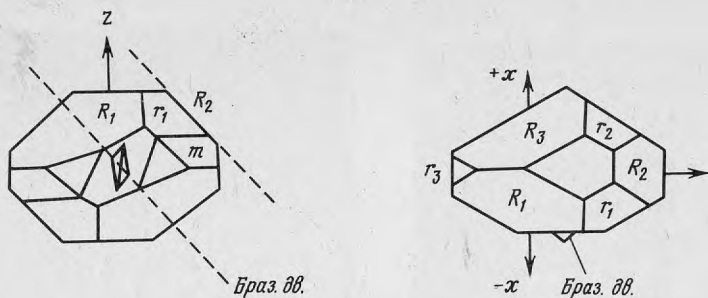


Рис. 6. Схема бразильских двойников на грани $-x$

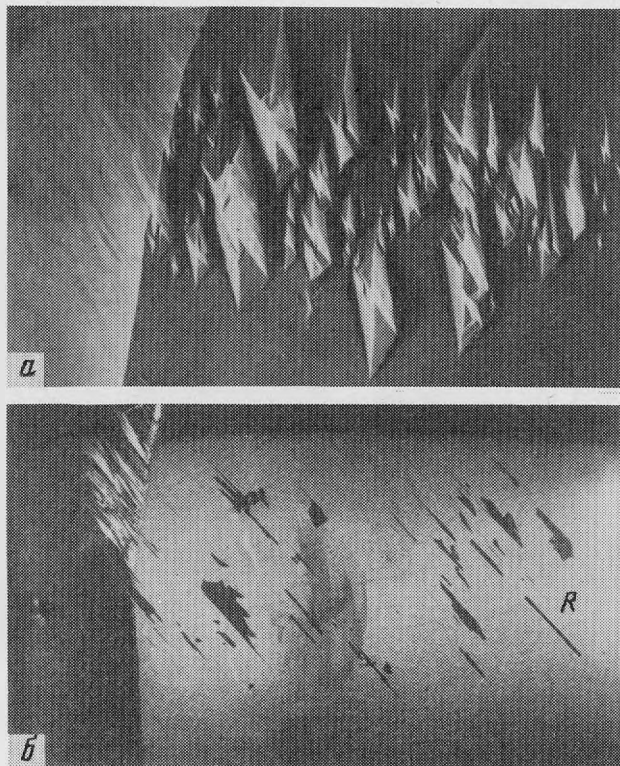


Рис. 7. Бразильские двойники на грани $-x$

a — двойниковые "аксессуары"; *б* — двойники, выявляемые травлением после сошрифовки "аксессуарий"

тируются нормально к поверхности роста, как того и требует принцип минимальности энергии. Искривление границы наблюдалось лишь над участком "конька крыши", т.е. над местом стыка двойниковых R -ламелей, по которому, как это установил Фейки [7], проходят поперечные дислокации. Каково строение этих участков в выросшем материале, пока неясно. Возможно, в этих участках происходит нарушение сплошности кристалла.

Приведенные на рис. 8 рентгеновские топограммы убедительно (и наглядно) подтверждают правильность R -модели строения бразильской двойниковой границы. Контраст на границе исчезает, когда отражающие плоскости параллельны вектору сдвига

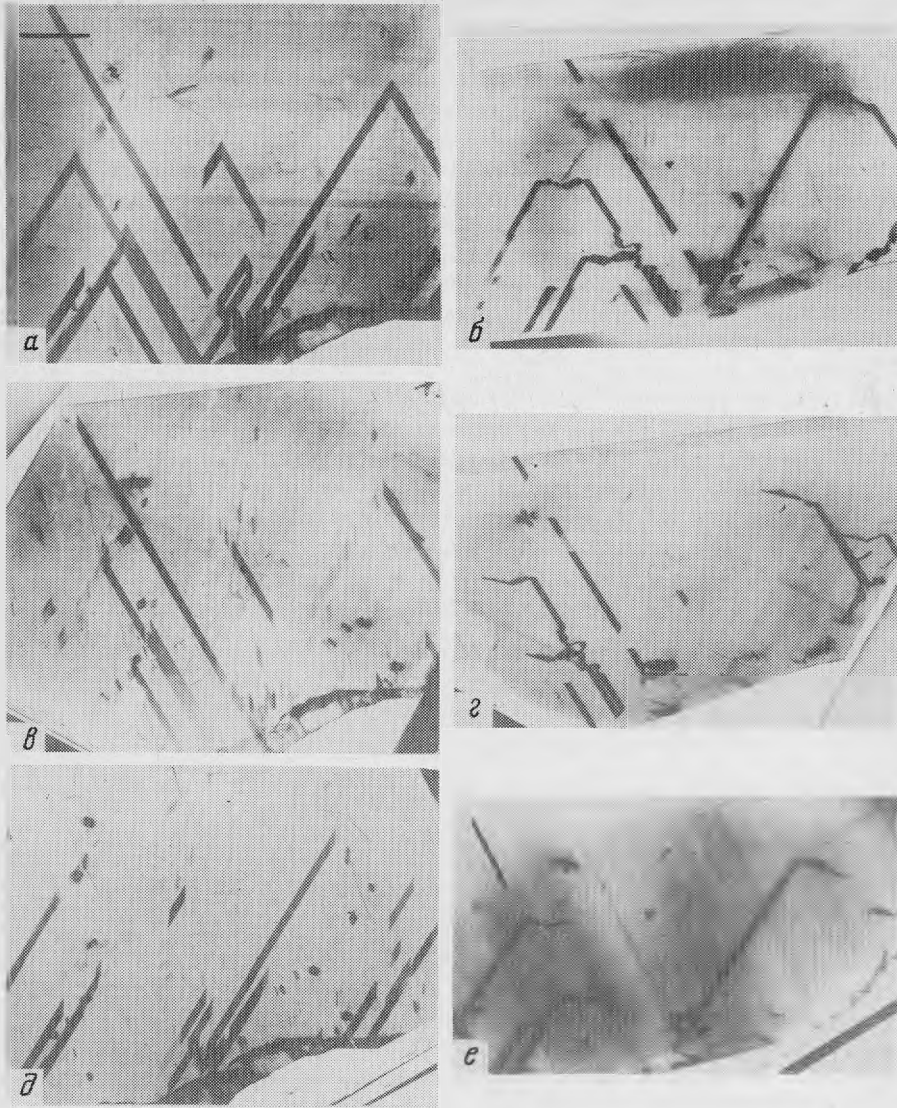


Рис. 8. Рентгеновские топограммы бразильских двойников наследования

Рентгеновские топограммы двух пластин z -среза, вырезанных из затравки (а, в, д) и из наростшей пирамиды (с) (7-мм от затравки) (б, г, е); сняты в отражениях 1010 (а, б), 0110 (в, г) и 1100 (д, е). Ориентация плоскости отражения обозначена в левом верхнем углу каждой фотографии. Увел. 1,2

(перпендикулярны двойнивающей плоскости m_x). Для таких плоскостей двойниковая структура как бы исчезает и становится идентичной структуре монокристалла, что хорошо видно из рис. 2.

В некоторых кристаллах синтетического кварца по мере разрастания бразильских двойников наблюдалось искривление двойниковых границ. Микроскопическая криволинейность бразильской двойниковой границы в нашем случае может быть объяснена ее сложным строением, аналогично тому как это сделано в работе [6] при расфировке природы "полосок Брюстера" в кристаллах аметиста. В этой работе показано, что макроскопически криволинейная бразильская двойниковая граница в микромасштабе составлена из плоских участков различной протяженности, параллель-

льных двум смежным R -плоскостям. Такое зигзагообразное на микроуровне строение границы может создать иллюзию ее макроскопической криволинейности.

В заключение коротко остановимся на вопросе зарождения бразильских двойников. Из природы этих образований следует, что они имеют чисто ростовое происхождение и не могут быть получены деформационным путем. Трудно представить, чтобы структура правого кварца трансформировалась в структуру левого в результате подвижек атомов. Если такие превращения и возможны [4], то, во-первых, маловероятно, чтобы они захватывали достаточно большие объемы кристалла, и, во-вторых, для своего существования они, очевидно, требуют больших энергий и поэтому вряд ли возможны в условиях роста α -кварца. Ростовое происхождение бразильских двойников подтверждается тем наблюдением, что во всех описанных случаях они преимущественно образуются на гранях, обращенных вверх во время роста кристалла. Это проще всего объяснить, предположив спонтанное зарождение энантиоморфных микрокристаллов в растворе, их оседание на обращенные вверх грани и прирастание своими R -гранями к плоским микроучасткам R -граней материнского кристалла в двойниковой ориентации. Такой способ зарождения бразильских двойников легко объясняет их образование в пирамидах $\langle R \rangle$ и $\langle c \rangle$. Значительно труднее этим объяснить появление бразильских двойников в пирамидах $\langle r \rangle$ и $\langle -x \rangle$, поскольку трудно представить, чтобы на соответствующих гранях могли формироваться хотя бы микроучастки R . Впрочем, этот вопрос требует более детального исследования.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены три возможные модели строения когерентной бразильской двойниковой границы в кристаллах кварца. Показано, что энергетически наиболее устойчивыми должны быть границы, ориентированные вдоль плоскостей большого ромбоэдра (R -границы). В этом случае переходный угол $\text{Si}_{\text{пр}}-\text{O}-\text{Si}_{\text{лев}}$ составляет $138,5^\circ$, что значительно ближе к значению угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в монокристалле (144°), чем в двух других вариантах (для r -границы $\sim 114^\circ$, для c -границы $\sim 70^\circ$).

2. Показано, что R -ориентация двойниковой границы наблюдается во всех случаях спонтанного образования бразильских двойников в кристаллах синтетического кварца: в пирамидах $\langle R \rangle$, $\langle r \rangle$ и $\langle -x \rangle$. Эта же ориентация сохраняется при разращивании бразильских двойников на затравочных пластинах базисного среза и при переходе бразильского двойника из $\langle R \rangle$ в $\langle r \rangle$ -компоненту дофинейского двойника.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балакирев В.Г., Цинобер Л.И., Цыганов Е.М. Электронно-микроскопическое изучение бразильских двойников в синтетических амethystах // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 837–843.
2. Новоселов В.П. Влияние условий кристаллизации на двойникование и добротность кристаллов кварца: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1984. 21 с.
3. Цинобер Л.И., Балакирев В.Г. Структурно-геометрический анализ модели границы бразильского двойника α -кварца // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 4. С. 846–850.
4. McLaren A.C., Phakey P.P. Dislocations in quartz observed by transmission electron microscopy // J. Appl. Phys. 1965. Vol. 36. P. 3244–3246.
5. McLaren A.C., Phakey P.P. Electron microscopy study of Brasil twin boundaries in Amethyst quartz // Phys. status. solidi. 1966. Vol. 13. P. 413–422.
6. McLaren A.C., Pitkethly D.R. The twinning microstructure and growth of Amethyst quartz // Phys. and Chem. Miner. 1982. Vol. 8. P. 128–135.
7. Phakey P.P. X-Ray topographic study of defects in quartz. 1. Brasil twin boundaries // Phys. status. solidi. 1969. Vol. 34. P. 105–119.