Нано- и микроморфологические доказательства коллоидной структуры содержимого включений кольцевых силикатных кристаллов

Н. Н. Пискунова, А. А. Кряжев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
piskunova@geo.komisc.ru

Методами сканирующей атомно-силовой (АСМ) и электронной микроскопии (СЭМ) изучено вещество, выделяемое естественным образом при механическом вскрытии ростовых включений кристаллов аквамарина, берилла и шерла (Забайкалье). Жидкая часть вещества включений представляет собой достаточно концентрированную коллоидную золь-гель-силикатную систему. Растекающийся силикатный коллоид образует пленку, плохо удаляемую с поверхности скола, которая надежно регистрируется с помощью АСМ и трансформируется под длительным воздействием электронного пучка в пеностекло. Последний факт можно использовать для создания устойчивых при нормальных условиях субмикронных текстур методом электронно-лучевой литографии. Исследование кварца и фенакита (Урал) не обнаружило подобных пленок. В отличие от аквамарина, внутренние стенки полостей включений кварца и фенакита, по данным АСМ, покрыты холмиками роста, выросшими по дислокационному механизму. Все это указывает на сравнительно невысокую степень полимеризации силикатного компонента в исходном гидротермальном маточном растворе для кварца и фенакита по сравнению со степенью полимеризации в средах минералообразования кольцевых силикатных кристаллов.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, флюидные включения, золь-гель, пеностекло, Шерловая гора.

Nano- and micromorphological evidences of the colloidal structure of ring silicate crystal inclusions

N. N. Piskunova, A. A. Kryazhev

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktывkar

The substance released naturally during mechanical opening of growth inclusions of aquamarine, beryl and tourmaline crystals (Transbaikalia, Russia) has been studied by scanning atomic force microscopy (AFM) and electron microscopy (SEM). The liquid part of the substance of the inclusions is a sufficiently concentrated colloidal sol-gel-silicate system. The diffused silicate colloid forms a film, poorly removable from the chip surface, which is reliably detected by AFM and transformed under prolonged exposure to an electron beam into a foam-glass. The latter fact can be used to create sub-micron textures that are stable under normal conditions by electron-beam lithography. The study of quartz and phenacite (Ural, Russia) did not reveal such films. In contrast to aquamarine, the inner walls of cavities of quartz and phenacite inclusions, according to AFM data, are covered with growth hills, grown by the dislocation mechanism. This indicates a relatively low degree of polymerization of the silicate component in the initial hydrothermal mother liquor for quartz and phenacite compared to the degree of polymerization in the mineral-forming media of ring silicate crystals.

Keywords: atomic force microscopy, fluid inclusions, sol-gel, foam-glass, Sherlovaya Mountain.

Введение

Ростовые включения являются уникальным источником информации о процессах формирования кристаллов в природе. Сведения о структуре и составе содержимого включений являются важной частью этой информации, они необходимы для уточнения состава среды кристаллизации и его агрегатного состояния. В литературе широко обсуждается возможность участия коллоидных сред в гидротермально-пневматолитовых процессах. В работах Прокофьева с соавторами показано, что флюидные включения в халцедоне из прожилков в базальтах (м. Гончак, Нижняя Тунгуска, Ср. Сибирь) представляют собой золь кремниевой кислоты [6, 10, 23, 24]. С. З. Смирнов при изу-

чении включений в редкометалльных гранитах и микролитовых гранитных пегматитах Центрального Забайкалья показал, что их формирование могло протекать в водно-силикатной жидкости, имеющей консистенцию коллоидных растворов-гелей и обладающей способностью к экстремальному концентрированию редких литофильных элементов и фтора [11, 25]. В экспериментальных работах отмечается, что в высокотемпературных гидротермальных средах в силикатных системах с натрием благодаря высокой растворимости кремнезема происходит образование вязкой жидкости, которую от расплава отличает очень высокое содержание воды, а от водного раствора — большое количество SiO_2 [2, 3, 6, 16–18]. Эту вязкую жид-

Для цитирования: Пискунова Н. Н., Кряжев А. А. Нано- и микроморфологические доказательства коллоидной структуры содержимого включений кольцевых силикатных кристаллов // Вестник геонаук. 2021. 8(320). С. 16–26. DOI: 10.19110/geov.2021.8.2.

For citation: Piskunova N. N., Kryazhev A. A. Nano- and micromorphological evidences of the colloidal structure of ring silicate crystal inclusions. Vestnik of Geosciences, 2021, 8(320). pp. 16–26. doi: 10.19110/geov.2021.8.2.

кость называют водно-силикатной жидкостью, «тяжелым флюидом», иногда студнем.

Присоединение к таким методам изучения состава включений, как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и КР-спектроскопия, высокоразрешающей зондовой микроскопии, существенно облегчило морфолого-генетическую интерпретацию условий роста кристаллов. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) позволила получить изображения ростовых поверхностей и поверхностей свежих сколов на наноуровне, исследовать рельеф внутренних стенок включений [7, 22].

В настоящей работе АСМ использовался для доказательства присутствия на поверхностях свежих сколов некоторых кристаллов пленок из силикатного вещества, выделившегося естественным образом из включений. С помощью электронно-лучевой литографии мы предполагали провести эксперименты по трансформации таких пленок под электронным лучом с целью подтверждения или неподтверждения их коллоидной структуры. АСМ-изучение тонкого рельефа внутренних стенок включений помогло бы определить механизмы постростовых преобразований внутри включений различных кристаллов. Основной целью работы было сравнение результатов для кварца, фенакита и алюмосиликатов с результатами для кольцевых силикатных структур (аквамарин, берилл и шерл).

Объекты изучения

Основными объектами изучения являлись кристаллы аквамарина (Шерловая гора, Забайкалье), горного хрусталя (м. Желанное, Приполярный Урал) и фенакита (Уральские изумрудные копи). Выводы работы проверены на кристаллах аметиста (м. Хасаварка, Приполярный Урал), берилла и шерла (Шерловая гора, Забайкалье), а также рубеллита (гора Манхай, Забайкалье).

Грейзен Шерловой горы считают результатом пневматолитового изменения гранита под влиянием поднимавшихся по трещинам газов и летучих соединений. Генетически связанные с магмой самого гранита и богатые такими минерализаторами, как W, F, B, Be, As и др., они дали начало образованию на Шерловой горе разных минералов, в том числе берилла и его разновидности, аквамарина, окрашенного примесями железа в голубой цвет [14, 15]. Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ принадлежит к кольцевым силикатам. Основой кристаллической структуры берилла являются параллельные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, повернутые относительно друг друга и скрепленные в единый каркас катионами Be^{2+} и Al^{3+} , соответственно находящимися в тетраэдрической и октаэдрической позициях. В структуре берилла есть полые каналы диаметром до $5\text{\AA}$, которые могут быть заняты примесями, а также молекулами воды и инертными газами.

Алюмоборосиликат турмалин $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Al}_6\{(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{OH}, \text{F})_4\}$ также имеет кольцевое строение. Правая часть формулы соответствует алюмоборокислородному радикалу, который в кристаллической структуре минерала образует изолированные двухслойные кольца. Левая часть формулы представлена ионами натрия (иногда и кальция), которые находятся в кристаллической решетке в шестерной координации кислорода и связывают кольцевые радикалы друг с другом по оси c . В централь-

ную часть формулы входят катионы, содержание которых подвержено резким колебаниям. По наличию в кристаллической решетке натрия и двухвалентного железа различают шерл, а двухвалентного марганца — рубеллит.

Кварц SiO_2 относится к каркасным силикатам, его решетка построена из кремнекислородных тетраэдров, расположенных винтообразно (с правым или левым ходом винта) по отношению к главной оси кристалла.

Аметист — разновидность кварца фиолетового цвета, который обусловлен структурной примесью Fe.

Фенакит — островной силикат состава $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$. В основе его структуры лежат тригональные призмы, состоящие из трех сцепленных вершинами цепочек, в каждой из которых два бериллийкислородных тетраэдра $[\text{BeO}_4]$ чередуются с тетраэдром $[\text{SiO}_4]$, при этом последний располагается по спирали в призмах.

Кварц, аметист и фенакит кристаллизуются в тригональной сингонии. Месторождения, к которым относятся конкретные кристаллы кварца, аметиста и фенакита — Желанное, Хасаварка и Мариинское — характеризуются исследователями как гидротермальные [1, 4, 8].

Методика

В работе использовался атомно-силовой микроскоп Ntegra Prima (NT-MDT, Россия) и стандартные кремниевые кантилеверы (NanoProbe, Великобритания) с радиусом закругления кончика 5 нм. Исследования проводились при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), частично в контактном, частично в бесконтактном режимах, а также в режиме фазового контраста. В основе методики фазового контраста АСМ лежит регистрация амплитуды и сдвига фазы резонансных колебаний зонда при его взаимодействии с поверхностью [20]. Как показали наши исследования, такое изменение свойств исследуемого образца может указывать на включения или пленки, имеющие меньшую или большую, чем основной образец, плотность, которые при обычном режиме съемки теряются на фоне общего топографического изображения.

Для АСМ-исследований кристаллы разрезались и полировались алмазной суспензией с размером зерен порядка 1 мкм. Для очистки образцов от солей и обломков проводилось их выдерживание в ультразвуковой ванне с водой. Вязкие пленки, которые мешали АСМ-сканированию, смывались, таким образом, водой, иногда с ацетоном, однако эффективным оказалось только механическое протирание поверхности безворсовой салфеткой.

Элементный анализ производился энергодисперсионным детектором X-Max (площадь 50 мм^2) (Oxford Diffraction, Великобритания) сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 (Чехия). Съемка изображений проводилась в режимах SE и BSE. В процессе работы с СЭМ каждый исследователь сталкивался с тем, что поверхность образца иногда меняется под электронным лучом. Характер воздействия зависит от структуры и состава минерала или материала, чаще всего это испарение вещества с уменьшением объема (образованием ямки) и визуальным потемнением области под лучом. В ходе нашей работы в некоторых случаях воздействие луча на кристалл приводило к об-

ратному эффекту — возникновению фигуры увеличенного объема. Мы использовали данный факт для экспериментов по модификации поверхности, предположив, что этот эффект — результат трансформации несмываемой пленки наноразмерной толщины, находящейся на поверхности кристалла.

Для модификации поверхности производилась фокусировка пучка в одну «точку» (диаметр пучка 190 нм, ускоряющее напряжение 20 кВ), но при этом незначительно, по сравнению со стандартной методикой элементного анализа, увеличивались время воздействия и интенсивность пучка. Чаще всего в наших экспериментах возникновение субмикронных фигур происходило после обычных программных 3 минут воздействия в одной точке; если этого было недостаточно, время увеличивалось вдвое. Использовались два типа напыления — углеродом и золотом. В отличие от подготовки кристаллов для АСМ, перед исследованием в СЭМ кристаллы берилла, аквамарина, шерла, рубеллита, кварца, аметиста и фенакита не подвергались никаким воздействиям, только разламывались непосредственно перед напылением. Это необходимо для исключения контакта с водой, чтобы убедиться в нетехногенном происхождении пленок.

Для диагностики минерального состава проводилось исследование образцов методом КР-спектроскопии при возбуждении лазерами видимого диапазона на высоко-разрешающем рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon). Использовался He-Ne-лазер ($\lambda = 633$ нм, мощность при регистрации КР-спектров составляла 2–20 мВт) и Ar⁺-лазер ($\lambda = 515$ нм).

Результаты и их обсуждение

Исследование кристаллов аквамарина методом КР-спектроскопии показало присутствие полосы 3609,

что соответствует воде так называемого II типа в структурных каналах аквамарина, когда из-за насыщенности щелочными ионами молекулы воды ориентируются определенным образом [19]. Фокусировка лазера внутри включений и трещин дает одинаковый спектр (рис. 1), лишь иногда с присутствием дополнительных минералов вроде рутила. Как видно на спектре, во включениях также достаточно структурно не связанной воды. Элементный анализ в области вскрытых включений показал незначительные количества натрия, магния и титана.

С помощью атомно-силовой микроскопии на аквамарине нами были обнаружены ровные полосы шириной от 40 до 200 нм, приподнятые на всем своем протяжении на высоту около 3 нм над поверхностью (рис. 2, б). Их схожесть со следами царапин указывала на техногенное происхождение, в режиме фазового контраста АСМ эти полосы показали меньшую, чем окружающая поверхность, плотность. Элементный анализ с помощью СЭМ на этих полосах приведен на рисунке 2, а. Такие же полосы обнаружены нами на полированных срезах рубеллита и шерла.

Кроме этого, в режиме фазового контраста АСМ на всех поперечных срезах аквамарина были обнаружены пленки, имеющие плотность меньше окружающей поверхности: на рисунке 3 они имеют самый темный цвет. Пленка на поверхности — результат вытекания содержимого включений, и, учитывая, что эта пленка вязкая, трудносмываемая, а также результаты АСМ и элементного анализа, мы предполагаем, что жидкая часть включений аквамарина представляет собой золь (гель). При резке и разламывании, а также при применении ультразвука, он выдавился из включений, образовав на поверхности наноразмерную пленку. Помимо адсорбции и установления вандерваальсовых связей, между такой пленкой и подложкой-кристаллом воз-

Рис. 1. КР-спектр включения аквамарина, содержащий структурно несвязанную воду (3100–3700 см⁻¹) и полосу 3609 см⁻¹, которая соответствует воде II типа (на вклейке — схема [19]) в структурных каналах аквамарина, интенсивность которой указывает на большое количество щелочных ионов в этих каналах

Fig. 1. Raman spectrum of aquamarine inclusion containing unbound water (3100–3700 cm⁻¹) and the 3609 cm⁻¹ band, which corresponds to type II water in the structural channels of aquamarine (inset — scheme from [19]), which intensity indicates a large number of alkaline ions in these channels

Рис. 2. Полосы шириной 40–200 нм и высотой ~3 нм на полированной поверхности аквамарина, обнаруженные с помощью СЭМ (а) и АСМ (б). Для СЭМ приведен элементный анализ в двух точках, для АСМ приведено изображение в режиме фазового контраста, показывающее, что полоса мягче окружающей поверхности. Внизу — схема, объясняющая механизм образования прижога при полировании аквамарина, имеющего коллоидную пленку на поверхности (с)

Fig. 2. Bands 40–200 nm wide and ~3 nm high on the polished aquamarine surface detected by SEM (a) and AFM (b). For SEM the elemental analysis in two points is given, for AFM the image in phase contrast mode is given, showing that the band is softer than the surrounding surface. Below is a schematic explaining the mechanism of burn – in formation when polishing aquamarine which has a colloidal film on the surface (c)

никают химические связи. На поверхности начинается превращение золя в гель и дальнейшее упрочнение геля. Тогда полосы на рисунке 2, б — это прижоги от полирования, на которых, вероятнее всего, из-за локального повышения температуры произошла дегидратация и уплотнение геля с уменьшением пор. Образовался ксерогель, который декорировал участки усиленного трения абразива о поверхность.

Кристаллы аквамарина в нашем эксперименте разрезались перпендикулярно оси *c*, и после применения ультразвука в оптическом микроскопе мы обнаружили на его срезе вязкие капли (рис. 4). Они вытекли из вскрытых длинных каналов — трубчатых включений, визуальнo видных на просвет, которые, как известно, формируются в берилле и аквамарине параллельно оси *c* [27]. Эти включения образуются благодаря сильной анизотропии скорости роста граней с преобладанием роста пинакоида. Мы считаем, что их содержимое в настоящее время имеет коллоидную структуру. Захваченный в кристалл многокомпонент-

ный флюид мог изначально иметь коллоидное строение, точно так же, как могла произойти трансформация в коллоид уже внутри полости включения, при выходе из режима роста с понижением температуры, а также при последующей длительной экспозиции при различных РТ-условиях. Современные события, такие как сброс давления от механического вскрытия включения, взаимодействие с атмосферой и т. д., также могли, хотя и с меньшей вероятностью, спровоцировать такую трансформацию.

Если вывод о коллоидном содержимом включений в аквамарине верен, то его поверхность должна проявлять необычные свойства и под электронным пучком. Действительно, при воздействии на ту часть среза аквамарина, где с помощью СЭМ определялись пленки, сфокусированным электронным пучком слегка увеличенной интенсивности произошло формирование объемной ровной фигуры с диаметром чуть больше диаметра пучка (200–250 нм). На свежесформированной из трещины вязком растворе под лучом также об-

Рис. 3. АСМ-изображения различных полированных участков аквамарина — а, b, c, d. Каждое изображение продублировано снимком в режиме фазового контраста (Phase), который позволил обнаружить темные пленки меньшей, чем окружающая поверхность, плотности (высота пленок 3–5 нм)

Fig. 3. AFM-images of different polished areas of aquamarine — a, b, c, d. Each image was duplicated by an image in the phase contrast mode, which allowed detecting dark films with a density lower than the surrounding surface (the height of the films is 3–5 nm)

разовалась округлая фигура (диаметр ~200 нм, время воздействия 3 минуты). При фокусировке луча на участке поверхности без явно видимых с помощью СЭМ пленок также «выросла» полусфера, однако ее диаметр оказался значительно больше — 400–450 нм. Таким образом, толщина пленки имеет огромное значение для формирования фигур, ведь в последнем случае на поверхности очевидно присутствует наноразмерная гелевая пленка, которую СЭМ не может отобразить. В режиме BSE отличий образованных фигур от окружающей поверхности не обнаружено, все различия только морфологические.

Описанный эффект проявляется только при напылении поверхности углеродом и не проявляется при напылении ее золотом. Точно такие же субмикронные фигуры вырастают от воздействия луча на кристаллах берилла и шерла, а также рубеллита (рис. 5).

Формирование похожих фигур встречалось нам в работах [21, 26], в которых приводятся результаты электронно-лучевой литографии с использованием в качестве резиста силикатного золь-геля. В качестве характеристики протекающего физического процесса в работе [26] называется «конденсация золя с образованием жестких силоксановых связей через кислотно-катализируемый процесс под воздействием тепла, выделяемого электронным пучком». Авторы считают, что в результате получается кварцевое стекло. В работе [21] авторы рисуют наноструктуры электронным лучом, считая, что происходит «шаблонное твердотельное осушение» силикатной золь-гель-пленки с формированием ксерогеля.

Так как в этих работах воздействие на гель производилось через прорезы маски с последующим растворением остальных частей гелевой пленки, то авторов не удивило увеличение объема, а не его уменьшение, как должно быть в случае преобразования геля в ксерогель.

В наших экспериментах при формировании объемных фигур на аквамарине под воздействием электронного пучка происходит все же не упрочнение геля, а вспенивание гелевой пленки в локальной обла-

Рис. 4. Разрез аквамарина перпендикулярно оси с и выделившееся содержимое вскрытых включений: а — снимок на отражение, b — на просвет, c — АСМ-изображение (темные участки — вскрытые включения)

Fig. 4. Cut of aquamarine perpendicular to the c-axis and the extracted contents of the dissected inclusions: a — image in reflection, b — on the light, c — AFM-image (dark areas are exposed inclusions)

Рис. 5. Формирование полусферы под действием сфокусированного электронного пучка на сколах кристаллов: а — рубеллита, б — шерла. Увеличение времени воздействия привело к увеличению диаметра фигуры с 410 нм до 620 нм

Fig. 5. Formation of hemisphere under the action of focused electron beam on crystal chips: a — rubellite, b — sherl. Increase of exposure time led to increase of diameter of the figure from 410 nm to 620 nm

сти. Фигуры представляют собой вспененное стеклообразное вещество (пеностекло), достаточно устойчивое в нормальных условиях. Существуют методики обработки жидкого стекла, при которых температуры 150 °С хватает для его вспенивания [5]. Сильное нагревание электронным пучком локального участка поверхности становится возможным из-за гелевой пленки, слабо отводящей тепло, наличия диэлектрической подложки, а также углеродного напыления, которое по сравнению с золотым напылением так же слабо отводит тепло. Вакуумирование значительно снижает температуру для начала парообразования и делает процесс объемным. На рисунке 6 приведена примерная схема описываемого процесса, а также результат специального воздействия сфокусированного электронного пучка по заданной траектории, когда на поверхности кристалла аквамарина появилась объемная надпись «ЭМ». Это заняло примерно 2.5 часа при воздействии в каждой точке в течение трех минут, диаметре пучка 190 нм, ускоряющем напряжении 20 кВ и увеличенной по сравнению со стандартной методикой элементного анализа интенсивности пучка. Искажение первоначальных заданных очертаний букв и их смещение произошло из-за дрейфа объектодержателя в течение эксперимента. Уширение в начале буквы «Э» указывает на эффекты длительного «остывания», место наложения двух букв демонстрирует результат сложного термического воздействия в одной точке (рис. 6).

В процессе формирования пеностекла должен участвовать порообразователь, который создаст при нагревании расклинивающее давление. Обычный раствор в таких условиях испарится, а силикатный золь (гель), содержит в своих порах молекулярную воду, которая может послужить таким порообразователем. Кроме нее в порах, как и в отдельных мицеллах золя, достигающих в диаметре 10 нм [13], содержатся сила-

нольные (и дисиланольные и связанные силанольные) ОН-группы. Таким образом, формирование вспененных субмикронных фигур под воздействием электронного луча может служить свидетельством того, что пленка, вытекшая из включений на поверхность аквамарина, представляет собой не истинный раствор, а золь (гель), в порах и отдельных мицеллах которого заключена вода.

Воздействие лучом на любой участок боковой (вырезанной параллельно оси с) поверхности аквамарина также приводит к формированию описываемых фигур. Таким образом, вытекшее содержимое включений формирует пленку на поверхности, которая не смывается до конца даже при механическом воздействии, а электронный луч вызывает появление на ней вспененной фигуры. На свежем неполированном разломе кристаллов толщина гелевой пленки больше, и для создания фигур похожего диаметра потребовалось увеличить вдвое время воздействия. Контроль размеров образовавшихся фигур показал, что в течение 3.5 часов после воздействия происходит увеличение диаметра фигуры на 50 нм, далее, через сутки, неделю и 16 дней не происходит никаких изменений как их диаметра, так и общего профиля. Таким образом доказывается, что остывшая фигура имеет жесткий каркас, что согласуется с предположением, что она представляет из себя пеностекло.

Воздействие электронного луча на кристаллы горного хрусталя и фенакита не привело к каким-либо изменениям их поверхности, несмотря на увеличение времени экспозиции. Нами установлено, что если специально покрыть скол горного хрусталя слоем силикатного геля, то под сфокусированным электронным лучом появляется объемная фигура.

Таким образом, в отличие от других силикатных кристаллов, для поверхности свежего разлома кристаллов кольцевой структуры характерно присутствие кол-

Рис. 6. Субмикронная фигура-рисунок на поверхности аквамарина как результат электронно-лучевой литографии. Аббревиатура «ЭМ» обозначает лабораторию экспериментальной минералогии Института геологии (Сыктывкар, Россия). Внизу — схема процесса вспенивания коллоидной пленки на кристалле аквамарина в области действия электронного пучка

Fig. 6. Sub-micron figure on the surface of an aquamarine as a result of electron-beam lithography. The abbreviation «ЭМ» stands for the Laboratory of Experimental Mineralogy of the Institute of Geology (Syktyvkar, Russia). Below — scheme of the foaming process of a colloidal film on an aquamarine crystal in the area of the electron beam

лоидной пленки — результата вытекания жидкой части содержимого их включений. Более высокая степень полимеризации кремнекислоты в изначальном маточном растворе для кольцевых силикатов означала бы в первую очередь разные механизмы построения поверхности. Аксессуары роста в наномасштабе должны различаться морфологически в зависимости от того, служили ли их строительными единицами мономеры, димеры, тримеры и т. д. Для проверки данного факта мы применили АСМ для изучения рельефа внутренних стенок включений кристаллов кварца, аметиста и фенакита с одной стороны и аквамарина — с другой.

Действительно, морфологическое сканирование на наноуровне с помощью АСМ полостей включений кристаллов простых тригональных силикатов показало присутствие на внутренних стенках их включений многочисленных холмиков роста, на вершине которых определяются спиральные ступени (рис. 7). Они несколько отличаются от холмиков на ростовой поверхности: имеют достаточно малый размер и необычную форму, а также плотное расположение. Тем не менее это зачатки конусовидных аксессуаров роста на поверхности базиса, которые являются классическими дислокационными холмиками роста, нарастающими

по известному механизму Франка. Согласно теории дислокационного роста, высокая плотность холмиков говорит о том, что на предыдущем этапе температура и давление претерпели значительный скачок, в результате которого произошла перестройка поверхности и возникло множество источников роста. При нормальном питании на свободной ростовой поверхности спустя какое-то время осталось бы лишь несколько крупных холмиков, однако не в закрытой полости включения. По форме холмики представляют собой широкие плосковершинные островки. Все дело в том, что при малых значениях пересыщения большая роль отводится примесям, блокирующим вращение ступени на вершине. В результате части спирали, прилегающие к вершине холма, начинают перемещаться медленнее периферийных и формируется плосковершинный холмик. Известно, что в области малых значений пересыщения зависимость его от скорости становится нелинейной, и этим объясняется немонотонность наклона для дислокационного холмика [9]. А. А. Черновым была предложена нелинейная теория, описывающая наблюдаемую немонотонность начиная с некоторого порогового пересыщения по отношению к действию примесей [12]. При этом размер примеси должен быть срав-

Рис. 7. АСМ-изображение спиральных холмиков на внутренних стенках включений: а — фенакита, б — аметиста, с — кварца

Fig. 7. AFM-images of the spiral hillocks on the inner walls of the inclusions: a — phenacite, b — amethyst, c — quartz

ним с размером излома на ступени, то есть составлять первые единицы ангстрем.

Если раствор перемешать, то есть увеличить пересыщение в области вершины, влияние примесей снимется и наклон вблизи выхода дислокации выровняется с наклоном вдали от нее. Однако перемешивания в полости включения произойти не могло. Таким образом, такая форма ростовых холмиков — плоские вершины, неразвитое подножье и крутые бока — свидетельствует о формировании дислокационных спиралей при очень малых значениях пересыщения, значительном влиянии ангстремного размера примесей на протяжении длительного времени и говорит о том, что они выросли после формирования включения из захваченного внутри него раствора. Высота ступеней на обнаруженных холмиках достаточно большая (до 20 нм), что также связано с влиянием примесей.

АСМ-исследование стенок включений в аквамари-не не обнаружило холмиков: на всех масштабах выявляется глобулярное строение поверхности (рис. 8). В отдельных случаях глобулы хорошо разделены и имеют почти одинаковый размер — около ста нанометров (рис. 8, с).

Таким образом, можно предположить, что раствор, захваченный в процессе роста силикатными кристаллами кольцевой структуры, имеет достаточно высокую степень полимеризации кремнекислоты. Возможно, первичные структурные цепочки, входящие затем в структуру этих минералов, формируются еще в исходных минералообразующих средах именно по причине полимеризованности компонентов этих сред. Поэтому на разломе кольцевых силикатных кристаллов отмечается присутствие значительных количеств силикатного вещества в форме пленок золя и геля. Простые тригональные силикаты кварц и фенакит растут преимущественно из неполимеризованных растворов кремниевой кислоты.

Выводы

С помощью атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии природных силикатных кри-

сталлов обнаружены неудаляемые пленки вещества, вытекшего естественным образом из ростовых включений кольцевых силикатных кристаллов, оставшиеся на поверхности включений и разломов. Электронно-лучевая литография позволила надежно установить явление вспенивания обнаруженных пленок с возможностью контролируемой модификации поверхности и образованием субмикронных фигур, достаточно устойчивых в нормальных условиях. Представляющие собой пеностекло, они доказывают, что порообразователем для них послужила вода, изначально заключенная в порах геля. Коллоидное строение пленок послужило также причиной образования прижогов на полированных поверхностях кольцевых силикатов, обнаруженных с помощью атомно-силовой микроскопии.

Наноморфологические различия в строении ростовых аксессуаров, обнаруженных при АСМ-сканировании внутренних стенок включений кристаллов кварца, аметиста и фенакита с одной стороны и аквамарины с другой стороны, также доказывают, что раствор, захваченный в процессе роста силикатными кристаллами кольцевой структуры, имеет достаточно высокую степень полимеризации кремнекислоты.

Авторы выражают огромную благодарность инженеру Виктору Александровичу Радаеву за организацию исследований на АСМ, к. г.-м. н. Оксане Владимировне Удуратиной и к. г.-м. н. Анатолию Германовичу Николаеву (Казанский федеральный университет) за предоставленные образцы. Работа проведена на базе ЦКП «Геонаука» (Сыктывкар) при частичной финансовой поддержке РФФИ № 19-05-00460.

Литература

1. Буканов В. В. Онтогенез аметиста и особенности его генезиса на примере месторождения Хасаварка (Приполярный Урал) // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений ювелирных, поделочных и декоративно-облицовочных камней. М., 1975. С. 50—52.
2. Котельникова З. А., Котельников А. Р. Синтетические NaF-содержащие флюидные включения // Геохимия. 2002. № 6. С. 657—663.

Рис. 8. АСМ-изображения внутренних стенок трёх разных включений в аквамарине. Стрелками обозначены границы между внутренней стенкой включения и полированной поверхностью (а) или поверхностью разлома (с). На изображении b такая граница находится за областью сканирования

Fig. 8. AFM-images of the inner walls of three different inclusions in aquamarine. Arrows indicate the boundary between the inner wall of the inclusion and the polished surface (a) or the fault surface (c). The same boundary on the image b is beyond the scan area

3. Котельникова З. А., Котельников А. Р. NaF-содержащие флюидные включения в кварце, синтезированные при 450–500 °С и $P = 200–2000$ бар // Геохимия. 2004. № 8. С. 908–912.

4. Кузнецов С. К., Лютое В. П., Котова Е. Н., Шанина С. Н. Приполярноуральская кварцевожильно-хрустальная провинция и перспективы поисков месторождений особо чистого кварца // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 36–43.

5. Лотов В. А., Кутугин В. А., Ревенко В. В. Управление процессами поризации термопеносиликатных изделий на основе жидкого стекла // Стекло и керамика. 2009. № 11. С. 19–22. https://portal.tpu.ru/SHARED/k/KUTUGIN/Trydi/Tab1/GC_2009.pdf.

6. Перетяжко И. С., Смирнов С. З., Котельников А. Р., Котельникова З. А. Экспериментальное изучение системы $H_3BO_3-NaF-SiO_2-H_2O$ при 350–800 °С и 1–2 кбар методом синтетических флюидных включений // Геология и геофизика. 2011. № 51 (4). С. 450–472.

7. Пискунова Н. Н., Радаев В. А., Крючкова Л. С., Сокирина Н. В. Атомно-силовая микроскопия в решении задач реконструкции природных кристаллогенетических процессов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. № 17. С. 442–447. DOI: 10.31241/FNS.2020.17.085.

8. Попов М. П., Николаев А. Г. Особенности фенакитовой минерализации с Уральских изумрудных копей // Вестник Уральского отделения РМО. Екатеринбург, 2016. № 13. С. 105–112.

9. Портнов В. Н., Чупрунов Е. В. Кинетика и морфология дислокационного роста граней кристаллов из раствора: Учебное пособие. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2010. 131 с.

10. Прокофьев В. Ю., Мельников Ф. П., Селектор С. Л., Трубкин Н. В., Андрусенко Н. И. Флюидные включения с коллоидными растворами в халцедоне // Материалы XIII Всероссийской конференции по термобарогеохимии совместно с IV симпозиумом APFIS. Москва, 2008. С. 225–228. <http://www.minsoc.ru/FilesBase/2008-1-115-0.pdf>.

11. Смирнов С. З., Томас В. Г., Каменецкий В. С., Козьменко О. А. Водно-силикатные жидкости в системе «редкометалльный гранит — $Na_2O-SiO_2-H_2O$ » как концентраторы рудных компонентов при высоких давлениях и температуре // Петрология. 2017. Т. 25. № 6. С. 646–658. DOI: 10.7868/S086959031706005X.

12. Чернов А. А. Элементарные процессы роста кристаллов из растворов // УФН, 1987. Т. 153. С. 678–681.

13. Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. М.: Паладин; Принта, 2008. С. 11–22.

<http://www.chem.msu.su/rus/books/chukin-2008/chukin-2008.pdf>.

14. Юргенсон Г. А. Ювелирные и поделочные камни Забайкалья. Новосибирск: Наука, 2001. 390 с. ISBN 5-02-031581-8.

15. Юргенсон Г. А., Прокофьев В. Ю., Кононов О. В. Физико-химические условия формирования камнесамоцветной и редкометалльной минерализации месторождения Шерловая гора (Юго-Восточное Забайкалье) // XVIII Всероссийская конф. по термобарогеохимии. М.: Изд-во Первого МГМУ им. Сеченова. 2018. С. 156—158.

16. Balitsky V. S., Kurashige M., Balitskaya L. V., Iwasaki W. Study of quartz solubility and «heavy» phase formation under industrial synthetic quartz growth conditions. Joint ISHR&ICSTR. Kochi, Japan. Kochi: Kochi University, 2000, pp. 318—321.

17. Kotelnikova Z. A. and Kotelnikov A. R. NaF-Bearing Fluid Inclusions in Quartz Synthesized at 450—500 °C and P = 500—2000 bar. *Geochem. Int.*, 2004, V. 42, No. 8, pp. 794. <https://www.sibran.ru/upload/iblock/224/22431b5493a5d71fc525247de5dc8d0e.pdf>.

18. Kotelnikova Z. A., Kotelnikov A. R. Synthetic NaF-Bearing Fluid Inclusions. *Geochem. Int.*, 2002, V. 40, No. 6, p. 594.

19. Łodziński M., Sitarz M., Stec K., Kozanecki M., Fojud Z. Jurga S. Raman single-crystal spectra. «ICP, IR, Raman, NMR investigations of beryls from pegmatites...». *J. Molecul. Struct.*, 2005, 744—747, pp. 1005—1015. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.12.042.

20. Melcher, J., Carrasco, C., Xu, X., Carrascosa, J. L., Gomez-Herrero, J., Jose de Pablo, P., & Raman, A. Origins of phase contrast in the atomic force microscope in liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, V. 106, No. 33, pp. 13655—13660. DOI:10.1073/pnas.0902240106.

21. Naffouti M., Backofen R., Salvalaglio M., Bottein T., Lodari M., Voigt A., David T., Benkouider A., Fraj I., Favre L., Ronda A., Berbezier I., Grosso D., Abbarchi M., Bollani M. Complex dewetting scenarios of ultrathin silicon films for large-scale nanoarchitectures. *Sci. Adv.*, 2017, V. 3, pp. 1472—1482. DOI: 10.1126/sciadv.aao1472.

22. Piskunova, N. N. Sokerina N. V. and Kruchkova L. Y. Combining In Situ and Ex Situ Atomic-Force Microscopy Studies to Reconstruct Natural Crystallogenic Processes. *Atomic Force Microscopy Principles, Developments and Applications* (Eds.: Moss B., Stone C.). New York: Nova Science Publishers, 2018, pp. 47—66. ISBN: 978-1-53613-496-4. https://www.researchgate.net/publication/324647622_The_Role_of_Defects_in_Crystal_Dissolution_Processes_AFM_Data

23. Prokofiev V., Banks D., Lobanov K., Selektor S., Milichko V., Borovikov A., Akinfiev N., Lüders V., Chicherov, M. Exceptional Concentrations of Gold Nanoparticles in 1,7 Ga Fluid Inclusions From the Kola Superdeep Borehole, Northwest Russia. *Scientific Reports*, 2020, V. 10, p. 1108. DOI: 10.1038/s41598-020-58020-8.

24. Prokofiev V. Yu., Kamenetsky V. S., Selektor S. L., Rodemann T., Kovalenker V. A., and Vatsadze S. Z. First direct evidence for natural occurrence of colloidal silica in chalcedony-hosted vacuoles and implications for ore-forming processes. *Geology*, 2017, V. 45, No. 1, pp. 71—74. DOI: 10.1130/G38517.1.

25. Smirnov, S. Z., Thomas, V. G., Kamenetsky, V. S., Kozmenko, O. A. Hydrosilicate liquids in the system «rare-metal granite — Na₂O—SiO₂—H₂O» as accumulators of ore components at high pressure and temperature. *Petrol.*, 2017, V. 25, No. 6, pp. 625—635. DOI: 10.1134/s0869591117060054.

26. Visovsky N. J., Ukrainczyk L., Dawes S. B. Fabrication of micrometer and nanometer scale structures in silica

sol-gel films using electron beam writing methods. *J. Vac. Sci. & Tech. B.*, 2002, V. 20, pp. 932—935. DOI: 10.1116/1.1476095.

27. Yurgenson G., Prokofiev V., Afanasieva A., Kononov O. Fluid inclusion in beryl of Sherlovaya Gora deposit (Eastern Transbaykalia, Russian Federation). *Acta Mineralog.-Petrograph*, 2019, V. 10, pp. 126. http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2011/2011_4_879_883.pdf.

References

1. Bukanoa V. V. *Ontoheniya ametista b osobennosti ego henezisa na primere mestorozhdeniya Hasavarka (Pripilyarnui Ural)* (Ontogeny of amethyst and features of its genesis on the example of the Khasavarka deposit (Subpolar Urals)). In: *Geolohiya, metody poiskov, razvedki I otcenki mestorozhdeni yuvelirnykh, podelochnykh I dekorativno-oblitcovochnykh kamnei* (Geology, methods of prospecting, exploration and evaluation of deposits of jewelry, ornamental and decorative-facing stones). Moscow, 1975, pp. 50—52.

2. Kotelnikova Z. A., Kotelnikov A. R. *Sinteticheskie NaF-soderzhashie fluidnye vklucheniya* (Synthetic NaF-containing fluid inclusions). *Geochemistry*, 2002, No. 6, pp. 657—663.

3. Kotelnikova Z. A., Kotelnikov A. R. *NaF-soderzhashie fluidnye vklucheniya v kvartze, sintezirovannye pri 450—500 °C i P = 200—2000 bar* (NaF-containing fluid inclusions in quartz synthesized at 450—500 °C and P = 200—2000 bar). *Geochemistry*, 2004, No. 8, pp. 908—912.

4. Kuznetsov S. K., Lutoev V. P., Kotova E. N., Shanina S. N. *Pripolyarno-uralyskaya kvartsevozhilyno — khrustalennosnaya provintsiya I perspektivy poiskov mestorozhdeniy osobo chistogo kvarts* (Subpolar-Ural quartz-vein-crystal-bearing province and prospects of prospecting for high-purity quartz deposits). *Razvedka I okhrana nedr*, 2007, No. 10, pp. 36—43.

5. Lotov V. A., Kutugin V. A., Revenko V. V. *Upravlenie protsessami porizatsii termopenosilikatnykh izdeliy na osnove zhidkogo stekla* (Management of processes of porization of thermo-foam-silicate articles based on liquid glass). *Glass and Ceramics*, 2009, No. 11, pp. 19—22. https://portal.tpu.ru/SHARED/k/KUTUGIN/Trydi/Tab1/GC_2009.pdf

6. Piskunova N. N., Radaev V. A., Kryuchkova L. S., Sokerina N. V. *Atomno-silovaya mikroskopiya v reshenii zadach rekonstruktsii prirodnnykh kristallogeneticheskikh protsessov* (Atomic force microscopy in solving problems of reconstruction of natural crystallogenic processes). *Proceedings of Fersman scientific session of GI KSC RAS*, 2020, No. 17, pp. 442—447. DOI: 10.31241/FNS.2020.17.085.

7. Peretyazhko I. S., Smirnov S. Z., Kotelnikov A. R., Kotelnikova Z. A. *Eksperimentalnoe izuchenie sistemy H₃BO₃—NaF—SiO₂—H₂O pri 350—800 °C i 1—2 kbar metodom sinteticheskikh fluidnykh vklucheniya* (Experimental study of H₃BO₃—NaF—SiO₂—H₂O system at 350—800 °C and 1—2 kbar by synthetic fluid inclusions). *Geology and Geophysics*, 2011, V. 51, No. 4, pp. 450—472.

8. Popov M. P., Nikolaev A. H. *Osobennosti phenakitovoi mineralizatsii s Uralyskikh izumrudnykh kopey* (Features of phenakite mineralization from the Ural emerald mines). *Vestnik of Ural Branch RMS*. Yekaterinburg, 2016, No. 13, pp. 105—112.

9. Portnov V. N., Chuprunov E. B. *Kinetika I morfologiya dislokatsionnogo rosta hraney kristallov iz rastvora* (Kinetics and morphology of dislocation growth of crystal faces from solution: a textbook). *Uchebnoe posobie*. Nizhnyi Novhorod. University Press, 2010, 131 p.

10. Prokofiev V. Yu., Melnikov F. P., Selektor S. L., Trubkin N. V., Andrusenko N. I. *Fluidnyye vkhlyucheniya v haltsedone* (Fluid inclusions with colloidal solutions in chalcedony). Proceedings of XIII All-Russia Conference on Thermobarogeochemistry together with IV Symposium APIFIS, 2008, Moscow, pp. 225–228. <http://www.minsoc.ru/FilesBase/2008-1-115-0.pdf>.
11. Smirnov C. Z., Thomas V. G., Kamenetsky V. S., Kozmenko O. A. *Vodno-silikatnyye zhidkosti v sisteme «redkometallnyy granit — Na₂O–SiO₂–H₂O» kak kontsentratory rudnykh komponentov pri vysokikh davlenii i temperature* (Water-silicate fluids in the system «Rare-metal granite — Na₂O–SiO₂–H₂O» as concentrators of ore components at high pressure and temperature). *Petrology*, 2017, V. 25, No. 6, pp. 646–658. DOI: 10.7868/S086959031706005X.
12. Chernov A. A. *Elementarnyye protsessy rosta kristallov iz rastvorov* (Elementary processes of crystal growth from solutions). *UFN*, 1987, V. 153, pp. 678–681.
13. Chukin G. D. *Khimiya poverkhnosti i stroyeniye dispersnogo kremnezyoma* (Surface chemistry and structure of dispersed silica). Moscow: Paladin, Printe Ltd, 2008, pp. 11–22. <http://www.chem.msu.su/rus/books/chukin-2008/chukin-2008.pdf>.
14. Yurgenson G. A. *Yuvelirnyye i podelochnyye kamni Zabaiyaliya* (Jewellery and ornamental stones of Transbaikalia). Novosibirsk: Nauka, 2001, 390 pp. ISBN 5-02-031581-8.
15. Yurgenson G. A., Prokofiev V. Yu., Kononov O. V. *Fiziko-khimicheskiye usloviya formirovaniya kamnesamotsvetnoy i redkometallnoy mineralizatsii mestorozhdeniya Sherlovaya Gora (Yugo-Vostochnoye Zabaikalye)* (Physical and chemical conditions of formation of gemstone and rare-metal mineralization of Sherlovaya Gora deposit (South-Eastern Transbaikalia)). 18th All-Russian Conference on thermobarogeochemistry, Moscow: Publishing house of the First Sechenov Moscow State Medical University, 2018, pp. 156–158.
16. Balitsky V. S., Kurashige M., Balitskaya L. V., Iwasaki W. Study of quartz solubility and «heavy» phase formation under industrial synthetic quartz growth conditions. Joint ISHR&ICSTR. Kochi, Japan. Kochi: Kochi University, 2000, pp. 318–321.
17. Kotelnikova Z. A. and Kotelnikov A. R. NaF-Bearing Fluid Inclusions in Quartz Synthesized at 450–500 °C and P = 500–2000 bar. *Geochem. Int.*, 2004, V. 42, No. 8, pp. 794. <https://www.sibran.ru/upload/iblock/224/22431b5493a5d71fc525247de5dc8d0e.pdf>.
18. Kotelnikova Z. A., Kotelnikov A. R. Synthetic NaF-Bearing Fluid Inclusions. *Geochem. Int.*, 2002, V. 40, No. 6, p. 594.
19. Łodziński M., Sitarz M., Stec K., Kozanecki M., Fojud Z., Jurga S. Raman single-crystal spectra. «ICP, IR, Raman, NMR investigations of beryls from pegmatites...». *J. Molecul. Struct.*, 2005, 744–747, pp. 1005–1015. DOI: 10.1016/j.mol-struc.2004.12.042.
20. Melcher, J., Carrasco, C., Xu, X., Carrascosa, J. L., Gomez-Herrero, J., Jose de Pablo, P., & Raman, A. Origins of phase contrast in the atomic force microscope in liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, V. 106, No. 33, pp. 13655–13660. DOI:10.1073/pnas.0902240106.
21. Naffouti M., Backofen R., Salvalaglio M., Bottein T., Lodari M., Voigt A., David T., Benkouider A., Fraj I., Favre L., Ronda A., Berbezier I., Grosso D., Abbarchi M., Bollani M. Complex dewetting scenarios of ultrathin silicon films for large-scale nanoarchitectures. *Sci. Adv.*, 2017, V. 3, pp. 1472–1482. DOI: 10.1126/sciadv.aao1472.
22. Piskunova, N. N. Sokerina N. V. and Kruchkova L. Y. Combining In Situ and Ex Situ Atomic-Force Microscopy Studies to Reconstruct Natural Crystallogenic Processes. *Atomic Force Microscopy Principles, Developments and Applications* (Eds.: Moss B., Stone C.). New York: Nova Science Publishers, 2018, pp. 47–66. ISBN: 978-1-53613-496-4. https://www.researchgate.net/publication/324647622_The_Role_of_Defects_in_Crystal_Dissolution_Processes_AFM_Data
23. Prokofiev V., Banks D., Lobanov K., Selektor S., Milichko V., Borovikov A., Akinfiev N., Lüders V., Chichirov, M. Exceptional Concentrations of Gold Nanoparticles in 1,7 Ga Fluid Inclusions From the Kola Superdeep Borehole, Northwest Russia. *Scientific Reports*, 2020, V. 10, p. 1108. DOI: 10.1038/s41598-020-58020-8.
24. Prokofiev V. Yu., Kamenetsky V. S., Selektor S. L., Rodemann T., Kovalenker V. A., and Vatsadze S. Z. First direct evidence for natural occurrence of colloidal silica in chalcedony-hosted vacuoles and implications for ore-forming processes. *Geology*, 2017, V. 45, No. 1, pp. 71–74. DOI: 10.1130/G38517.1.
25. Smirnov, S. Z., Thomas, V. G., Kamenetsky, V. S., Kozmenko, O. A. Hydrosilicate liquids in the system «rare-metal granite — Na₂O–SiO₂–H₂O» as accumulators of ore components at high pressure and temperature. *Petrol.*, 2017, V. 25, No. 6, pp. 625–635. DOI: 10.1134/s0869591117060054.
26. Visovsky N. J., Ukrainczyk L., Dawes S. B. Fabrication of micrometer and nanometer scale structures in silica sol-gel films using electron beam writing methods. *J. Vac. Sci. & Tech. B.*, 2002, V. 20, pp. 932–935. DOI: 10.1116/1.1476095.
27. Yurgenson G., Prokofiev V., Afanasieva A., Kononov O. Fluid inclusion in beryl of Sherlovaya Gora deposit (Eastern Transbaykalia, Russian Federation). *Acta Mineralog.-Petrograph*, 2019, V. 10, pp. 126. http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2011/2011_4_879_883.pdf.

Received / Поступила в редакцию 27.07.2021