

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА, НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ХАЛЦЕДОНА

В настоящее время под названием «халцедон» выделяют плотные скрытокристаллические разновидности кремнезема, обычно (микроскопически) имеющие волокнистую, часто — радиально-волокнистую структуру. Выделения халцедона образуют натечные массы, корочки с почковидной поверхностью, отдельные желваки конкреционного типа, мелкие прожилки, неправильные включения и т. д., обычно в вулканических, иногда в осадочных породах. Часто заметна тонкополосчатая текстура с удлинением волокон, перпендикулярным полосчатости. В натечных массах, корочках, сталактитах волокна халцедона обычно направлены перпендикулярно поверхности натеков и часто имеют сложную агрегатную веерообразную структуру. Гораздо реже халцедоновое вещество образует мелкозернистые структуры с неправильными чешуевидными или имеющими извилистые очертания зернами, образующими плотные массы с весьма нечетко выраженной волокнистостью.

Кристаллоструктурные исследования во всех случаях показывают [1], что он обладает структурой α -кварца, обнаруживая, однако, ряд отличий, вызванных, по-видимому, в основном неупорядоченностью, о чем более подробно будет сказано ниже. В связи с последним, а также и рядом других причин, рассматриваемых в настоящей статье, халцедон отличается от α -кварца несколько иными оптическими и физическими свойствами, характером химической неоднородности, а также морфологией слагающих его кристаллов.

В начальной стадии изучения халцедонов ряд отличий объясняли присутствием в нем фазы аморфного кремнезема [2] или опала [3]. Соответственно халцедон рассматривался как смесь кварца с аморфным кремнеземом или кварца с опалом. Это позволяло объяснить более низкое светопреломление и удельный вес халцедона в сравнении с кварцем. Позднее, при определении легко растворимого кремнезема (предположительно опала) в кремнистых халцедоновых породах установлена примесь его, не превышающая 4,8% [4]. Присутствие кристобалита в прокаленном халцедоне, который мог развиться, согласно мнению автора [5], только по опалу, позволило высказать предположение об опаловой природе халцедона, т. е. о кристаллизации его из коллоидной, гелевой фазы.

Затем утвердилась точка зрения о халцедоне как о каркасе субмикрокристаллического кварца с большим количеством пор [6], что позднее нашло подтверждение при исследовании его методом реплики под электронным микроскопом [7]. Представление о халцедоне как о кварце с порами позволило объяснить коричневый цвет халцедона в проходящем свете эффектом светорассеяния Тиндаля, а также дезинтеграцию его при замораживании.

Более всеобъемлющее объяснение аномальных свойств халцедона, в том числе растворимости и поведения при нагревании, возникло на основе применения теории искажений структуры, возникающих на границах зерен срастающихся кристаллитов [8]. В соответствии с этой теорией волокна халцедона рассматриваются как состоящие из очень мелких кристаллитов α -кварца, оси c которых ориентируются перпендикулярно гра-

ницам волокон, но при этом часто отклоняются от перпендикулярности вследствие нарушения кристаллографической точности срастания кристаллов. Различие в ориентировке зерен кварца на границах примыкающих друг к другу волокон вызывает напряжения, сопровождаемые «аморфизацией» и появлением дефектов в кристаллическом строении, с чем автор связывает изменения всех упомянутых свойств кварца. Высказаны также мнения о халцедоне как об α -кварце с дефектным кристаллическим строением [9] и о том, что степень кристалличности его является функцией размера кристаллов (до 1 мкм), а возможно, зависит от деформации решетки, вызванной механическими напряжениями¹ [10]. Оба суждения основаны на исследованиях методом рентгеновской дифрактографии, показавших, что при одинаковых дифрактограммах обоих минералов интенсивности отдельных рефлексов у них разные.

Искусственное получение халцедона из твердого кремнезема в присутствии гидротермальных растворов при обычных температуре и давлении [11] привело к представлению о халцедоне как о вторичной метастабильной переходной фазе, особые свойства которой, отличающиеся от свойств обычного кварца, появились, вероятно, в результате метасоматической зародышевой кристаллизации и роста в твердом веществе.

Сканированием в сочетании с рентгеноструктурным исследованием обнаружено [12], что халцедон сложен мельчайшими дендритными зернами α -кварца. Волокнистый халцедон представляет собой агрегат разрозненных кремневых частичек размером от сотен ангстрем в диаметре, постепенно переходящих к первичным структурным кристаллитам в несколько микрон в диаметре. Внутренняя организация субмикронных частиц при собирательной кристаллизации и степень уплотнения пустот определяют тип роста кристаллов, удельный вес и светопреломление.

Условия, которые способствуют предпочтительному появлению в природе халцедона, а не кварца, при кристаллизации кремнезема, связывают с природой раствора, главным образом со значением его рН и с механически захваченными примесями [11, 13].

Что касается пористости, то по данным электронной микроскопии [7, 14, 4] в халцедоне, агате и опале развиты микропоры с очертаниями, близкими к сферическим, величиной в диаметре от 0,3 до 0,01 мкм и менее при среднем размере около 0,01 мкм. Количество пор колеблется от 50 до 150 на 1 мкм². Они беспорядочно рассеяны, но чаще собраны в виде фестончатых или цепочечных агрегатов, близко соприкасаются друг с другом и иногда сообщаются. Открытые поры образуют ряд от 0,02 до 0,28 мкм в диаметре [12]. Минимальное содержание пор в халцедоне при их размере 0,01 мкм составит около 2,5%.

Поры в халцедоне, по мнению одних авторов [7], заполнены водой, другие авторы [4] допускают, что многие из них являются газовыми образованиями; по данным [15], поры бывают заполнены только водой, только газом, но чаще одновременно водой и газом.

Приведенный краткий обзор литературных данных, касающихся рассмотрения структур, природы вещества, ряда микроморфологических и других особенностей, характерных для халцедона, показывает, что во многих случаях нет достаточно обоснованных ответов на связь особенностей с рядом физических свойств, отличающих халцедон от зернистых агрегатов обычного α -кварца. Так, в частности, неясна природа волокнистости, постоянно наблюдаемой в халцедоне, неясны причины сложного погасания их в скрещенных николях, механизм и морфология роста волокон халцедона, причина их удлинения по оси a α -кварца и соответственно отрицательный характер удлинения, неясна сама тонкая структура волокнистых образований, причины и характер неупорядоченности в кри-

¹ Последнее мало вероятно по характеру генезиса халцедонов.

сталлической структуре халцедона и т. д. Все сказанное выше побудило авторов данной статьи провести работу по сравнительному изучению халцедонов разного облика и генезиса, имеющих в коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

Как известно, к группе халцедона относят также кварцин и лютецит (с положительным удлинением волокон α -кварца). Наиболее распространен в природе халцедон. Значительно реже встречается кварцин и еще реже — лютецит. Ниже излагаются результаты исследования собственно халцедона, в значительно меньшей степени кварцина, лютецит не рассматривается в связи с тем, что достоверно мономинеральных его масс в нашем распоряжении не было. Кратко результаты исследований сведены в табл. 1¹.

Собственно халцедон обычно бледно окрашен в серые, желтоватые, буроватые, серовато-голубоватые, серовато-беловатые, желтовато-беловатые тона, реже — бесцветный и густо молочно-белый. Полупрозрачен, но встречается также прозрачный, просвечивающий и непрозрачный — матовый. Блеск слабый «восковый». Излом неровный до занозистого. Удельный вес колеблется в пределах от 2,573 до 2,642. Величина удельного веса халцедона ставится в зависимость от количества и состава примесей, пористости и содержания в нем воды [1].

Примеси в исследованных нами халцедонах определены методом полуколичественного спектрального анализа. Они составляют от 0,4 до 1,93%. Связь между их количественным содержанием и величиной удельного веса не устанавливается; не выявляется также связь с составом примесей, так как он очень близок во всех исследованных образцах. Отсутствует прямая зависимость удельного веса при прокаливании. В то же время при сопоставлении удельного веса с соотношениями интенсивностей отражений 102 и 111 на дифрактограммах халцедона (табл. 1) [9], отражающих, по нашему мнению, степень его отличия от кварца (степень «кристалличности» — см. ниже), выявилась достаточно четкая взаимозависимость (рис. 1), которую можно сформулировать следующим образом: чем больше соотношения интенсивностей отражений 102 и 111 халцедона отличаются от таковых кварца, тем меньше его удельный вес.

Под микроскопом в шлифах халцедон представлен волокнами и зернами. Волокна образуют физически неразделимые сростки, поэтому определение их истинных размеров очень затруднено. Длина волокон, кажущихся неделимыми, чаще колеблется между 20 и 40 мкм при толщине около 2—3 мкм, реже — размеры достигают 100×5 мкм. Пучки, слагаемые волоконцами с одинаковой или очень близкой оптической ориентировкой и производящие впечатление одного индивида, имеют размеры 0,15—0,25 мм в длину и 3—40 мкм в поперечнике.

Волокнистый халцедон образует параллельные, субпараллельные, радиально-лучистые (полные сферолиты и неполные, имеющие вид в разной степени раскрытого веера) и перовидные сростки. Величина сферолитов достигает 6 мм в диаметре. Плоскость срастания сферолитов, ровная и четкая при малом увеличении (рис. 2), оказывается слабоволнистой при большом. Радиально-лучистые сростки, развивающиеся нормально к поверхности ранее выделившегося халцедона или к стенке вмещающей породы, переходят в длинные параллельные или субпараллельные сростки, при длине которых около 1,5 см они различимы невооруженным глазом. Пучки волокон под микроскопом имеют прямое погасание, но по отношению друг к другу несколько повернуты, поэтому погасают неодновременно. Волокна халцедона отнесены Д. П. Григорьевым [16] и М. Н. Малеевым [13] к нитевидным кристаллам, пучки которых нередко спирально закручены, что при скрещенных николях проявляется в чередовании вдоль оси удлинения изотропных и анизотропных участков с

¹ Определение удельных весов и химические анализы выполнены Г. А. Осолодкиной.

Таблица 1
Характеристика исследованных образцов халцедона

Образец	Название образца	Месторождение	Цвет	Прозрачность	Уд. вес	d_{20}^{25}	n_D	n_o	H ₂ O, %	Газовая составляющая, %	Сумма элементов примесей, %	
4	Халцедон	Забайкалье р. Зея	Бледносероватый	Полупрозрачный	—	3,4	1,542—1,534	1,538—1,531	—			
6			Бледножелтоватый		2,610	—	1,542	1,538	0,62	0,55	0,756	
71270		Московская обл.			2,573	4,6	1,536—1,534	1,534—1,531	0,68	1,18	1,432	
3385		Исландия			—	3,6—3,0	1,538—1,530	1,534	1,09	2,31	1,926	
3435		о-в Цейлон	Бледносероватый		2,602	4,2	1,542 до 1,532	1,536	1,06	0,35	0,620	
17841		о-ва Фаррерские			2,621	3,8—3,5	1,536	1,533	1,71	Не обн.	0,743	
35905		Ахалцих, Грузия			2,605	3,7	1,542—1,536	1,538—1,533	1,20	0,47	0,941	
20172		Читинская обл.	Бледножелтоватый		2,597	4,3—4,2	1,542	1,534	1,31	0,21	1,315	
63966		г. Карадаг, Крым	Бледнорозовый		—	2,3	1,547	1,542	0—0,39	0,42	0,744	
41995		Гумбейка, Ю. Урал	Светлобурый		—	3,6	1,537	1,534	1,38	0,26	1,482	
34385		Айвазляр, Армения	Светлосерый		2,631	2,9	1,545	1,541		0,68	0,668	
34385а			Бледно молочно-белый	Просвечивает	2,624	3,0	1,543	1,539		0,77	0,678	
34377					2,637	2,5	1,546	1,542	0,46	Не обн.	0,398	
2		Кавказ		Молочно-белый	Слабо просвечивает	—	2,7	1,544	1,541	—	—	0,453
3391			Исландия			2,614— —2,611	3,7	1,539	1,534	0,68	0,49	0,866
29034	Халцедоно- вый кахолонг	Нерчинский округ	Густо молочно-белый	Не просвечивает	—	2,5	1,545	1,541	0,24	0,04	0,930	
39029		Ставропольский край			2,642	2,6	1,545	1,541	0,96	0,46	1,231	
70189		Армения			—	2,6	1,544	1,540	0,23	0,41	1,023	
70190		»			—	2,5	1,544	1,541	Не обн.	0,62	0,999	
45515а		Ахалцих, Грузия	Бурый	Слабо просвечивает в тонких краях	2,616	2,8	1,540	—	0,76	0,48	0,964	
45515	Халцедоно- вый кремьень		Густо желтовато-бе- лый	Не просвечивает	—	3,0	1,543	—	1,44	0,67	0,942	

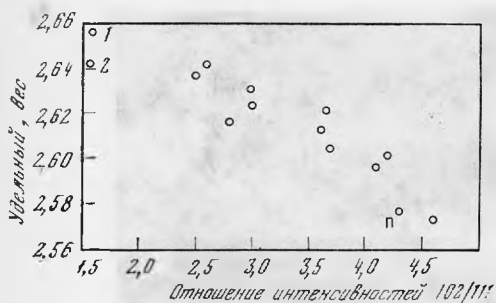


Рис. 1. Зависимость удельного веса от отношения интенсивности отражения 102 к 111 халцедона

1 — жильный просвечивающий микрозернистый кварц (Белоречий, Алтай); 2 — жильный молочный кварц (Джида); П1 — образец, не вошедший в табл. 1. Уд. вес 2,577; 102/111 — 4,3

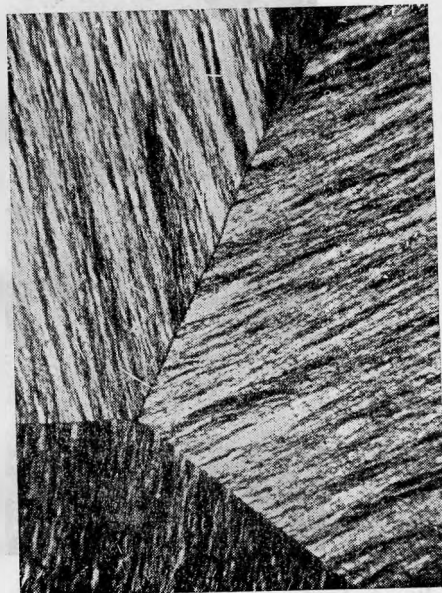


Рис. 2. Характер срастания волокнистых сфероидов халцедона; николи скрещены, увел. 35 (обр. 34377)

постепенными переходами друг в друга. В. М. Тимофеевым [17] обстоятельно описан спирально закрученный халцедон с о-ва Суисари. Шаг винта в исследованных нами видимых под микроскопом волокнах халцедона колеблется от 20 мкм до 0,4 мм (рис. 3) и редко — до 1 мм.

Однако видимые в световом микроскопе волокна, как показывают проведенные нами многочисленные электронно-микроскопические исследования, состоят из отдельных зерен — неделимых- и собственно вискеро-неделимых, в виде тонких волокон ни в одном случае не наблюдалось. Субмикроскопическая структура их иная. Скрученность волокон, вероятно, имеет место, но это скрученность не монокристаллов — усов, а субмикроагрегата из отдельных кристалликов α -кварца, срастающихся друг с другом с поворотом на некоторый угол. Они образуют мозаику, вытянутую вдоль суммарной оси a агрегата α -кварца, подобно макрокристаллам «скрученного» кварца, описанного Г. Г. Леммлейном [18, 19] и другими авторами. Более подробно это описывается ниже при характеристике электронно-микроскопических структур халцедона.

Для зернистого халцедона характерны пластинчатые и чешуевидные формы индивидов. Волокнистость у них не различима даже при сильном увеличении микроскопа. Зернистый халцедон, как и волокнистый, образует субпараллельные, лучистые, радиально-лучистые сращения, а также неоднородно-зернистые (гетеробластовые) агрегаты с преобладающей величиной зерен 15—60, редко — до 100 мкм и очень редко — 300 мкм (рис. 4). Очертания пластинок халцедона бывают как четкие, так и расплывчатые. Последние объясняются налеганием друг на друга индивидов с разной оптической ориентировкой.

Две формы выделений халцедона под микроскопом отметили также Марикава с соавторами [20]. Обе формы, волокнистая и зернистая, нередко встречены нами в одном и том же шлифе, при этом отмечается нарастание первой на вторую (рис. 5).

Под микроскопом в проходящем свете халцедон бывает бесцветным и окрашенным в буроватый цвет разной интенсивности. В литературе [21] отмечается также слегка голубоватое окрашивание. Серовато-голубая окраска, иногда опалесцирующая, нередко наблюдается в халцедоне. Интересно, что Н. Н. Шефтал в своем предисловии к книге [22] отмечает, что такой окраской обладают кристаллы кварца, выращенные из гелей.

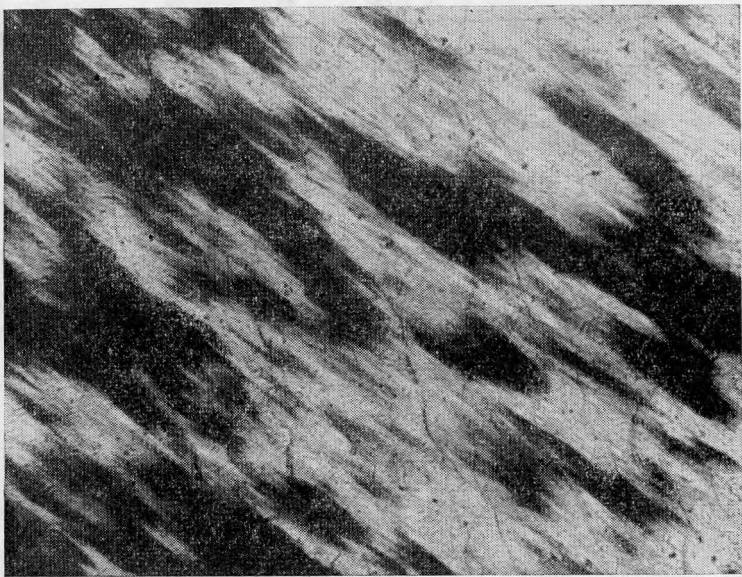


Рис. 3. Грубая закрученность волокон халцедона; николи скрещены, увел. 80 (обр. 14)

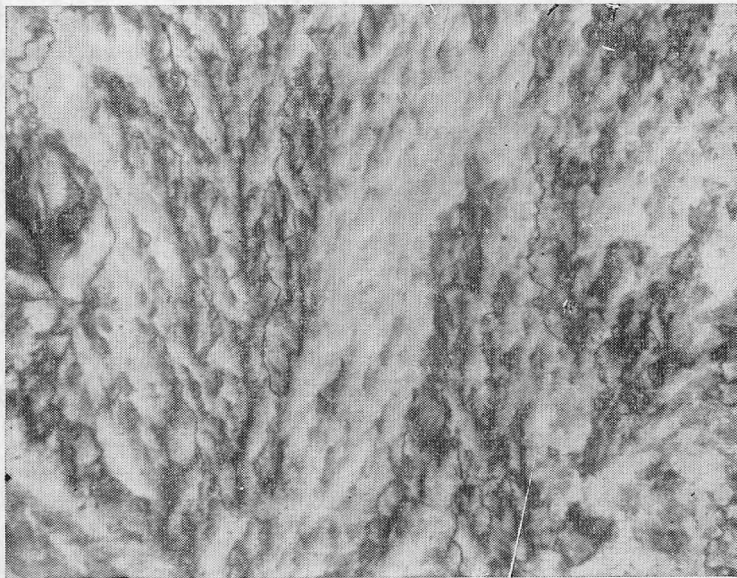


Рис. 4. Перовидная форма выделений чешуйчатого халцедона; николи скрещены, увел. 160 (обр. 17841)

Как установили Фолк и Вивер [7], светопреломление буроватого халцедона всегда ниже бесцветного и окраска его связана с присутствующими в нем порами, заполненными водой; различие в показателях преломления воды и халцедона вызывает дисперсионный эффект Тиндаля. Величина светопреломления халцедона находится в обратной зависимости от количества заполненных водой пустот, а интенсивность бурого цвета — в прямой зависимости от количества пор в нем.

Наши наблюдения подтверждают вывод о том, что при сопоставлении в шлифах бурых и бесцветных участков халцедона первые всегда

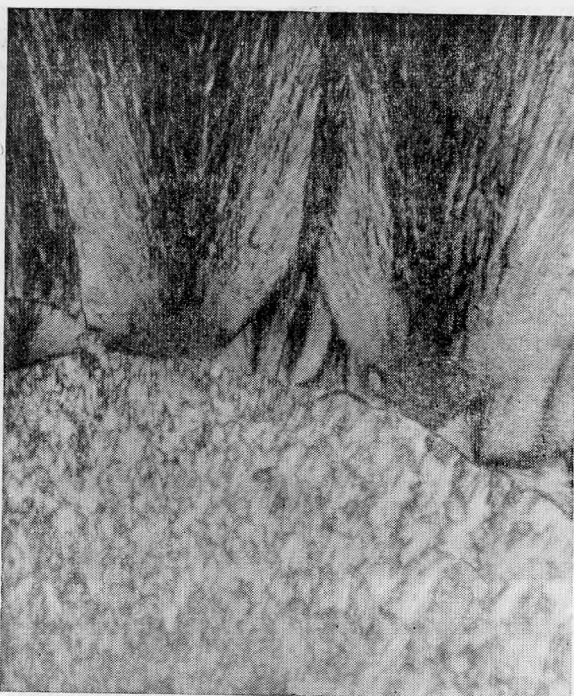


Рис. 5. Две формы выделений халцедона: чешуевидная (внизу) и волокнистая (вверху); николи скрещены, увел. 40 (обр. 17841)

имеют относительно более низкое светопреломление. Однако при погружении порошка бурого халцедона в иммерсионную среду он становится бесцветным в результате пропитывания жидкостью, и светопреломление его оказывается таким же, как и соседствующего бесцветного халцедона (обр. 39029). Осветление бурого халцедона протекает в одних образцах мгновенно, в других — медленно от периферии зерен к центру, а в третьих зерна очень медленно освещаются по краям, оставаясь бурыми в середине.

Разное поведение халцедона можно объяснить его различной пористостью, т. е. в тех случаях, когда преобладают поры, сообщающиеся между собой, они быстро заполняются жидкостью, а в случаях преобладания закрытых пор или очень мелких пор их заполнение протекает медленно и в центральных частях зерен они могут оставаться в своем первоначальном состоянии. Продолжительная обработка перекисью водорода кремния, коричневого в проходящем свете, привела к исчезновению этого цвета [23]. Бурая окраска халцедона хорошо проявляется, когда преобладают поры размером около 0,1 мкм [7].

Показатели преломления халцедона, замеренные на 50 образцах, отвечают $n_e=1,548-1,534$ (преобладают от 1,543 до 1,541); $n_o=1,543-1,531$ (преобладают 1,534 и 1,538); $n_e-n_o=0,002-0,006$ (по литературным данным [24] двупреломление поднимается до 0,008—0,011). Приведенные нами величины не претендуют на большую точность, так как получены на агрегатах, но они свидетельствуют о значительном колебании показателей преломления халцедона и о том, что величины их всегда ниже, чем у кварца. Как уже отмечено выше, в литературе это объясняется присутствием пор, заполненных водой. На 15 образцах халцедона мы попытались увязать величины показателей преломления с содержанием воды, при этом строгая зависимость не установлена, но подтвердилась общая тенденция уменьшения показателей преломления с увеличением количества воды.

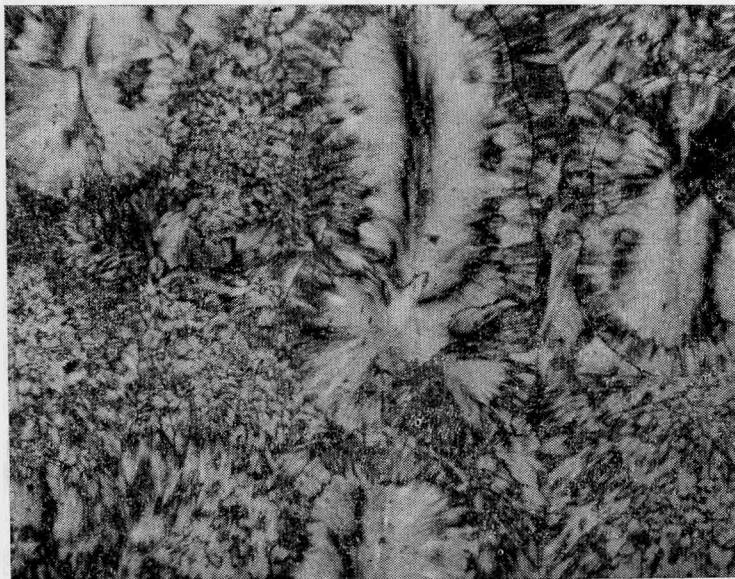


Рис. 6. Сферолиты и перовидные сростки кварца в массе тонко-чешуйчатого халцедона; николи скрещены, увел. 63 (обр. 400 ПДК)

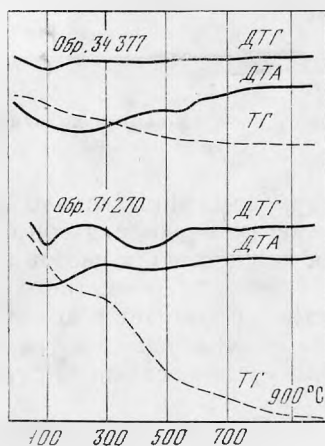


Рис. 7. Дериwатогрaммы халцедона
Потеря веса до 1% и более 1%

Существует также мнение о связи показателей преломления с размерами и взаиморасположением отдельных волокон, составляющих халцедоновые агрегаты [25], и с механическим натяжением во взаимно срощенных зернах [1]. Наша попытка увязать показатели преломления халцедона с данными по различной степени «кристалличности», полученными при изучении дифрактограмм [9] (см. табл. 1), не выявила строгой связи между ними, как в случае сравнения с удельным весом, но отмечена тенденция уменьшения показателей преломления с увеличением отношения интенсивностей отражений 102 к 111, т. е. с увеличением степени отличия халцедона от α -кварца.

Показатели преломления подвергнутого нагреванию халцедона как содержащего воду (обр. 3385), так и почти безводного (обр. 63966) остаются без изменения до 300°С. Дальнейшее повышение температуры сопровождается у первого постепенным понижением показателей преломления до 900°С, а у второго — снизившиеся при 400°С остаются неизменными до 900°С. Показатели преломления после прокаливания в течение 1 ч при температуре около 1000°С у водосодержащего образца снизились до 1,528—1,525 наибольший и 1,523—1,518 наименьший (исходные 1,538

и 1,534), а у почти безводного соответственно до 1,541 и 1,538 (исходные 1,547 и 1,542).

Дифрактограмма халцедона, прокаленного в течение 8 ч при температуре сколо 900° С, сохраняется такой же, как до прокаливания, и никаких новых фаз или изменений интенсивностей отражений 102 по отношению к 111 на ней не обнаруживается. Это соответствует ранее опубликованным данным [25].

В литературе [24, 27, 1] отмечается, что халцедон, как правило, является одноосным минералом, но иногда может быть двуосным, что часто проявляется на агрегатах, состоящих из волокон, вытянутых по различным кристаллографическим направлениям. Нами двуосного халцедона не встречено. Во всех случаях в шлифах на спирально закрученном халцедоне на участках с хорошо сохраняющейся при вращении столика микроскопа темной наблюдалась одноосная фигура с положительным знаком. Ранее одноосность халцедона была подробно и, на наш взгляд, вполне убедительно доказана В. М. Тимофеевым [17]. Расхождение креста, напоминающее двуосный материал, он объяснил аномалией, вызванной наложением разноориентированных зерен друг на друга и спиральной закрученностью волокон.

Погасание халцедона волнистое, колеблющееся от прямого до 20—30°. Косое погасание вызывается тем, что тонкие волокна халцедона, составляющие пучки, несколько повернуты относительно друг друга, что нередко затрудняет определение характера погасания. Кроме того, наложение в шлифах волокон и зерен разной оптической ориентировки друг на друга не дает полной темноты или создает облачное погасание, особенно характерное для зернистого халцедона. Знак удлинения отрицательный.

Разновидностью халцедона, обладающей положительным удлинением, является кварцин¹. Цвет кварцина молочный и молочно-серый. Блеск матовый и стеклянный. В некоторых агатах полосы кварцина, обладающего стеклянным блеском, отчетливо выделяются на фоне матового халцедона. Непрозрачный или слабо просвечивает. Под микроскопом у кварцина наблюдаются те же формы развития, что и у халцедона (рис. 6, 16). Показатели преломления $n_e=1,546-1,542$, $n_o=1,538-1,536$; $n_e-n_o=0,004-0,008$; оптически одноосный, положительный. На хорошо сохраняющихся при вращении столика микроскопа изотропных сечениях в коноскопе виден крест, четкость которого хуже, чем у кварца, но лучше, чем у халцедона. Разрезом двуосного характера нами не встречено. Однако в литературе описан двуосный кварцин [28, 29] с углом оптических осей +60 и +87°, с показателями преломления, опускающимися до $n_e=1,540$, $n_o=1,530$, двупреломлением, поднимающимся до 0,011, с погасанием прямым или косым от 5 до 32°; косое погасание рассматривается как срастание с лютецитом [28—30]; удельный вес 2,606—2,614.

Поведение халцедона при нагревании, исследованное термографическим методом, изложено в работе Г. П. Барсанова с соавторами [15]². Потеря веса колеблется от 0,35 до 3,4%. По характеру кривых ДТГ и ТГ, отражающих динамику изменения веса, халцедон можно разделить на две группы: с малой и большой потерей веса. В первой группе потеря веса не превышает 1%. От третьей части до половины потери приходится на интервал начало нагревания — до 200—250° С и хорошо фиксируется на кривой ДТГ. Остальная потеря совершается постепенно до 600° С и более и либо не отражается на ДТГ, либо проявляется в виде слабого растянутого прогиба. Во второй группе (с потерей веса от 1 до 3,4%), кроме

¹ Исследованы образцы из мономинеральных образований и из полос в агатах.

² В разделе «Выводы» [15] в начале пункта 2 следует читать: «По соотношению потерь веса за счет открытых и закрытых пор выделяются халцедоны, у которых эти потери близки по весу, и халцедоны, у которых потери за счет закрытых пор больше, чем за счет открытых».

хорошо фиксируемой потери до 200—300°, характерна потеря веса в интервале от 200—300 до 625—750° С, выражающаяся в хорошо проявленном, но более растянутом прогибе кривой ДТГ, при этом кривые ТГ приобретают отчетливо выраженную ступенчатость и пологий наклон от 650 до 1000° С. В свою очередь, халцедон, входящий во вторую группу, разделяется на две подгруппы: у одной отмечается одинаковая или близкая по величине потеря на обеих ступенях, а у другой — потеря веса на второй ступени (200—750°) всегда больше, чем на первой (до 300°). Первую подгруппу составляет непрозрачный халцедон белого цвета, а вторую — полупрозрачный или просвечивающий (рис. 7).

Кроме отмеченных, хорошо выраженных на кривых ДТГ двух этапов, потеря веса, халцедон теряет вес также в интервале 700—1000°, что проявляется в пологом наклоне кривых ТГ (исключение составляет образец с самой низкой потерей — 0,35%).

Потеря веса на первом этапе (до 300° С) связывается нами с удалением вещества, заполняющего открытые, сообщающиеся между собой поры; при этом не происходит изменения показателей преломления халцедона. Потеря веса при дальнейшем нагревании сопровождается понижением показателей преломления, и это дало основание считать, что после 300° происходит не только разгерметизация закрытых пор, но и удаление воды в виде (ОН), входящей в структуру халцедона [1, 15].

Однако тот факт, что светопреломление также уменьшилось при нагревании халцедона, у которого воды обнаружено очень мало, наводит на мысль о том, что снижение показателей преломления связано не только с потерей воды, но и с какими-то нарушениями строения кристаллического вещества, вызванными нагреванием, причем оба эти явления начинаются при температуре выше 300° и протекают одновременно.

Поры в халцедоне заполнены либо только водой, либо только газом, а также одновременно водой и газом. Содержание воды в исследованных нами образцах колеблется равномерно от 0 до 1,7%, тогда как содержание газа составляет преимущественно 0—0,7% и в единичных случаях достигает 1,2 и 2,3% (см. табл. 1). Нередко присутствует органическое вещество, проявляющееся в слабом экзотермическом эффекте при 300—400° и дающее белесовато-голубоватое свечение в ультрафиолетовом микроскопе ($\lambda = 3600$ мкм).

От величины потери веса халцедона зависит проявление на термограммах эффекта ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)-превращения. При потере веса до 0,7% эндотермический эффект перехода халцедона в высокотемпературную β -модификацию проявляется в виде плавно растянутого прогиба с максимумом при 574—584° С. При потере веса до 1,2% выполаживание кривой усиливается и иногда переход в β -модификации трудно различим. При потере веса до 1,6% и выше инверсионный переход халцедона не фиксируется. Такое поведение халцедона объясняется тем, что при температуре инверсии его в β -модификацию вскрываются поры и при большом количестве воды и газов во включениях происходит сглаживание эффекта в результате увеличения давления за счет расширения вещества, заключенного в порах [31, 15].

Термическое исследование кварца (обр. 73 514, Ступино, Московская обл.), слагающего отдельные мономинеральные слои в крупноплощатом агате, показало двухступенчатую потерю веса: в интервале 50—250° С потеряно 0,18%, а в интервале 250—670° С — 0,86%. Эффект ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)-превращения очень растянут со слабо проявленным максимумом около 600° С. С помощью дериватограммы в исследуемом образце кварца обнаружена примесь кальцита, составляющего около 0,74%¹. По-

¹ Потеря веса кальцита (0,35%) в интервале 670—900° С сопровождается хорошо выраженным прогибом кривой ДТГ с максимумом при 730° С. Спектрально в образце определено содержание 0,3% Са, что отвечает 0,42% СаО и соответственно 0,74% кальцита.

следний не обнаруживается под микроскопом, а принадлежащее ему сильное отражение 3,08—3,11 Å на дифрактограмме ранее ошибочно было отнесено к α -квартцалу [9]. Таким образом, термические особенности кварца аналогичны таковым халцедона.

Рентгеновские данные халцедона и кварца весьма близки к таковым α -кварца. Для них характерно, как правило, одинаковое число пиков и неизменность их положения на дифрактограммах. Однако существуют и заметные различия, заключающиеся главным образом в интенсивностях отражений, обычно более слабых у халцедона.

Выявленная ранее [9] и уточненная в данной работе закономерность в соотношениях таких отражений, как 110, 102 и 111, позволяет надежно отличать халцедон от кварца, особенно от микрокриптокристаллических образований последнего. Особенность эта заключается в том, что у халцедона (рис. 8) интенсивность рефлекса 110 почти всегда слабее отражения 102 (изредка они равны), в то время как у кварца наблюдается обратная картина: отражение 110 интенсивнее, чем 102. Самым слабым из рассматриваемых рефлексов как у халцедона, так и у кварца является рефлекс 111, но у кварца он всегда четко выражен, тогда как у халцедона он может быть очень слабо проявлен. Кроме того, характерны соотношения высот пиков 102 и 111; у халцедона они колеблются в пределах 2,3—4,2, а у кварца 1,2—1,9, т. е. высота пика 111 у халцедона всегда меньше половины высоты пика 102, тогда как у кварца она всегда больше половины. Полученные значения от деления высоты пика 102 на высоту 111 мы приняли условно за цифровое выражение степени отличия халцедона от α -кварца, которым оперировали при выяснении причин колебания удельного веса и светопреломления и которые приведены в табл. 1 для каждого помещенного в ней образца.

Таким образом, ослабление отдельных рефлексов халцедона вплоть до исчезновения некоторых из них, а также расширение пиков на дифрактограммах являются отличительными, постоянно проявляющимися особенностями его по сравнению с кварцем.

Характер кристалличности минералов кварца исследовали с помощью рентгена Мюрата и Норман [10], принявшие за основу степень расщепления на дифрактограммах рефлекса d (212) при 1,3820 Å. Они установили, что хорошо окристаллизованный кварц обладает максимальной степенью кристалличности, равной 7—10 по условной, разработанной авторами, шкале замеров, тогда как плохо окристаллизованный, слагающий хризопраз, кремний, халцедон имеет степень кристалличности от менее 1,0 до 4,7. Как отмечено выше, авторы считают, что степень кристалличности является функцией размера кристаллов (до 1 мкм в диаметре), но может также быть результатом деформации кристаллической решетки, вызываемой механическим напряжением.

При исследовании халцедона методом инфракрасной спектроскопии [32] установлена полоса поглощения при 555 см^{-1} , отсутствующая у кварца, что объяснено как кристаллическое разупорядочение. Чтобы выяснить, отражается ли кристаллическое разупорядочение на ослаблении интенсивностей отдельных рефлексов кварца, необходимо дополнительное исследование. Не исключено также и то, что все эти отклонения

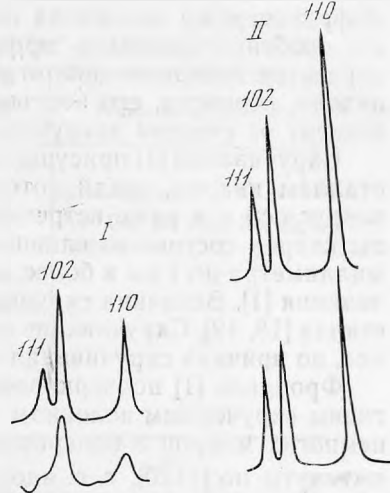


Рис. 8. Характер отражений 110, 102, 111 на дифрактограммах кварца (I) и халцедона (II)

дифрактограмм халцедона связаны также с текстурированием материала, особенно наглядно проявляющимся в спиральной закрученности агрегатов тонковолокнистого халцедона. Эта особенность строения халцедона, вероятно, его неотъемлемая часть, но различима не всегда, что зависит от степени закрученности (шага винта) и от длины волокон.

Скручивание [1] присуще также и макроскопическим ограненным кристаллам кварца, среди которых наиболее распространено скручивание вокруг оси a и реже встречается по оси c . Обычно скрученные кристаллы кварца состоят из слившихся воедино индивидов размером от долей миллиметра до 1 см и более, последовательно смещенных вдоль оси скручивания [1]. Величина скручивания грубо пропорциональна толщине кристалла [18, 19]. Скручивание кварца происходит в процессе роста кристаллов, но причина скручивания не установлена.

Фрондель [1] подчеркивает, что скрученные кристаллы кварца идентичны скрученным волокнам халцедона, которые часто достигают только немногих микронов в поперечном сечении и миллиметра и более в длину, вытянуты по $[11\bar{2}0]$, т. е. вдоль перпендикуляра к ребру призмы, и реже по $[10\bar{1}0]$ — вдоль перпендикуляра к грани призмы и закручены относительно направления их удлинения с винтовым шагом микроскопических размеров.

Очень интересное объяснение механизма образования скрученных кристаллов с кристаллографических позиций впервые дано в работе Г. П. Литвинской и Н. В. Белова [33]. Авторы исходят из представления о том, что в процессе роста кристалла различного рода примеси, дислокации и другие дефекты концентрируются на внешних гранях растущего кристалла (по механизму «самоочищения»). При соответствующей концентрации таких примесей и дефектов нарушается развитие простых плоскогранных идеальных форм, и на них начинают формироваться «дочерние» реберные формы, образуя выступающие крыши (вместо плоскости), пирамиды или диэдры (в зависимости от симметрии зарастающей плоской грани простой формы).

В энантиоморфных трапецоэдрических классах (к которым принадлежит α -кварц) с одними поворотными осями на гранях основной призмы при росте кристалла с примесями или дефектами вырастает диэдр-крыша с «коньком», расположенным косо по отношению к ребрам призмы. Направление этого косоугольного «конька» будет параллельно ребру между возможными трапецоэдрами разных индексов и гранью основной призмы, а угол ребра по отношению к ребру призмы будет тем меньше, чем «острее» трапецоэдр. Если примесей мало, вырастает весьма пологая крыша — диэдр с коньком, лишь немного отклоняющимся от параллельности ребру основной призмы.

При дальнейшем росте кристалла ребро диэдра может быть притуплено узкой гранью призмы. Если кристаллизация происходит быстро, с зарождением многих кристаллитов, в стесненных условиях среды (что, по мнению авторов данной статьи, возможно и осуществляется в пересыщенных растворах, гелях и т. д.), то кристаллиты начинают срастаться по узким граням призм, притупляющим «коньки» диэдра, и каждый следующий кристаллит по направлению, параллельному L_2 (оси a в кварце), оказывается повернутым на некоторый небольшой угол, образуя в сумме «скрученные» кристаллы α -кварца. Этот механизм, по мнению авторов цитируемой статьи, применим и к образованию скрученных волокон халцедона.

Действительно, как увидим ниже, «волокна» при электронно-микроскопическом изучении оказываются состоящими из агрегата зерен, сросшихся и обнаруживающих цепочечную мозаику, которая, вероятно, и вскрывает субмикроструктуру «скрученного» волокна халцедона, представляющего собою закономерное срастание кварцевых индивидов по «коньку» косоугольной крыши диэдра с малым угловым взаимным поворотом

Элементы примеси в халцедоне, в % *

Во всех образцах		Не во всех образцах	Редко обнаруживаются
Al 0,8—0,02	Cr 0,05—0,001	Ni 0,03—0,002	Sr — сотые
Na 0,5—0,1	Ti 0,02—0,003	Ba 0,02—0,003	Nb, Ge, Bi, Mo, Zn, Zr —
Fe 0,3—0,1	Mn 0,02—0,003	V 0,01—0,0002	тысячные
Ca 0,2—0,03	B 0,02—0,001	Co 0,003—0,001	
Mg 0,08—0,02	Cu 0,005—0,0005	Pb, Be, Ag, Sn — десяти-	
до 0,007	Ga 0,0007—0,0002	тысячные	
	до 0,001		

Выполнены в ИГЕМ АН СССР.

(в одну сторону для правых), дающим в сумме скрученное «волокно», видимое в обычном микроскопе.

Японские исследователи [20] установили, что очень мелкие зерна халцедона слабо удлинены в направлении, перпендикулярном оси *c*, и плохо прилажены друг к другу, что ведет к повороту кристаллов вокруг своих осей и по границам зерен. Ими же высказано мнение о том, что дофинейское двойникование может быть причиной волокнистости халцедона.

Элементы примеси в халцедоне (определены полуколичественным спектральным анализом) чаще составляют 0,6—1%, но отклоняются до 0,4—1,5% и даже до 1,92%. Состав их и пределы колебания приведены в табл. 2.

Как установлено [1, 27], элементы примеси, входящие в решетку α -кварца, представлены Al, Li, Na. Кристаллохимически возможно вхождение в решетку также Ge, Be, B, Mg, Fe и Ti. Однако в качестве структурной примеси в α -кварце, а следовательно, и в халцедоне, перечисленные элементы составляют очень небольшое количество в сравнении с содержаниями, приведенными в табл. 2. Отсюда напрашивается вывод о том, что основная масса элементов входит в халцедон в качестве аструктурной примеси. Они могут образовывать минеральную примесь (Al, Ca, Mg) или входить в состав раствора, выполняющего поры (Na, Fe, Ca, Mg) и др.). Постоянное высокое присутствие Na дает основание предполагать, что растворы имеют щелочной характер. Что касается примеси железа, то по дополнительным химическим анализам оно в восьми исследованных образцах халцедона присутствует преимущественно в двухвалентном состоянии, составляя 0,20—0,34% FeO. Окисное железо обнаружено не во всех образцах, и содержание его составляет не более 0,03% Fe₂O₃.

Известно, что состав примеси зависит от состава среды, в которой формировались минералы. Однако мы столкнулись с интересным, но оставшимся без объяснения фактом при выяснении характера распределения примесей между халцедоном, кварцином и кварцем, слагающим жеоды.

Спектральному анализу (метод присыпки из малых навесок) были подвергнуты пять образцов: один с Тимана, один с Кавказа и три образца из Московской области; при этом Г. Е. Белоусов (ИГЕМ) установил, что Cr и Ni присутствуют в халцедоне в большем количестве, чем в кварце и кварцине. Так, в трех образцах из Московской области халцедон (слагает периферические части жеод) содержит 0,029—0,030% Cr и 0,025—0,032 Ni; кварцин (нарастает на халцедон) 0,019% Cr и 0,016% Ni; кварц (самый поздний) — 0,016—0,017% Cr и 0,015—0,016% Ni. В халцедоне из агатовой жеоды с Тимана (месторождение Чанчыё) 0,05% Cr и 0,04% Ni, тогда как в кварце (центр жеоды) — 0,022% Cr и



Рис. 9. Длинноволокнистая структура халцедона, обр. 3435 в шлифе; николи скрещены, увел. 40

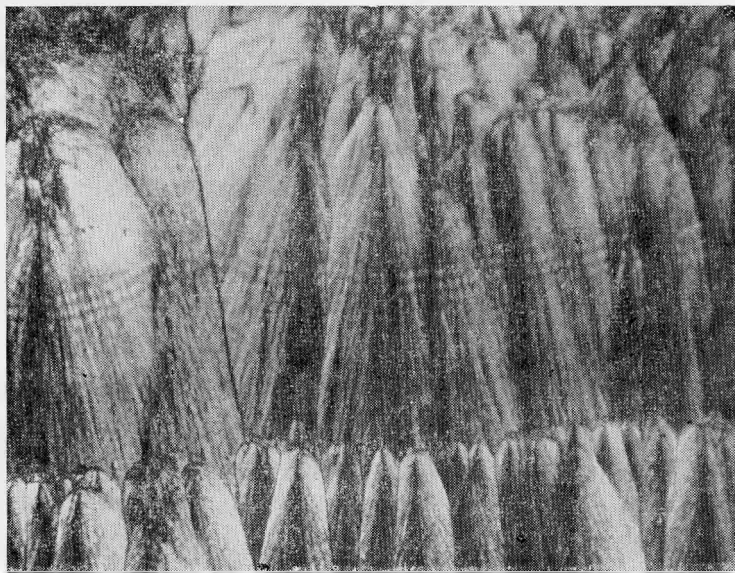


Рис. 10. Длинноволокнистая структура халцедона, обр. 71270 в шлифе; николи скрещены, увел. 100

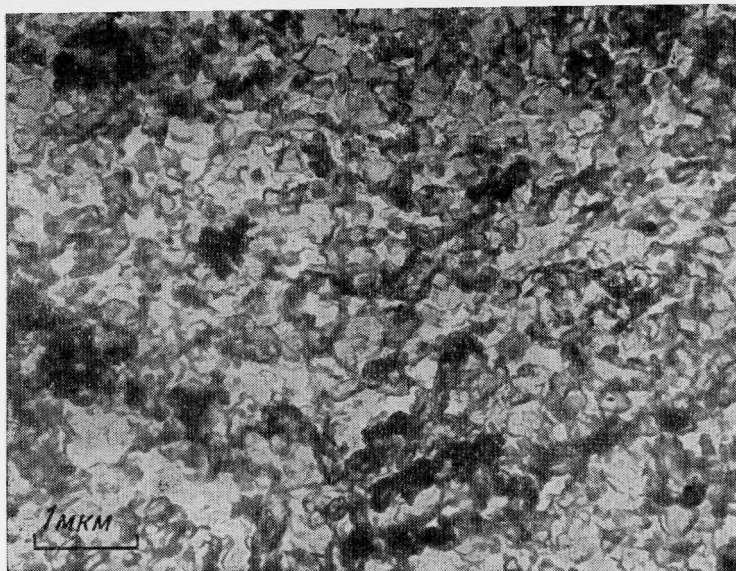


Рис. 11. Реплика с обр. 3435, травленный в HF; увел. 11 000

0,013% Ni. В жеоде с Кавказа халцедон содержит 0,023% Cг и 0,016% Ni, а кварц — 0,018% Cг и 0,011% Ni. Для образцов с Тимана и Кавказа присутствие Cг и Ni в халцедоне и кварце можно объяснить заимствованием их из вмещающих жеоды магматических пород среднего и основного составов. Присутствие Cг и Ni в таких же количествах в халцедоне Московской области, залегающих среди известняков, остается необъяснимым.

Минеральные примеси в халцедоне редки. Ими являются опал, α -тридимит, α -кристобалит, кальцит и гидраты глинозема. Опал встречается редко. Он различим в шлифах, но только вблизи контакта халцедона с его макроскопическими выделениями. Диагностика тридимита и кристобалита основана на данных рентгена и ИКС. Кальцит, как уже отмечено, обнаружен с помощью термического анализа в кварцевине. Гидраты глинозема установлены методом окрашивания ализарином [34], при этом две трети исследованных образцов халцедона показали слабое окрашивание, треть образцов не окрасилась и только в одном отмечено интенсивное розовое окрашивание. При тех максимальных содержаниях алюминия, которые дает полуколичественный спектральный анализ, можно предположить, что количество гидрата глинозема не превышает 1,5—2%.

Молочно-белые непросвечивающие разновидности халцедона нередко издают сильный запах, присущий глине, однако примеси глинистых минералов в них нет, а содержание Al не превышает значений, указанных в табл. 2. Природа запаха неизвестна.

Исследования халцедона под электронным микроскопом методом реплики проводились неоднократно начиная с 1952 г. [7, 5, 35, 14, 4, 36]. При этом в одних случаях волокнистое строение халцедона, видимое в световом микроскопе, не проявлялось, в других наблюдалась линейная ориентированность пор, которые, возможно, соответствуют границам волокон, в третьих — ориентированная волокнистая текстура проявилась в белом хорошо раскристаллизованном волокнистом халцедоне, а хорошо выраженная зернистость с локальным нагромождением идиоморфных кристаллов кварца — в плохо раскристаллизованном коричневом халцедоне.

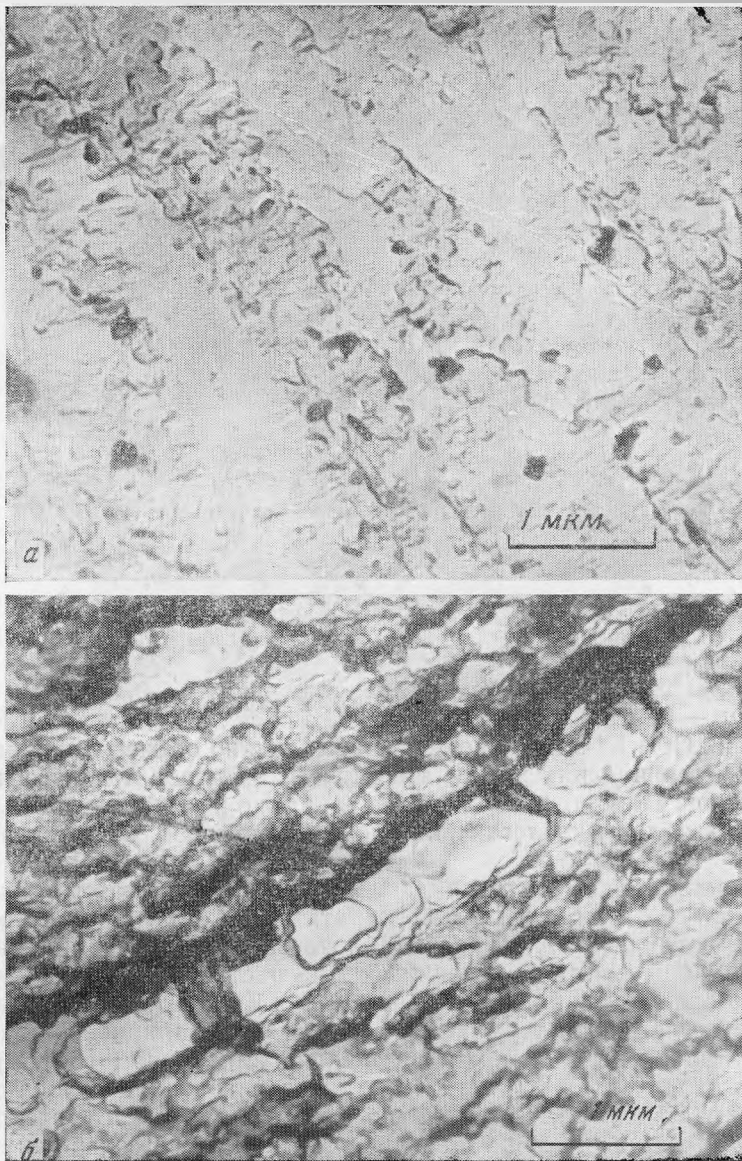


Рис. 12. Реплика с обр. 71270

a — без травления, увел. 11 000; *b* — с травлением 10 мин в HF, увел. 17 000

Не получены также доказательства волокнистой текстуры при исследовании халцедона в сканирующем электронном микроскопе [12, 20].

Учитывая имеющиеся в литературе данные по электронной микроскопии халцедона, нами для аналогичного, но более широкого исследования¹ подобраны образцы, отличающиеся друг от друга макро- и мик-

¹ Снимки сделаны в лаборатории кафедры минералогии Геологического факультета МГУ Н. Е. Сергеевой методом одноступенчатых угольных реплик на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100Л при увеличении от 10 000 до 40 000. Реплики готовились как со свежих сколов образцов, так и с подвергнутых в течение от 2 до 10 мин травлению концентрированным HF. После травления исследуемые поверхности очищались с помощью раствора желатина. Отделение реплик от образца проводилось химическим путем в плавиковой кислоте.

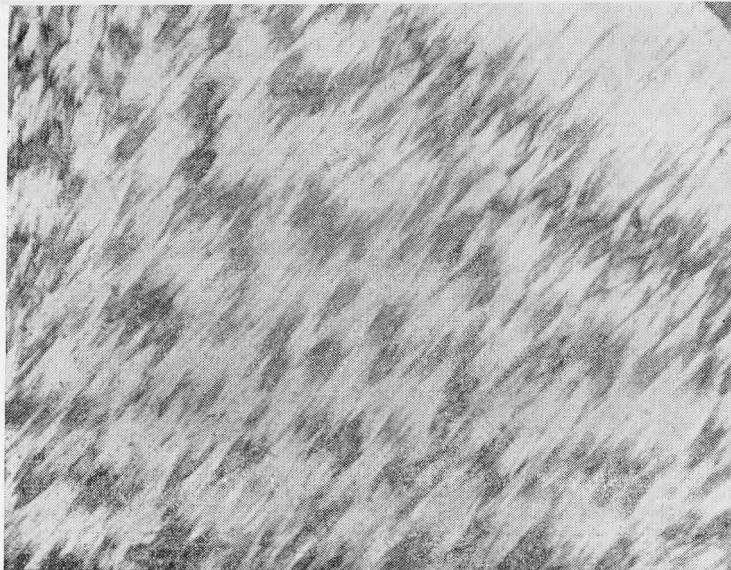


Рис. 13. Длинноволокнистая геликоидально-закрученная структура халцедона, обр. 3391 в шлифе; николи скрещены, увел. 40

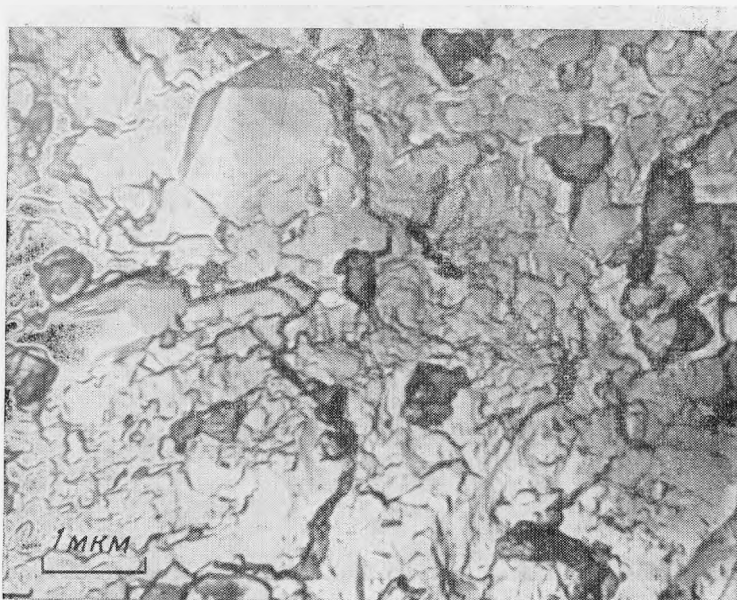


Рис. 14. Реплика с обр. 3391, без травления; увел. 11 000

роскопически. К ним принадлежат халцедоны: очень бледно окрашенный полупрозрачный, молочно-белый слабopосвечивающий, молочно-белый непросвечивающий, желтовато-белый непросвечивающий, представляющий собой патину халцедонового кремня.

Два бледно окрашенных полупрозрачных образца (3435, 71270) в шлифах представлены очень похожими тонкими длинными волокнами (рис. 9 и 10), но электронно-микроскопические снимки их не имеют ничего общего. Реплики обр. 3435 отражают зернистость, при этом очертания зерен нередко близки к квадратным, а размеры до 0,35 мкм (рис. 11). Реплики обр. 71270 достаточно часто, хотя и не всегда, отра-

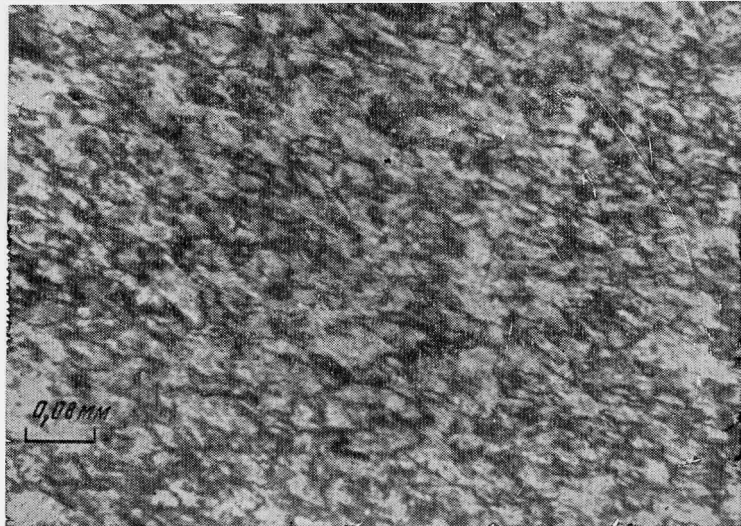


Рис. 15. Чешуйчатая субпараллельная структура халцедона, обр. 70189; николи скрещены, увел. 125

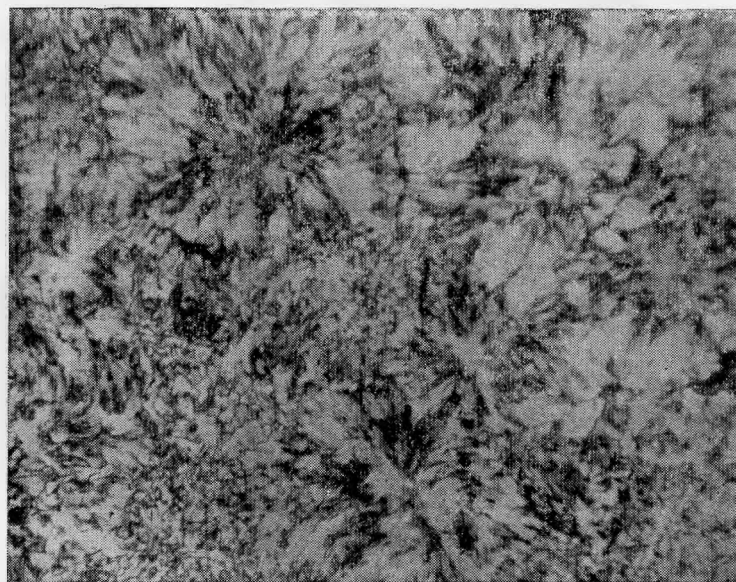


Рис. 16. Чешуйчатая сферолитовая структура халцедона, обр. 70190, николи скрещены, увел. 63

жают параллельную ориентированность призм размером около 1×5 мкм (рис. 12, *а*); широко развиты сферические поры около 0,1 мкм в диаметре; при травлении HF (рис. 12, *б*) проявилось строение отдельных призм, для которых характерно расчленение по длине на четко ограниченные прямоугольные блоки размером от 1 до $1,5 \times 0,7$ мкм.

Молочно-белый слабо просвечивающий халцедон (обр. 3391) в шлифе волокнистый геликоидально-закрученный (рис. 13); на репликах волокнистость отсутствует, хорошо проявлена неоднородная зернистость

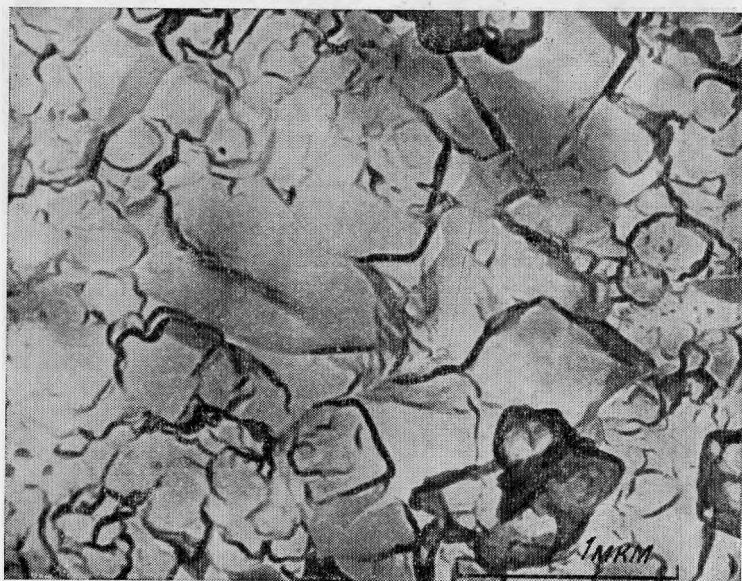


Рис. 17. Реплика с обр. 70189, без травления, увел. 24 000

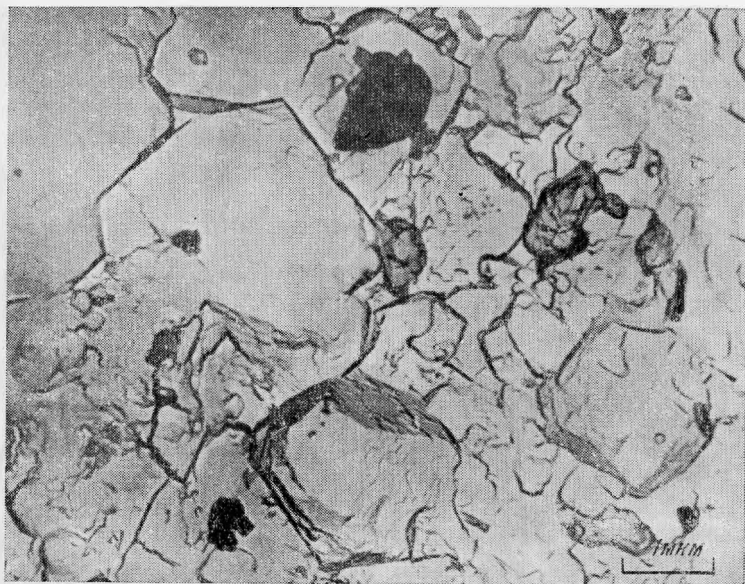


Рис. 18. Реплика с обр. 70190, без травления, увел. 11 000

с размером зерен от 0,1 до 2 мкм. Отдельные зерна хорошо огранены (рис. 14). Образцы молочно-белого непросвечивающего халцедона (70189; 70190) в шлифах чешуйчатые с субпараллельным или сферолитовым расположением чешуй (рис. 15 и 16). Реплики их тождественны; на них отражено четкое зернистое сложение; форма зерен квадратная, размеры от 0,1 до 0,8 мкм (рис. 17 и 18).

Особый интерес вызывает обр. 29034 молочно-белого непросвечивающего халцедона такого же чешуйчатого сложения в шлифе, как рис. 15, и с таким же характером зерен на репликах (размер 0,2—2,0 мкм), как

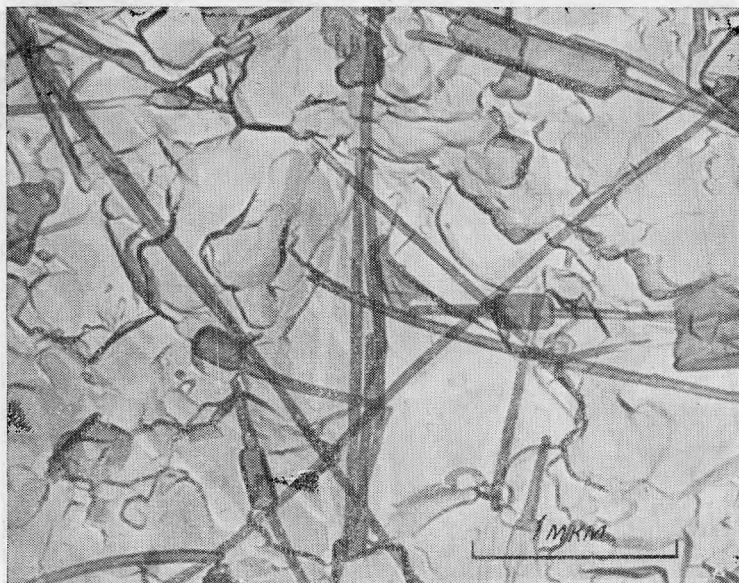


Рис. 19. Реплика с обр. 29034, без травления, увел. 17 000

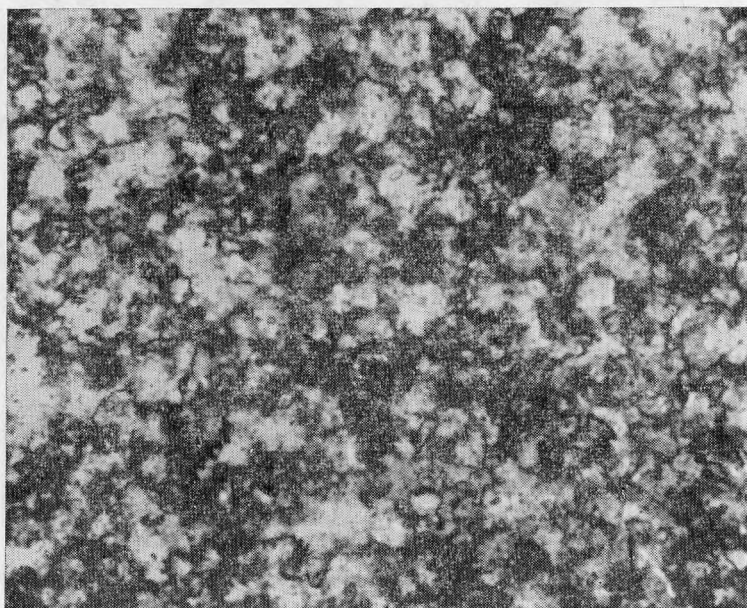


Рис. 20. Равномерно-зернистая структура патины халцедонового кремня, обр. 45515 в шлифе; николи скрещены, увел. 125

на рис. 17 и 18. Но в нем, единственном образце из 7 исследованных под электронным микроскопом, присутствуют идиоморфные гексагональные призмы кварца размером от $0,2$ до $1,3 \times 0,3$ мкм, от которых отходят длинные тонкие прямые и закрученные усы толщиной $0,01$ — $0,006$ мкм при длине, превышающей 10 мкм (рис. 19). Кристаллы кварца и усы, по-видимому, более поздние образования, чем халцедон.

Внешняя желтовато-белая непрозрачная зона (патина) халцедонового кремня (обр. 45515) обладает зернистым сложением и в шлифе, и на

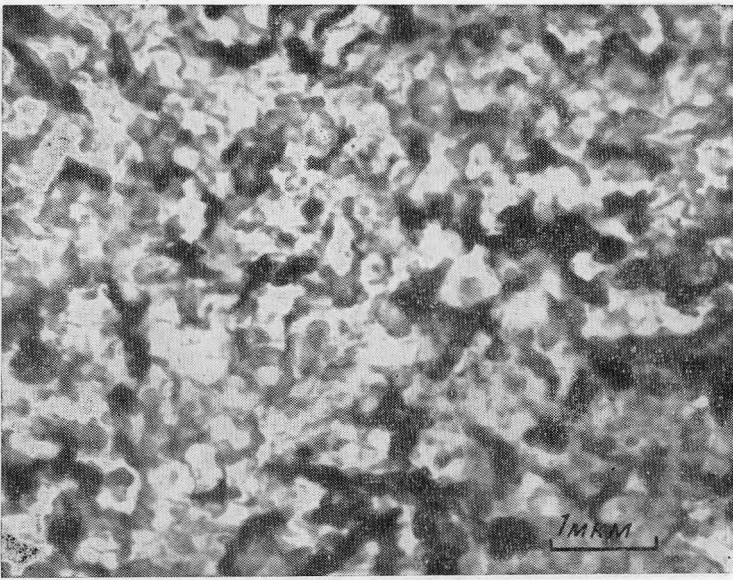


Рис. 21. Реплика с обр. 45515, с травлением в HF, увел. 11 000

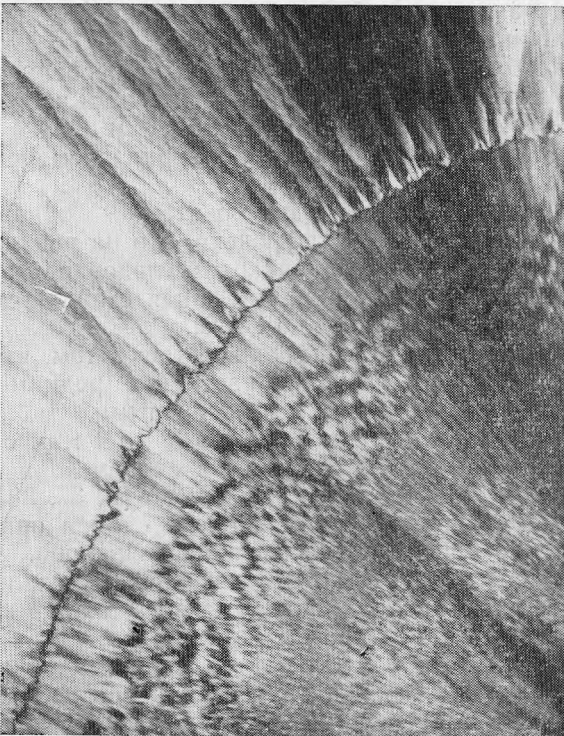


Рис. 22. Длинноволокнистая структура кварца, обр. 73514 в шлифе
Кварц (вверху) нарастает на халцедоне: николи скрещены, увел. 35

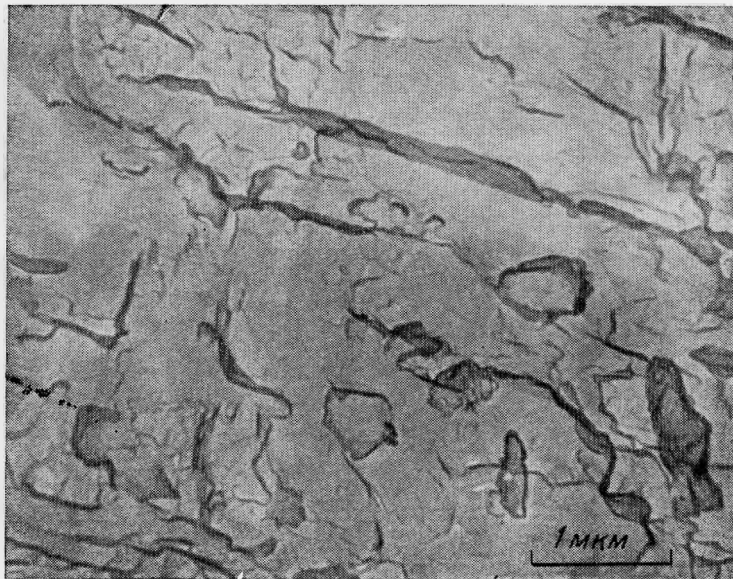


Рис. 23. Реплика с обр., 73514, без травления, увел. 15 000

репликах с протравленных в HF сколах (рис. 20, 21), форма зерен изометричная, величина около 0,3 мкм.

Наконец, необходимо остановиться на особенностях кварцина (обр. 73514). В шлифе он представлен тончайшими волокнами (рис. 22), а на реплике — призмами размером до $1,5 \times 6$ и $2,5 \times 4$ мкм (рис. 23); после травления HF проявились также зерна размером около 1 мкм, зажатые между призмами.

Так как в описываемом образце рентгеном обнаружена примесь α -тридимита и кальцита, то не исключено, что на реплике отражено и их присутствие. Характерным признаком исследованных образцов является рыхлость агрегата халцедона, связанная с присутствием большого количества пор диаметром от 0,03 до 1 мкм.

Все приведенные данные свидетельствуют о том, что халцедон под электронным микроскопом не показывает (за редким исключением) волокнистости, а характеризуется изометричными, таблитчатыми и чешуйчатыми формами зерен размером от 0,03 до 4 мкм с различной степенью уплотнения и разным взаиморасположением.

Ранее рентгеновским методом установлено [3, 37, 38], что обычно у волокнистого халцедона наблюдается очень слабая ориентированность кристаллов и редко ориентировка выражена хорошо. Следовательно, отмечают К. В. Васильев и В. С. Веселовский [38], далеко не всегда волокнистое строение халцедона, видимое в световом микроскопе, обусловлено закономерной ориентировкой кристаллов.

Сопоставление полученных результатов под электронным и световым микроскопами позволяет заключить, что халцедон не является нитевидным кварцем. Он обладает волокнистостью, отмечаемой в световом микроскопе, но волокна эти сами по себе не монокристаллы, а состоят из блоков, несколько повернутых друг относительно друга, поэтому с близкой, но не совпадающей оптической ориентировкой.

Каковы же условия, при которых в одних случаях блоки укладываются так, что их оси *s* совпадают и волокна имеют положительное удлинение (для кварцина), тогда как в других — наиболее распространенных — блоки укладываются друг с другом в направлении, перпенди-

кулярном оси c , и волокна обладают отрицательным удлинением. Этот вопрос разобран Фолком и Питманом [39], которые, основываясь на приуроченности кварца и лютетина к сульфатным эвапоритам (осадки, образовавшиеся в результате испарения) и солончакам, пришли к заключению, что при средней концентрации кремнезема быстрое осаждение его приводит к образованию халцедона в тех случаях, когда среда нейтральная или с низким рН, или в ней отсутствуют сульфаты, при этом $\text{Si}(\text{OH})_4$ -группы полимеризуются в спиральные цепочки, лежащие по касательной к поверхности силикатного геля и, таким образом, ориентирующиеся осью c перпендикулярно к направлению волокон. При высокой концентрации кремнезема, высоком рН или в среде, богатой сульфатами, кремнезем ионизирован, и осаждающиеся тетраэдры SiO_4 строят волокна с кварцевой оптической ориентировкой, т. е. с осью c , параллельной их длине.

Интересно сопоставление наблюдающихся под световым микроскопом форм выделения халцедона с данными, полученными при исследовании кристаллизации расплавленной серы [40]. Затвердевание серы сопровождается одновременным возникновением двух разных типов сферолитов α -модификации с ромбической решеткой, но отличающихся по морфологии и кинетике кристаллизации. Количество сферолитов обоих типов зависит от температуры перегрева расплава, скорости охлаждения, наличия примеси. Одновременная кристаллизация сферолитов двух типов объясняется исследователями существованием в расплаве серы мономерных и полимерных молекул; из высокомолекулярной фракции кристаллизуются более тонкие волокна, и кристаллизация их начинается позднее начала кристаллизации из низкомолекулярной фракции.

Таким образом, существующие параллели между сферолитовыми образованиями серы и халцедона (совместное развитие двух типов сферолитов и более позднее выделение тонковолокнистых форм) позволяют предположительно связать образование последних также с сонахождением в растворе мономерных и полимерных молекул кремниевой кислоты.

Для уточнения характера структурной неоднородности халцедона, неупорядоченности с возможным вхождением структурных элементов тридимита и кристобалита, структурного типа H_nO_m -группировок, постоянно присутствующих в халцедоне, а также степени его «кристалличности» одним из авторов статьи (И. И. Плюсниной) проведены исследования этих вопросов, в частности, методами ИК спектроскопии. Эти исследования представляются весьма интересными, так как они позволяют в какой-то степени понять и объяснить отклонения ряда свойств халцедона (оптических, плотности и др.) от таковых для α -кварца. Известно, что такие свойства ряда модификаций SiO_2 , как плотность, показатель преломления и некоторые другие, могут колебаться в разных минералах в некоторых пределах. Одной из наиболее существенных причин этого является наличие в их структуре одномерной неупорядоченности. Последнее означает, что структура наряду с элементами кристобалита (К-упаковка) содержит структурные элементы тридимита (Г-упаковка) или эти упаковки могут чередоваться с типами структурной упаковки α -кварца.

Известно также, что процесс образования тридимитовых элементов идет быстрее при наличии примесных элементов — ионов щелочных металлов и ОН-групп, которые способствуют экранированию поля отрицательного заряда Si_2O_7 -групп [41]. По Келмеру и Пое [42], фазовый переход кварц — кристобалит идет по механизму: упорядоченный кварц → неупорядоченный кварц (дислокации) → неупорядоченный кристобалит (дефекты наложения) → упорядоченный кристобалит. Все это указывает на достаточную вероятность и возможность образования индивидуальных α -кварца, и в частности халцедона с неупорядоченной в указанном смысле структурой.

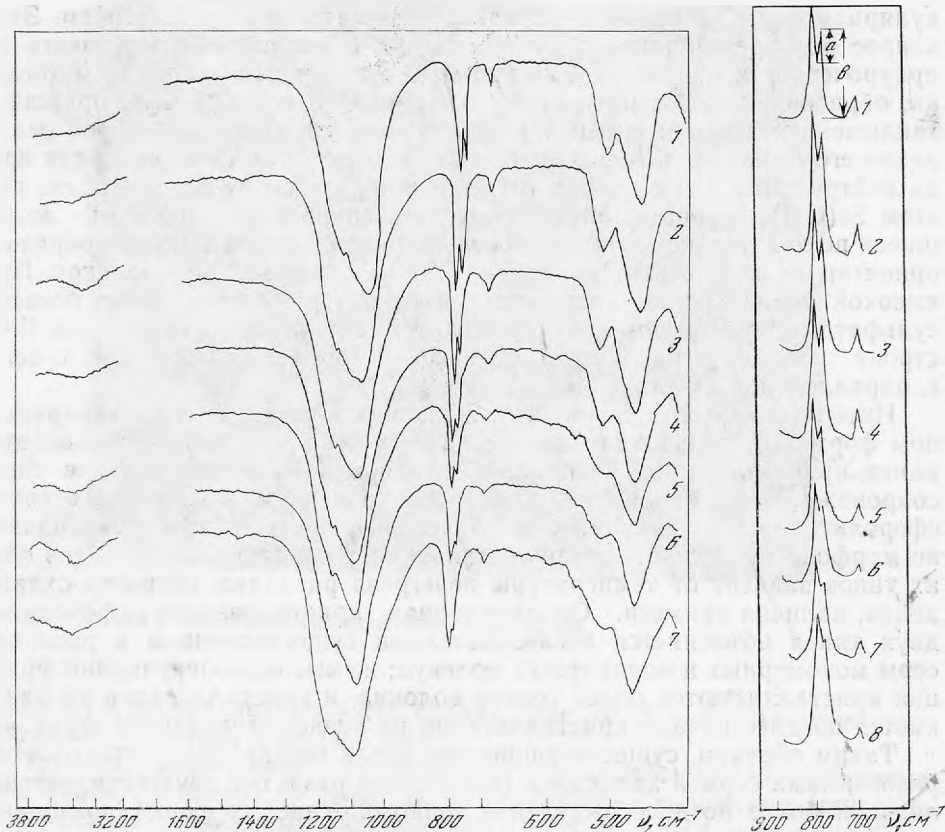


Рис. 24. Эволюция ИК спектров ряда халцедонов различной степени кристалличности
 1 — кварц высокой степени кристалличности; 2 — 70190; 3 — 63966; 4 — 45515а; 5 — 41935; 6 — 3435; 7 — 71270

Рис. 25. Зависимость вида дублета полос в области 800—780 см⁻¹ от степени кристалличности ряда халцедонов

1 — кварц высокой степени кристалличности; 2 — 70190; 3 — 34377; 4 — 39029; 5 — 3391; 6 — 17841; 7 — 3435; 8 — 71270

Инфракрасные спектры образцов халцедона были записаны на инфракрасном спектрофотометре UR-10 в диапазонах 1700—400 и 3800—3000 см⁻¹. Образцы были подготовлены в равных условиях и приблизительно равны по плотности. Исследованная серия образцов обнаруживает спектральную картину α-кварца: интенсивную полосу 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. 24, табл. 3). Однако сравнительный анализ спектров показывает, что имеются некоторые существенные различия. Если в качестве эталона взять спектр наиболее совершенного кристалла кварца (степень кристаллического совершенства оценивалась нами по оптическим свойствам, по соотношению интенсивностей отражений дифрактограмм и по визуально совершенной огранке и прозрачности кристаллов кварца), то очевидно, что изученный ряд халцедонов имеет ряд особенностей.

В целом спектральная картина к концу ряда постепенно меняется таким образом, что полосы становятся более диффузными; полоса 1167—1080 см⁻¹ уширяется за счет правого плеча до 1000—950 см⁻¹, интенсивность дублета 803—780 см⁻¹ уменьшается, в особенности пика

Таблица 3
Частоты полос поглощения инфракрасных спектров халцедонов

ν , см ⁻¹ , отнесение	70190	29034	70189	6	34377	63966	39029	45515a	3391	41995	17841	45515	3435	71270	
Si—O-валентные колебания	1167 1080	1165 1108	1165 1095	1165 1095	1167 1080	1164 1095	1165 1090	1165 1096	1165 1090	1170 1095	1165 1090	1165 1090	1165 1090	1167 1095	
Si—OH-деформационные колебания	960	1030 950	960	960	950	970	960	970	950	950	970	950	970	950	
Si—O—Si-колебания связанных SiO ₄ тетраэдров	802 783 695	803 783 695	802 783 695	802 783 695	800 782 695	801 783 695	803 785 695	802 783 695	802 783 695	801 785 695	802 785 695	802 785 695	800 781 695	800 785 695	801 783 695
O—Si—O-деформационные колебания	523 465	523 467	525 465	525 465	517 461	522 457	525 457	520 467	517 465	515 466	520 465	510 473	520 463	515 466	

Примечание. Исследовались образцы из месторождений: 70190 — Армянская ССР, 29034 — Нерчинский округ, 70189 — Армянская ССР, 6 — р. Зей, ДВК, 34377 — Армянская ССР, 63966 — Крымская обл., 39029 — Ставропольский край, 45515a — Грузинская ССР, 3391 — Исландия, 41995 — Южный Урал, 17841 — Дания, 45515 — Грузинская ССР, 3435 — о-в Цейлон, 71270 — Московская обл.

780 см⁻¹, интенсивность полос 525 и 465 см⁻¹ также уменьшается и в особенности «смягчаются» очертания пика 525 см⁻¹.

Кроме того, к концу ряда заметно увеличивается интенсивность поглощения в области 3600—3400 см⁻¹ и появляется новая полоса около 565—555 см⁻¹ (рис. 24).

Таким образом, все халцедоны независимо от степени кристалличности обнаруживают спектр α -кварца. Анализ спектров образцов халцедона также обнаруживает, что наиболее существенные изменения происходят в области спектра 800—780 см⁻¹. Вид дублета меняется при понижении кристалличности от четкого резкого дублета до дублета с менее резко разделенными пиками 800 и 780 см⁻¹ при пониженной интенсивности последнего; далее дублет вырождается, в сущности, в основной единичный максимум около 800 см⁻¹ со слабым плечом около 786 см⁻¹ (рис. 25).

Изменения происходят и в других областях спектра (рис. 24), например существенное изменение претерпевают полосы 525 и 467 см⁻¹ за счет уменьшения интенсивности пика 525 см⁻¹ главным образом. Однако дублет 800—780 см⁻¹ представляется более удобным для получения полуколичественной оценки степени сравнительной кристалличности кварца и халцедонов по данным инфракрасного спектрального анализа. «Среднее» положение по спектру, средняя интенсивность дублета, отсутствие суперпозиции других полос и большая чувствительность к структурным изменениям обусловили причину использования полосы 780 см⁻¹ для получения полуколичественного критерия кристалличности кварца и халцедонов.

Для наиболее совершенного кварца и серии халцедонов измерены величины a и b (рис. 25). Далее берется величина отношения $10 a/b$. Наибольшее значение величины $10 a/b$ было получено для хорошо ограненного совершенно прозрачного кристалла бразильского кварца. Для удобства оценки кристалличности была взята 10-балльная шкала. Для подсчета индекса кристалличности $K_{ик}$ кварца и халцедонов использовалось выражение $K_{ик} = f 10 a/b$, где $K_{ик}$ — индекс кристалличности; f — коэффициент пропорциональности, равный 2,5—2,8, найденный для использованного нами эталонного кварца; величина коэффициента пропорциональности f , варьирующая в зависимости от применяемого типа спектрофотометра, может систематически определяться при исследованиях для хорошо ограненного прозрачного кварца.

По сделанным нами расчетам, основанным на измерении индекса кристалличности $K_{ик}$ ряда халцедонов установлено, что халцедоны попадают в область индекса кристалличности от 8 до 0,85 и меньше.

На основании приведенных выше данных можно полагать, что для изученного ряда (рис. 24, 25), построенного по принципу уменьшения кристалличности к концу ряда и фиксирующего изменения таких свойств, как удельный вес, показатель преломления, соотношения интенсивностей отражений на дифрактограммах, уменьшения инфракрасного индекса кристалличности, очевидно, отражены следующие взаимозависимости этих характеристик для ряда халцедонов (табл. 4).

Падение кристалличности в соответствии с увеличением соотношения интенсивностей рентгеновских отражений 102 и 111 и полос поглощения в ИК-спектре (сравнительно с таковым для кварца) сопровождается:

- а) уменьшением $K_{ик}$ по данным ИК-спектра поглощения (от 8 до 0,85 и ниже при 10 у кварца);
- б) тенденцией падения удельного веса (от 2,63 до 2,57);
- в) тенденцией падения показателя преломления (от 1,544 до 1,536);
- г) некоторым увеличением содержания тридимитовой составляющей (полоса 565—555 см⁻¹), а как следствие этого — увеличением рыхлости структуры и соответственно уменьшением плотности;

Таблица 4
Зависимость физических свойств халцедонов от степени кристалличности

Образец	Месторождение	Уд. вес	Показатель преломления	Соотношение интенсивности отражений 102 и 111	ИК индекс кристаллич. $K_{ИК}$	Размер зерен, мкм	Содержание H_2O , %	Особенности ИК-спектров ν , cm^{-1}
70190	Армения,	—	1,544 1,541	2,5	8,25	4—0,5	Не обн.	Полосы 525, 467
29034	Нерчинский округ	—	1,545 1,541	2,5	8,09	2—0,2	0,24	523, 467
70189	Армения	—	1,544 1,540	2,6	7,5	1—0,2	0,23	525, 465
6	р. Зея	2,610	1,542 1,538	—	7,5	—	0,62	560, сл. полоса тридимита, 525, 465
34377	Армения Айвазляр	2,637	1,546 1,542	2,5	7,5	—	0,46	517, 461—неупоряд. α -кварц
63966	Крым, Карадаг	—	1,547 1,542	2,3	7,25	—	Не обн. До 0,39	525, 467
39029	Ставропольский край, Сев. Кавказ	2,642	1,545 1,541	2,6	5,25	—	0,96	525, 467
45515a	Грузия, Ахалцих	2,616	1,540	2,8	5,35	—	0,76	560, 520, тридимит, 467
3391	Исландия	2,614—2,611	1,539 1,534	3,7	4,0	1,5—0,07	0,68	555, тридимит, 517, 465
41995	Южный Урал, Гумбейка	—	1,537 1,534	3,6	3,4	—	1,38	558, тридимит, 515, 465
17841	Дания, о-ва Фаррерские	2,621	1,536 1,533	3,8—3,5	2,8	—	1,71	555, тридимит, 520, 465
45515	Грузия, Ахалцих	—	1,543	3,0	2,0	0,3—0,05	1,44	800, 781, 510, 473, диффузные полосы резко неупоряд. α -кварц тридимит
3435	о-в Цейлон	2,602	1,542 1,536	4,2	1,75	0,3—0,07	1,06	555, тридимит—много, 520, 467
71270	Московская обл., Ступино	2,573	1,536 1,534 1,531	4,6	0,85	0,1—0,07 и менее	0,68	555, тридимит—много, 515, 467

держания ОН-групп и в соответствии с этим уширением полосы около 970 см^{-1} , свидетельствующим о наличии большой водной компоненты;

е) увеличением неупорядоченности α -кварца, обнаруживаемого по смещению полос поглощения (от 525 до 515 см^{-1} и даже 510 см^{-1});

ж) увеличением компоненты (Si—OH)-связей;

з) увеличением диффузности всех полос ИК спектра, уменьшением интенсивности дублета $800\text{—}783\text{ см}^{-1}$, в особенности полосы 783 см^{-1} и полосы 520 и 467 см^{-1} (особенно 520 см^{-1}).

Для получения полуколичественного критерия оценки кристалличности халцедонов была использована дублетная полоса в области $800\text{—}780\text{ см}^{-1}$, что обуславливалось высокой чувствительностью полос, относимых к (Si—O—Si)-колебаниям, к структурному состоянию α -кварца. Эти спектральные изменения отражают характер структурных нарушений. Понижение кристалличности, по-видимому, оказывает особенно значительное влияние на мостиковые (Si—O—Si)-связи. Структурная неупорядоченность приводит к разрыву части (Si—O—Si)-связей с увеличением доли дискретности, к образованию (Si—OH)-связей. Поскольку с падением кристалличности увеличивается доля тридимитовой составляющей, а интенсивность полосы 555 см^{-1} растет, то последнюю, вероятно, можно отнести к (Si—O—Si)-колебаниям Si_2O_7 -трансгруппы тридимита. Можно думать, что «исчезающая» полоса 783 см^{-1} характеризует (Si—O—Si)-колебания тороидальных шестичленных колец в структуре кварца. Видимо, разрыв (Si—O—Si)-связей происходит с искажением и нарушением этих фрагментов структуры. Кроме того, отмечается, что увеличение тридимитовой составляющей происходит при наличии даже небольшого количества щелочных элементов, экранирующих поле отрицательного заряда «зеркальных» Si_2O_7 -групп, а химические анализы халцедонов (см. выше) показывают постоянное присутствие в них натрия.

В одном из последних исследований халцедонов авторами [32], вероятно, в связи с недостаточно широко кругом исследованных образцов халцедона, не отмечен ряд существенных для них отличий от крупнокристаллического α -кварца, как, например, достаточно резкое различие интенсивностей рефлексов дифрактограмм [9]. Кроме того, основное различие инфракрасных спектров заключается в изменении интенсивностей, как это было показано выше, полос дублета $800\text{—}780\text{ см}^{-1}$. Далее, авторы рассматриваемой работы, по-видимому, недостаточно точно цитируют нашу публикацию [43], где мы отмечали полосу 560 см^{-1} в спектрах ряда скрытокристаллических разновидностей кремнезема не как «чужую» и являющуюся атрибутом опала [32, 44], а как признак существования в кристаллической постройке тридимитовой составляющей. Мы придерживаемся этой позиции и в настоящее время, так как тридимитовая составляющая является обычным спутником понижения кристалличности кремнезема. Мы также хотели бы отметить, что спектр халцедона обнаруживает полосы молекулярной воды около 3440 и 1630 см^{-1} . Смещение полосы 525 см^{-1} к более низким частотам обусловлено увеличением неупорядоченности α -кварцевой структуры. Полоса 555 см^{-1} может не быть достаточно хорошо диагностируемой в спектре халцедона, основу которого составляет кварц высокой кристалличности.

В соответствии с литературными источниками и анализом имеющихся в нашем распоряжении данных можно предположить, что халцедоны составляют совокупность — ряд образований кремнезема, которые характеризуются некоторыми особенностями физических свойств и внутреннего строения.

«Основой» халцедонов по данным различных методов исследования является α -кварц. Ряд халцедонов составляет некоторую область кристалличности α -кварца и включает как представителей с внутренним

строением, почти полностью приближающимся к своему максимуму (при высокой кристалличности), так и представителей с пониженной кристалличностью, проявляющейся в неупорядоченности α -кварцевой структуры, с большей рыхлостью, включением компонента тримита и т. д. При понижении кристалличности происходит увеличение содержания (Si—OH)-связей, увеличение содержания молекулярной воды, понижение удельного веса, понижение показателя преломления.

Таким образом, к халцедонам, вероятно, следует отнести некоторый ряд тонкокристаллического кремнезема, включающий в себя образования с различной степенью кристалличности α -кварца. Ряд ограничен, с одной стороны, упорядоченным α -кварцем и, с другой стороны, кремнеземом со значительно разупорядоченной α -кварцевой структурой с нарушением трехмерной связи, т. е. с проявлением дискретности (Si—O)-мотивов, дислокаций; в дефектных участках — присутствие (Si—OH)-связей и переслаивание неупорядоченных пакетов тримитом. Одновременно в халцедонах, вероятно, содержится и некоторая доля кристобалита, который неупорядочен, о чем может свидетельствовать само присутствие тримитовой составляющей. Полоса α -кристобалита около 625 см^{-1} при его неупорядоченности практически не обнаруживается. Ряд заканчивается представителями в состоянии, близком к аморфному с существенно дислоцированной структурой.

Дифрактограммы халцедонов показывают размытую в разной степени картину α -кварца, ИК спектр подтверждает α -кварцевую природу халцедона. Однако спектр чаще в той или иной мере диффузный и искаженный в связи с уменьшением интенсивности и почти полным исчезновением некоторых полос.

Данные по электронно-микроскопическому изучению халцедона дают основание предположить, что степень кристалличности является функцией размера слагающих его зерен (см. табл. 4).

Таким образом, для большой группы халцедонов и других разновидностей кремнезема можно видеть значительное разнообразие типов нарушений совершенной периодичности кристаллической структуры. Можно полагать, что наиболее часто наблюдаются такие нарушения, как

1) позиционное нарушение, вызванное замещением инородными ионами и образованием точечных дефектов; примерами таких ионов могут служить обнаруживаемые в халцедонах и других представителях кремнезема OH-группы ионы щелочных металлов (Al^{3+} и др.), молекулы воды. Такого рода нарушения не являются преобладающими для халцедонов;

2) беспорядок, вызванный поворотом атомных групп, безусловно, имеет место, так как скрытокристаллические образования кремнезема, кристаллизующиеся при низких температурах, возможно коллоидальных масс, содержат вещество в состоянии, близком к стеклообразному. Стеклообразное состояние, как известно, характеризуется неупорядоченной ориентацией SiO_4 — тетраэдров, отчетливо проявляющейся в диффузности полос спектров;

3) наиболее типичным, по-видимому, для скрытокристаллического кремнезема является беспорядок, обусловленный образованием кластеров — так называемых гроздовых групп и начинающегося разделения на фазы. В этих случаях при кристаллизации соседствуют участки, отличающиеся способом увязывания в трехмерную сетку сходных строительных единиц с развитием промежуточных поверхностей, зерен, кристаллитов и т. д. При этом происходит потеря трансляционной симметрии. Для крайних случаев — при резком понижении кристалличности и переходе в стеклообразное состояние — сохраняется только ближний порядок. Эта картина в диапазоне высокая — низкая кристалличность отчетливо прослеживается для ряда изученных халцедонов, однако стеклообразное состояние не достигается. Влияние таких изменений внутреннего

спектры халцедонов с пониженной кристаллическостью отличаются диффузностью и исчезновением ряда полос.

Широкое распространение в природе скрытокристаллических и близких к аморфному состоянию разновидностей кремнезема обусловлено общим правилом закономерного возрастания энтропии для «смешанных» условий. Поскольку свободная энергия кристаллов с повышающейся неупорядоченностью возрастает, образование последних сдвигается в сторону низких температур, и, таким образом, реальность образования неупорядоченных и несовершенных по ряду параметров кристаллических построек кремнезема здесь весьма велика. В разупорядоченных кристаллах, как известно, обнаруживается большое разнообразие расположения и взаимной ориентации фрагментов кристаллической структуры и искажения симметрии строительных единиц, что благоприятствует зародышеобразованию и фазовому превращению, происходящему без больших затрат энергии или даже самопроизвольно. Фазовому превращению так же благоприятствует большое сходство строения модифициций SiO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии. М.; Мир, 1966.
2. Sosman R. B. The properties of silica. New York, 1927.
3. Correns C. W., Nagelschmidt G. Über Faserbau und optische Eigenschaften von Chaledon.— Ztschr. Kristallogr., 1933, Bd. 85, Hf. 3/4.
4. Хворова И. В., Дмитрик А. Л. Электронно-микроскопическое изучение кремнистых пород и вопросы их постседиментационного формирования.— В кн.: Литология и полезные ископаемые. № 1. 1969.
5. Hoss H. Nachtrag zu den Untersuchungen über die Petrographie kulmischer Kieselschiefer.— Beitr. Miner. Petrogr., 1959, Bd. 6, Hf. 4.
6. Midgley H. G. Chalcedony and flint.— Geol. Mag., 1951, v. 88, N 3; Min. Abstr., 1951, v. 11, N 7.
7. Folk R. L., Weaver C. E. A study of the texture and composition of chert.— Amer. J. Sci., 1952, v. 250, N 7.
8. Pelto C. R. A study of chalcedony.— Amer. J. Sci., 1956, v. 254, N 1.
9. Яковлева М. Е., Свешникова О. Л., Бут Т. С. О рентгеновской диагностике кварца и халцедона.— Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976. Вып. 25.
10. Murata K. J., Norman M. B. An index of crystallinity for quartz.— Amer. J. Sci., 1976, v. 276, N 9.
11. White J. F., Corwin J. F. Synthesis and origin of chalcedony.— Amer. Mineral., 1961, v. 46, N 1—2.
12. Greer R. T. Significance of the microstructure associated with dendritic crystal growth of microcrystalline chalcedony (α -quartz).— Proc. 6th Int. Conf. X-Ray Optics. a. Microanal. Tokyo, 1972.
13. Малеев М. Н. Свойство и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М.: Наука, 1971.
14. Monroe E. A. Electron optical observations of fine-grained silica minerals.— Amer. Mineral., 1964, v. 49, N 3/4.
15. Барсанов Г. П., Чистяков М. Б., Яковлева М. Е. Термические особенности халцедона.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978. Вып. 27.
16. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1961.
17. Тимофеев В. М. Халцедоны острова Суисари.— Тр. Императорского С.-Петербургского общества естествоиспытателей, 1912, т. 35, в. 5.
18. Леммлейн Г. Г. О скрученных кварцах.— ДАН, 1936, т. 4, № 6.
19. Леммлейн Г. Г. Наблюдения над скрученными кварцами.— Изв. АН СССР. Отдел. мат. и естеств. наук, 1937, № 5.
20. Marikawa Hideki, Nukui Akihiko, Iwai Shin-ichi. The texture of chalcedony.— Bull. Tokyo Inst. Technol., 1973, N 117.
21. Лодочкиков В. Н. Главнейшие породообразующие минералы. М., 1955.
22. Генши Г. Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973.
23. Weymouth J. H., Williamson W. O. Some physical properties of raw and calcined flint.— Miner. Mag., 1951, v. 29, N 213.
24. Jones F. T. Iris agate. Amer. Mineral., 1952, v. 37, N 7—8.
25. Braitsch O. Röntgenographische und optische Untersuchungen und fasrigen SiO_2 -Varietäten. Heidelberg.— Beitr. Mineral. und Petrogr., 1957, v. 5, N 4.
26. Wahl F. M., Grim R. E., Graf R. B. Phase transformations in silica as examined by continuous X-ray diffraction.— Amer. Mineral., 1961, v. 46, N 1—2.
27. Минералы. Справочник. Простые окислы, т. II, вып. 2. М.: Наука, 1965.
28. Логвиненко Н. В. Кварцин в каменноугольных породах Донецкого бассей-

- на.— Зап. Всерос. минерал. о-ва, 1947, ч. 76, в. 2.
29. *Закиров М.* Кварцин в палеогеновых глинах Приташкентского района.— ДАН УзССР, 1960, № 7.
 30. *Шайнюк А. И.* О псевдоморфозах кварцина и некоторых геохимических процессах в продуктивной толще Роздольского месторождения серы.— В кн.: Геология и геохимия месторождений твердых горючих ископаемых. 1965, вып. 1.
 31. *Кейт М. Л., Тутл О. Ф.* Значение вариаций точки превращения кварца.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. ИЛ, 1954.
 32. *Badia D., Mele, Frohlich.* François. Identification de la calcédoine par son spectre infrarouge.— С. г. Acad. Sci., 1975, D 281, N 2—3.
 33. *Литвинская Г. П., Белов Н. В.* Закон поясов и его антитезис в скрученных кварцах.— Кристаллография, 1966, т. 11, вып. 6.
 34. *Шмелев Л. В.* Способ определения свободной окиси алюминия в силикатных смесях.— Тр. науч.-исслед. керамич. института, вып. 14, 1928.
 35. *Pittman J. S.* Silica in Edwards limestone. Travis County, Texas.— Silica in Sediments, 1959.
 36. *Петровский А. Д., Шитов В. А.* Электроно-микроскопических структуры некоторых палеозойских силицитов Южного Урала.— В кн.: Литология и полезные ископаемые. 1969, № 4.
 37. *Веселовский В. С.* К учению о дисперсной структуре.— ЖФХ, 1936, т. 7, № 6, с. 911.
 38. *Васильев К. В., Веселовский В. С.* К учению о дисперсной структуре.— ЖФХ, т. 7, № 6, с. 918.
 39. *Folk R. L., Pittman J. S.* Lench-slow Chalcedony a new testament for vanished evaporites.— J. Sedimentary Petrology, 1971, v. 41, N 4.
 40. *Болотов И. Е., Клепцова Г. Н., Мельников П. С.* Два типа сферолитов, образующихся при кристаллизации расплавленной серы.— Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 2.
 41. *Flörke O. W.* Die Modifikationen von SiO₂.— Fortschr. Mineral., 1967, Bd. 44, N 2.
 42. *Kuellermer F. J., Poe T. I.* The quartz-kristobalite transformation.— J. Amer. Ceram. Soc., 1964, v. 47, N 6.
 43. *Плюснина И. И., Малеев М. Н., Ефимова Г. А.* Исследование скрытокристаллических разновидностей кремнезема методом ИК спектроскопии.— Изв. АН СССР. Сер. геологич., 1970, № 9.
 44. *Wilson M. Y., Russel J. D., Tait J. M.* A new interpretation of the structure of disordered α -cristobalite.— Contr. Miner., Petrogr., 1974, v. 47.