- менение метода инфракрасной спектроскопии к изучению кварцев золоторудных месторождений. Тр. ЦНИГРИ, 1974, вып. 112.
- 6. Новгородова М.И., Власова Е.В., Бершов Л.В. и др. Золото-карбонатно-кремнеземные минеральные смеси. Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 7.
- 7. Рудные формации и основные черты металлогении золота Узбекистана. Ташкент: фан, 1969.
- 8. Сулейманов М.О., Белоплотова О.В. Минеральные комплексы рудного поля и некоторые особенности их размещения. Сб.: Геология, минералогия и геохимия рудных районов Узбекистана. Ташкент: Фан, 1969.
- 9. Сулейманов М.О., Белоплотова О.В. К систематизации золоторудных проявлений. Зап. Узбек. отд. ВМО, 1970, вып. 23.
- 10. Николаева Э.П., Бадалова Р.П., Рашидо-

- ва Г.Ш., Ципкина П.Е. Изучение термолюминесценции, декрепитации и плотности кварца. Зап. Узбек. отд. ВМО, 1975, вып. 28.
- Рашидова Г.Ш. Некоторые результаты изучения кварца золоторудного месторождения методом ИК-спектроскопии. Зап. Узбек. отд. ВМО, 1973, вып. 26.
- 12. Рашидова Г.Ш. О роли коллоидов в образовании кварцевых жил. — Зап. Узбек. отд. ВМО, 1974, вып. 27.
- Билибина Т.В., Богланов Ю.В. О перспективах золотоносности в районе Мугоджар. Геология рудных месторождений, 1959, № 5.
- Griffiths D.M., Rochester C.H. YR-investigations water absorbtion on the surface of TiO₂.

 J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1977, v. 1, N 10.
- 15. Saksena B.D. Interpretation of the infrared spectrum of α-quarts in the 3μ region on the basis of lokalized modes due to substitutional impurities. J. Phis. chem. Solids, 1963, v. 26, p. 247-255.

УДК 535.34

и.и. ПЛЮСНИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ КВАРЦА И ХАЛЦЕДОНА МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ, ДИФРАКТОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Для исследования совершенства кристаллов очень широко применяют такие дифракционные методы как рентгенография, электронография и нейтронография. Наибольшее распространение имеет рентгеновская топография, дающая непосредственное изображение отдельных дефектов кристалла, и метод, основанный на измерении угловой ширины рентгеновских дифракционных максимумов. Показателем совершенства в этом случае является угловая ширина дифракционного максимума. Более совершенным считается кристалл, у которого угловая ширина дифракционного максимума близка к теоретическому значению, вычисленному для данного отражения в идеальном кристалле. Теоретическое значение зависит от данного вещества и от индекса межплоскостных отражений, наиболее распространенным для совершенного кристалла является значение порядка нескольких угловых секунд.

В работе Юм-Розери и Рейнора [1] показано, что при медленном вращении кристалпа в параплельном пучке рентгеновских лучей для многих веществ каждое отражение
наблюдается не в узком интервале углов, согласно закону Брэгга, а в интервале углов,
оцениваемом от нескольких минут до нескольких градусов. Последнее является следствием того, что узкий пучок претерпевает отражение в некоторой области положений
кристалла. Это означает, что реальный кристалл состоит из многочисленных блоков,
слегка различающихся по ориентировке. Существование блочности или мозаичности
кристаллов было впервые показано в работах Дарвина, Брэгга, Джеймса и др. [2, 3, 4].

В результате дальнейших рентгеновских исследований было признано, что реальные кристаллы состоят из большого числа блоков. Таким образом, существование в монокристалле и зернах поликристаллов участков со слабо отличающейся ориентировкой, стало экспериментально установленным фактом. Однако многие авторы называют это явление мозаичной структурой без его научного объяснения. Как известно, многие свойства минералов, их генезис, морфология, структурные особенности и границы существования фаз могут быть приняты, если рассматривать их с позиций структур-

ного совершенства. В настоящее время достигнуты определенные успехи в исследовании степени порядка-беспорядка кристаллических веществ, главным образом, с помощью дифракционных методов, что обусловливает более глубокую разработку отдельных аспектов структурной неупорядоченности. Так, наиболее заострено внимание, например, на О/Д, связанном со статистическим распределением атомов по позициям кристаллической решетки. В настоящей работе рассматривается возможность привлечения как дифракционного метода — рентгеновской дифрактометрии, так и недифракционного — ИК-спектроскопии, к исследованию проблемы кристалличности кварца и халцедона. Кристалличность кварца впервые была изучена методом рентгеновской дифрактометрии в 1976 г. [5].

Природные разновидности кремнезема обычно подразделяют на две большие группы: 1) крупнокристаллические и 2) мелкокристаллические до скрытокристаллических.

Крупные кристаллы кварца, его бесцветные и окрашенные разности встречаются в разнообразных условиях — в гидротермальных жилах, образовавшихся при относительно низких температурах, в жилах альпийского типа, в пустотах пегматитов и гранитов и т.д.

Нами были исследованы образцы природного и синтетического кварца для оценки кристалличности методом ИК-спектроскопии и рентгеновский дифрактометрии. В результате этих исследований, сочетаемых с данными электронных микрофотографий можно сделать заключение, что степень кристалличности кварца варьирует в некоторых пределах.

Инфракрасные спектры образцов кварца записывались на инфракрасном спектрофотометре ИR-10 в диапазоне 1700—400 и 3800—3000 см⁻¹. Препараты были подготовлены по стандартной методике тонкодисперсных пленок, приготовленных в равных условиях и близких по плотности. Исследованная серия образцов обнаруживает спектральную картину α-кварца: интенсивную полосу поглощения в области 1167—1080 см⁻¹, средней интенсивности дублет 803—780 см⁻¹, слабую полосу 695 см⁻¹ и две весьма интенсивные полосы около 525 и 465 см⁻¹ (рис. 1).

Сопоставление спектров образцов показало, что спектральная картина меняется таким образом, что полосы в ряде случаев становятся несколько более диффузными: полоса 1167—1080 см⁻¹ слегка уширяется за счет правого плеча около 1000—950 см⁻¹; интенсивность дублета 803—780 см⁻¹ слегка уменьшается, в особенности для пика 780 см⁻¹; интенсивность полос 525 и 465 см⁻¹ также может уменьшаться.

Согласно сравнительному ИК-спектроскопическому анализу кварц представляет собой совокупность — ряд, представители которого обладают составом и кристаллической структурой α-кварца и отличаются степенью кристалличности. Наиболее высокой степенью кристалличности обладает кварц хорошо ограненный, с визуально высокой прозрачностью, обычно горный хрусталь. Развитие хорошо выраженных плоских граней рассматривается как один из характерных признаков высокой кристалличности [1]. Критерий кристалличности кварца может быть предложен по аналогии с халцедонами.

Для кварца, также как это отмечалось для халцедонов, наиболее зависят от степени кристалличности полосы в области $800-780~{\rm cm}^{-1}$, относимые к ${\rm Si-O-Si-}$ колебаниям и отвечающие мостиковым связям. Степень кристалличности, условно выраженная с помощью $K_{\rm uk}$ — индекса кристалличности, определяется из выражения: $K_{\rm uk}=Q\cdot a/b$, где Q- коэффициент, подобранный так, что $K_{\rm uk}$ для наиболее совершенного кварца равен 10, "a" и "b" определяются для полосы $780~{\rm cm}^{-1}$ или $525~{\rm cm}^{-1}$ [6]. Степень кристалличности для образцов кварца, согласно этим подсчетам, заключена в области 10-8 (максимальную величину $K_{\rm uk}=10$ имеет бразильский кварц).

Халцедоны по принятой нами шкале ИК-кристалличности занимают широкую область от 8 до 1 и меньше.

Следует отметить также, что спектры крупнокристаллического кварца обнаруживают при разупорядочении слабые полосы в области валентных и деформационных ОН-колебаний (3660, 3630, 3440 и 960—930 см⁻¹) весьма стабильные по положению 98

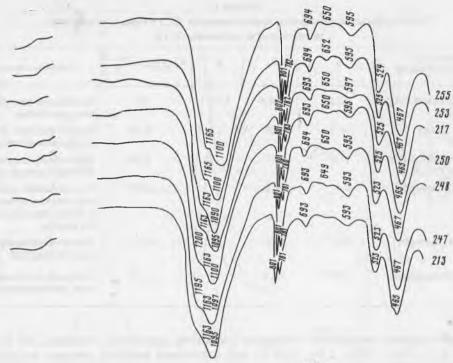


Рис. 1. ИК-спектры образцов кварца различной кристалличности ($K_{\rm HK}$ — кристалличность увеличивается снизу вверх)

в спектре. Это можно считать основанием для утверждения, что ОН-группы занимают некоторое определенное положение в кристаллической постройке.

Исследование халцедонов показало, что они составляют ряд образований, ограниченный, с одной стороны, упорядоченным или почти упорядоченным α-кварцем, а с другой — кремнеземом со значительным разупорядочением α-кварцевой структуры, которое проявляется в трансляционном разупорядочении, нарушении трехмерной связи SiO₄-тетраздров, наличии дислокаций, в образовании кластеров и начинающемся разделении на фазы. В соответствии с принятым в настоящее время определением модификации халцедон можно отнести к разновидности — модифицированному кварцу. Инфракрасные спектры халцедонов обнаруживают те же основные черты, что и спектры кварца, но большую диффузионность полос, относительное уменьшение интенсивности пика 780 и 525 см⁻¹, усиление полосы тридимита около 560 см⁻¹ и т.д. [6]. Для иллюстрации изменчивости состояния упорядоченности, и в соответствии с этим кристалличности кварца и его разновидностей, в связи с различием в чувствительности к этому явлению применяемых методов исследования, целесообразно сравнить данные различных методов.

Полученные нами дифрактограммы кварца, зарегистрированы на дифрактометре УРС-50 ИМ (при условиях съемки: Си, K_{α} -излучение с Ni-фильтром, при скорости 1 град/мин.),

Как известно, для дифрактограмм халцедонов характерны те же рефлексы, что и для α-кварца. Различие кварц-халцедон характеризуется изменением интенсивности ряда рефлексов халцедона, постепенно уменьшающихся вплоть до такой величины, когда некоторые из них практически уже с трудом могут быть отождествлены (например, рефлекс 111, 103 и др.). Отмеченное ранее различие в относительных интенсивностях рефлексов 111, 102 и 110 [7] может быть использовано для характеристики степени кристалличности халцедонов [6]. Наиболее примечательно наличие в

Таблица 1 Рентгеновские коэффициенты кристалличности $(K_{\rm p})$ кварца и халцедонов, рассчитанные по отражению (212)

№ образца, месторождение	а	ь	F	$K_{\rm p} (212) = \frac{10a F}{8}$	Описание образца
Бразильский кварц, эталон	32,5	100,4	3,09	10	Бесцветные прозрач- ные кристаллы
№ 59, кварц У зССР	21,2	97,8		6,70	Белый, плотный, по- лупрозрачный кварц
Марджанбулак, № 1, кварц УзССР	11,2	80,7		4,28	Бело-серый, плотный, полупрозрачный кварц
№ 232, халцедон, МНР	9,4	73,2		3,97	Серо-розовый, плот- ный, полупрозрачный, в центре жеодыкристал лы кварца
№ 234, халцедон, МНР	3,0	49,1		1,90	Красно-коричневый, " просвечивающий
№ 233, халцедон, МНР	2,2	60,8		1,12	Светлый, опаловид- ный, просвечивающий

дифрактограммах халцедонов отдельных рефлексов тридимита, например 3,80 Å (или реже 4,52; 3,61; 3,09; 2,76; 2,59 Å) при отсутствии наиболее сильных рефлексов, например, 4,075 Å. Последнее, по-видимому, обусловлено присутствием тридимито-подобных участков структуры, но не тридимита. Халцедоны обнаруживают, кроме упомянутых выше, слабые рефлексы в области высоких значений d, например, 9,82; 10,0; 14,25; 14,6 Å, что можно считать проявлением увеличения параметров ячейки, свойственного неупорядоченным кристаллам. Ряд халцедонов заканчивается образцами со значительно измененной дифрактограммой α -кварца, большинство рефлексов которого, кроме главного, 3,34 Å, становятся диффузивными; присутствуют слабые рефлексы тридимита 4,52; 3,80 Å и др. Для некоторых образцов исследованного ряда часть рефлексов α -кварца остается наиболее сильными: 3,34; 4,25; 2,282; 1,815 Å; остальные практически не видны, в то же время видны резкие максимумы α -кристобалита 4,10 и 2,50 Å.

В 1976 г. Мюрата и Норман [5] предложили способ оценки коэффициентов кристалличности для кварца по данным дифрактометрического анализа. Для этой цели они рассматривали квинтет рефлексов кварца, расположенный на дифрактограмме в области $2\theta = 66^{\circ} - 69^{\circ}$. Наиболее интенсивными являются отражения (203) и (212).

Была замечена закономерность такого рода, что с уменьшением рентгеновского коэффициента кристалличности кварца квинтет $2\theta = 66^{\circ} - 69^{\circ}$ становится более "размазанным", некоторые отражения исчезают. Нами зарегистрированы дифрактограммы образцов кварца и халцедона со скоростью $1/4^{\circ}$ мин. За эталон был принят бразильский кварц, известный своей высокой кристалличностью. Были рассчитаны коэффициенты кристалличности по отражению (212) по методу Мюрата и Нормана и составлена шкала коэффициентов (рис. 2, табл. 1).

Контрольные образцы снимались в интервале 2θ , равном $66^{\circ}-69^{\circ}$ и $34^{\circ}-44^{\circ}$. В интервале $66^{\circ}-69^{\circ}$ фиксируется квинтет рефлексов, главный пик которого обнаруживается у $2\theta=68,14^{\circ}$. Полученные методом Мюрата и Нормана рентгеновские коэффициенты кристалличности обнаружили заметное различие для исследованных образцов. Кроме того, было обнаружено, что этим методом может быть оценена кристалличность некоторых халцедонов.

Коэффициенты кристалличности по Мюрату и Норману рассчитывались по отражению

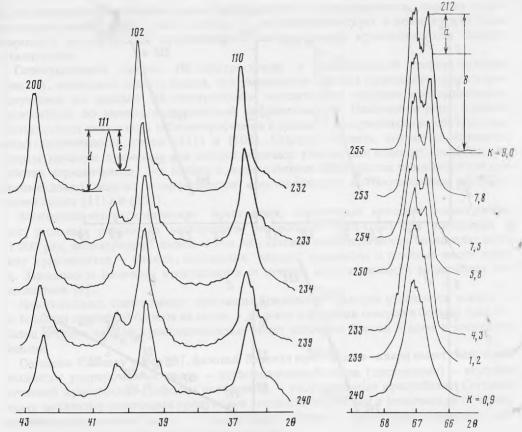


Рис. 2. Дифрактограмма образцов халцедона (степень кристапличности, $K_{\rm p}$, увеличивается снизу вверх)

Рис. 3. Зависимость очертания рефлексов в области $2\theta \approx 67^{\circ}$ от степени кристалличности образцов кварца и халцедона

(212) $(2\theta = 67,74^{\circ})$ и имеют десятибальную оценку для кварца. При переходе к кварцу с пониженной кристалличностью и к халцедонам квинтет постепенно вырождается в единичный, пониженной интенсивности пик (рис. 2).

Оценка кристалличности кварца представляет интерес в отношении возможности оценить кристалличность более широкого ряда образцов кремнезема. Другими словами, хотелось бы распространить эти исследования на скрытокристаллические разновидности кремнезема, в частности, на представителей модифицированного кварца — халцедон. В связи с тем, что метод Мюрата и Нормана практически применим только к халцедонам с высокой кристалличностью следует рассмотреть возможность использования других рефлексов дифрактограммы. Были замечены определенные изменения в области $2\theta = 34^{\circ} - 44^{\circ}$ с уменьшением кристалличности: закономерное уменьшение соотношений интенсивности отражений (111) и (102), а также отражений (110) и (102), уменьшение интенсивности отражения (111).

Количественные расчеты, производимые по этим отражениям, аналогично Мюрата и Норману, приводят к заключению, что коэффициенты кристалличности можно определить и для скрытокристаллических халцедонов.

Коэффициенты кристалличности были рассчитаны по интенсивности отражения (111) и по соотношениям интенсивности отражений (111)/(102) и (110)/(102).

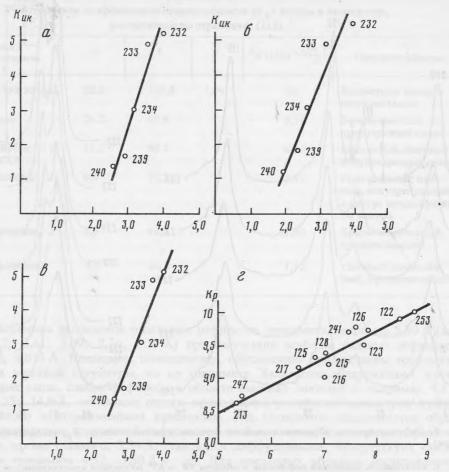


Рис. 4. Графики зависимости коэффициентов кристалличности $K_{\rm uK}$ и $K_{\rm p}$ $a-K_{\rm uK}$ и $K_{\rm p}$ "; $\sigma-K_{\rm uK}$ и $K_{\rm p}$ "($I_{(111)}/I_{(102)}$) $a-K_{\rm uK}$ и $K_{\rm p}$ "; $a-K_{\rm uK}$ и $K_{\rm p}$ (212)

Таблица 2 Рентгеновские коэффициенты кристалличности ($K_{\rm p}^{\prime}$, $K_{\rm p}^{\prime\prime\prime}$ и $K_{\rm p}^{\prime\prime\prime\prime}$) кварца и халцедона, рассчитанные по отражению (111), (102) и (110) (D^{\prime} , $D^{\prime\prime}$, и $D^{\prime\prime\prime\prime}$ — коэффициенты, аналогичные коэффициенту F, табл. 1 [5]

№ образца, месторождение	c	d	D'	$K'_{p(111)} = \frac{10cD^{4}}{d}$	<i>I</i> (111)
Бразильский кварц, эталон	36,2	44,6	1,23	10	44,6
№ 59, кварц, УзССР	41,2	51,4		9,86	51,4
Марджанбулак, № 1, кварц УзССР	20,8	29,0		8,83	20,0
№ 232, халцедон, МНР	25,6	36,6		8,67	36,6
№234, халцедон, МНР	12,2	19,0		7,90	19,0
№ 233, халщедон, МНР	17,85	29,4		7,47	29,4

В результате были получены ряды коэффициентов кристалличности, хорошо коррелирующие между собой (рис. 3, табл. 2), что свидетельствует о возможности более широкого использования предлагаемого метода оценки кристалличности кварцев и халшелонов.

Сопоставленные данных ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии (рис. 4), позволило сделать вывод, что уменьшение индекса кристалличности кварца, полученное по данным ИК-спектроскопии соответствует падению кристалличности, полученному по методу рентгеновской дифрактометрии. Наиболее хорошо взаимно соответствуют результаты ИК-спектроскопии с данными, полученными путем сопоставления интенсивности пиков (111) и (102). Следует отметить, что метод Нормана и Мюрата наиболее применим для оценки образцов кварца, для которого он и был разработан первоначально. Для оценки кристалличности большинства халцедонов следует рекомендовать подсчет коэффициентов кристалличности по соотношению интенсивностей пиков (111) и (102).

Электронно-микроскопические фотографии, полученные методом одноступенчатых угольных реплик на электронном макроскопе ЭВМ-100Л при увеличении в 11 000 раз, подтверждают вывод о том, что степень кристалличности определяет величину кристаллитов — блоков, слагающих "макро" кристаллы и сливные массы кварца. Зависимость величины кристаллитов от степени кристалличности установлена для халцедонов [6].

Действительно, совершенные кристаллы бразильского кварца отличаются значительно большей величиной блоков на сколе — до сотен и десятков микрон и больше (рис. 5). Кварц с более низкой кристалличностью имеет величину блоков 5 мкм и несколько больше.

Согласно Келмеру и Поу [8], фазовый переход кристобалит—кварц имеет следующий механизм: упорядоченный кварц — неупорядоченный кварц (дислокации) — неупорядоченный кристобалит (дефекты наложения) — упорядоченный кристобалит. Согласно этому механизму конечными продуктами законченной реакции в зависимости от термодинамический условий будут — упорядоченный кварц (с наименьшим значением свободной энергии) или упорядоченный кристобалит.

Упорядоченность-неупорядоченность как состояние, зависящее от времени, так и промежуточные "замороженные" состояния, должны сопровождать процессы фазовых превращений в системе низкотемпературного кремнезема.

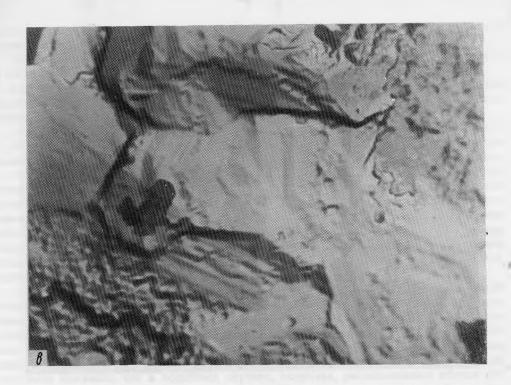
Таким образом, из основных типов разупорядочения для простой двухкомпонентной системы:

I ₍₁₀₂₎	D''	$K_{p}^{\prime\prime}$	I ₍₁₁₀₎	I ₍₁₀₂₎	D'''	$K_{\rm p}$
71,8	1,61	10	80,85	71,8	0,89	10
92,8		8,92	102,0	92,8		9,97
56,0		8,34	58,4	56,0		9,28
	92,1		6,40	76,2	92,1	7,36
	52,8		5,79	37,4	52,8	6.30
	83,7		5,66	56,8	83,7	6,03





Рис. 5. Электронномикроскопические снимки кварца и халцедона. Увел. 12000 a, δ — кварц, Бразилия, высокой кристалличности ($K_{\rm UK}\approx 10$); s — халцедон, Шклярыг, ПНР ($K_{\rm UK}\approx 6$); e — халцедон, Армянская ССР ($K_{\rm UK}\approx 4$); δ — халцедон, Исландия ($K_{\rm UK}\approx 2$); e — халцедон, Ступино, Московская обл.($K_{\rm UK}\approx 0$,2)



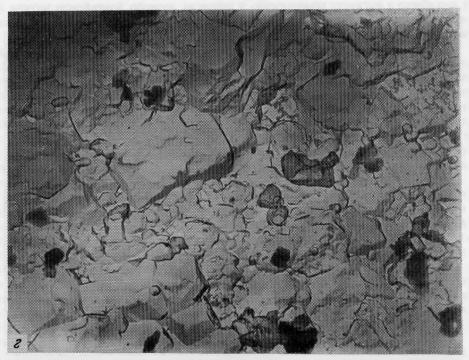


Рис. 5 (продолжение)



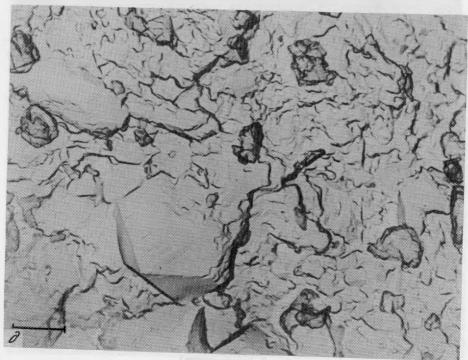


Рис. 5 (окончание)

- а) позиционного разупорядочения, проявляющегося в некотором смещении атомов из равновесного положения кристаллогически эквивалентных позиций;
- б) разупорядочения, вызванного заполнением атомами более одного сорта одного и того же типа эквивалентных кристаллографических позиций;
- в) разупорядочения решеточно-трансляционного, проявляющегося в образовании в решетке индентичных по мотиву областей, взаимосвязанных посредством сдвига—смещения на величину, дробную по отношению к трансляции.

Для группы кремнезема наиболее вероятно актуален третий тип разупорядочения. Для реальных кристаллов обнаруживаются выше перечисленные типы разупорядочения в изолированном виде, совместно, а также в их производных и комбинациях.

Теоретически частичная потеря трансляционной симметрии, неодинаковая для всех элементарных ячеек кристаллического индивидуума, приводит к снижению кристалличности. Реально это осуществляется в наличии в кристалле субиндивидов, которые имеют граничные поверхности и разориентированы друг относительно друга. Размер субиндивидов определяет степень кристалличности и вероятно, обратно. Например, стекло рассматривается обычно в качестве примера некристаллического состояния, не имеющего трансляционной симметрии. Ближний порядок, однако, в стекле сохраняется.

Другим проявлением потери кристалличности и трансляционной симметрии является кластерообразование. В случае метастабильного состояния, когда взаимные переходы фаз имеют некоторый p, t-интервал значений и фазы имеют сходные кристаллические структуры, тогда в соседних блоках кристалла возможно образование различных фаз граничащих друг с другом. Когда две фазы находятся в равновесии, что весьма характерно для системы кремнезема, их свободные энергии равны. На примере сплавов было показано, что в подобных случаях, вещества, расположенные вблизи границы внутри однофазной области, склонны к образованию структур с ошибками упаковки [9]. Образование ошибок упаковки тесно связано с образованием двойников. По граничным поверхностям развиваются явления дислокаций, напряжений, замещений одних атомов другими и т.д.

Таким образом, для кристалла с трансляционным разупорядочением и разделением на относительно упорядоченные блоки, типично явление — сдвига, смещения, при этом размер сдвига, сбора неидентичен по величине трансляции. Следовательно, кристалличность, как качественная оценка состояния вещества, имеет часто две стороны этого явления: трансляционное разупорядочение с уменьшением размеров блоков и, нередко, при равновесности фаз, кластерообразование, сопровождающееся ошибками упаковки, дислокациями и т.д. Довольно распространенным явлением, очевидно, будет замещение части пограничных кислородов на гидроксильные группы и внедрение в каналы структуры и интерстиции молекул воды.

Таким образом, проблему кристалличности кварца и халцедона следует отнести к разупорядочению, обусловленному "расщеплением" — разделением решетки на тесно примыкающие области; эти области — кристаллиты — имеют один и тот же мотив расположения атомов, а их взаимная связь осуществляется посредством сдвига — сброса, — шага, составляющего величину, дробную трансляции, и проходящего по границе области. Однако размеры кристаллитов и их разориентация определяют степень кристалличности кварца и халцедона. Так, на рис. 6 показана схема порядка и беспорядка для 2-х компонентной системы и разориентация зерен при понижении кристалличности. Иллюстрацией к этой схеме могут служить электронно-микроскопические снимки совершенного и менее совершенного кварца и халцедона более упорядоченного и менее упорядоченного (рис. 5).

Критерием высокой кристалличности кварца служит его ряд физических свойств. Таким образом, определение степени кристалличности, как размера областей структурной упорядоченности (кристаллитов) и их количества в единице объема, может быть полностью отнесено к исследованной группе кремнезема.

Таким образом, кристалличность - термин, который следует употреблять в случае,

когда нарушения - неупорядоченность относится уже не к отдельным атомам или ионам, а к их совокупности, т.е. когда имеет место неупорядоченность блоков решетки, ее прерывность, т.е. наличие кристаллитов, - упорядоченных "внутри" участков, связанных посредством сброса, шаг которого равен дробной величине трансляции.

Поэтому, нередко, величина степени дисперсности служит мерилом кристалличности; для дифракционных методов значительное уменьшение величины кристаллитов способствует размыванию контуров дифракционных пиков в результате невозможности усреднения по всему объему кристаллической решетки. Таким образом, в понижении кристалличности, т.е. в нарушении, главным образом, дальнего порядка заключена основная причина снижения чувствительности для дифракционных методов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Юм-Розери В., Рейнор Г.В. Структура металлов и сплавов. - Изд-во Иностр. лит., М., 1959.
- 2. Darvin C.J. Phil. Mag., 1914, 27, 675.
- 3. Darvin C.J. Phil, Mag., 1922, 43, 800. 4. Bragg W.L., Darvin C.J., Yames R.W. Phil. Mag., 1926, 1, 897.
- 5.Murata K.Y., Norman M.B. An Index of cristallinity for Quarz. - Amer. Journ. Sci., 1976, v. 276, N 9, 1120.
- 6. Плюснина И.И. Исследование структурной неупорядоченности хапцедона методом ин-

- фракрасной спектроскопии. ДАН СССР, 1978, T. 240, № 4, 839.
- 7.Яковлева М.Е., Свешникова О.Л., Бут Т.С. О ренттеновской диагностики кварца и халцедона. — Тр. Мин. Музея АН СССР, 1975, вып. 25, с. 234—237.
- 8. Kuellmer F.J., Poe T.J. The quarz-cristobalite transformations. J. Amer. Ceram. Soc., 1964, vol. 47, p. 311.
- 9. Barret C.S. Symposium on Imperfections in Nearly Perfect Crystals. 1952, vol. 97,

УДК 548.736.6

З.П. РАЗМАНОВА, В.А. КОРНЕТОВА, М.Н. ШИПКО, Н.В. БЕЛОВ

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗИСТОГО УВИТА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАСЕЛЕННОСТИ ЕЕ ПОЗИЦИЙ

В обширной группе турмалина с общей формулой: XY_3Z_6 Si₆ O₁₈ (BO₃)₃ (OH)₁₊₃ к настоящему времени четко обозначаются следующие типы: тип шерла, "ferric iron", бюргерита, эльбаита, увита [1]. Среди увитов, т.е. Са-содержащих турмалинов¹, формула которых по Кунитцу [3] $CaMg_3$ (Mg, Al₅) (Si₆O₁₈) (BO₃)₃ (OH)₁₊₃, обращает на себя внимание (помимо магнодравита) группа железосодержащих кальциевых турмалинов, в которых всегда наблюдается дефицит Al в позиции Z, и место Mg в этой же позиции занимает Fe как двухвалентное [4], так и трехвалентное.

Турмалины этой группы обладают специфическими типоморфными особенностями. Они обычно встречаются либо на контактах пегматитов с карбонатными породами (Похабиха, Забайкалье [5]) или в боромагнезиальных скарнах [6]. Для них характерна очень темная окраска и густые цвета плеохроизма [5]. Для турмалинов из магнезиальных скарнов, откуда происходит и исследуемый нами турмалин, характерны короткостолбчатый облик, интенсивно черный цвет, который в тонких сколах меняется на темно-зеленовато-синий. У представителей этой группы турмалинов всегда заметно увеличен параметр c элементарной ячейки [1], и они, будучи сильно кальцийсодержащими, могут обнаруживать дефицит Al в позиции Z до двух формульных единиц. В отличие от турмалина, описанного Фронделем, так называемого ferric iron [7], наш турмалин не только высококальциевый, но в нем дефицит A1 в позиции Zвосполняется еще и двухвалентным и трехвалентным железом.

¹ Недавно описанный, богатый Са пиддикоатит относится к типу эльбаита [2].