

М. Е. ЯКОВЛЕВА

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПРИЧИНА ОКРАСКИ ЯШМ КРАСНОГО ЦВЕТА

Проведенное автором в течение ряда лет изучение минералогического состава яшм связано преимущественно с более светлоокрашенными их представителями, а темные коричневые и красные яшмы как более трудоемкие исследовались в меньшей степени. Чтобы восполнить этот пробел тем более, что красные яшмы очень широко распространены в природе, ниже приведены полученные результаты, касающиеся минералогического состава некоторых красных яшм, состава и распределения в них красителя и влияния минералов примесей на основной тон окраски.

Исследованный материал помещен в табл. 1. Там же дана краткая химико-минералогическая характеристика образцов, основанная на микроскопии (иммерсия, прозрачные шлифы, аншлифы), дифрактоскопии, термографии (ДТА, ДТГ, ТГ), спектральных и химических анализах.

Главными минералами, слагающими исследованные красные яшмы, являются *кварц* и *халцедон*, представленные как однородным, так и резко неоднородным (Алтай, Каражал), чаще микрокристоллическим, реже микрозернистым (Алтай, Н. Тунгуска) и кристоллическим (Италия) агрегатом.

По преобладающему минералу выделяются яшмы халцедоновые, кварцевые и кварцево-халцедоновые. Диагностика очень тонкокристоллического кварца и халцедона, не отличимых друг от друга микроскопически, основана на рентгеновском методе (Яковлева и др., 1976), дополненном в ряде случаев данными термического анализа. Результаты, полученные этими методами, сопоставлялись с микроскопическими наблюдениями.

Сущность рентгеновского метода, позволяющего различать кварц и халцедон, заключается в следующем. На весьма близких дифракционных кривых этих минералов резко проявляется различная интенсивность отражений 110, 102 и 111. У халцедона отражение 110 слабее отражения 102, а у кварца, наоборот, отражение 110 сильнее, чем 102. В редких случаях как у кварца, так и у халцедона интенсивности этих отражений близки между собой. Кроме того, рефлекс 111 у обоих минералов слабее рефлекса 102, но высота пика 111 у халцедона всегда меньше половины, а у кварца больше половины высоты пика 102.

Помощь термического метода состоит в том, что на термограммах кварца четко проявляется пик модификационного ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ) превращения, тогда как на термограммах халцедона он отсутствует или незначителен и растянут (Минералы, 1965).

Сопоставление рентгеновских, термических и микроскопических данных исследованных образцов позволило выявить следующие их особенности. В халцедоновых яшмах Талкаского и Кусимовского месторождений под микроскопом различима примесь кварца в виде тонких прожилков и линзочек, но присутствие кварца не повлияло на четко проявленный халцедоновый характер дифрактограмм и это дало основание считать, что количество кварца в них незначительное. Яшма из Италии состоит из кристоллического слабо действующего на поляризованный свет агрегата, который легко принять за халцедон. Однако на дифрактограмме образца интенсивности рефлексов 110, 102 и 111 свидетельствуют о том, что он сложен кварцем.

Таблица 1

## Химико-минералогическая характеристика исследованных образцов

№ п/п	Образец	Месторождение	Название породы	Цвет	Вес. %				Спектральный анализ *	Минералогический состав		
					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	П.п.п.		Основной минерал	Окрашивающий	Существенная примесь
1	73399	Лигурийские Альпы, Италия	Яшма	Яркий красный, однотонный	2,94	0,18	0,07	2,02	$n$ Al; $\bar{n}$ Mg; o, $\bar{n}$ Ca	Кварц	Гематит	Гидрослюда, хлорит
2	76977	Р. Н. Тунгуска, Сибирь	Яшма	То же	2,15	Не обн.	0,07	1,32	o, on Al, Mg	Кварц и халцедон	Гематит	Нет
3	39772	Дер. Дорогомилowo, Москва	Кремень	»	0,42	0,16	0,04	1,09	o, on Al, Mg, Ca	Халцедон	Гематит	Нет
4	75944	Калиновское месторождение, Урал	Яшма	Коричнево-красный	2,50	0,09	0,06	0,68	$\bar{n}$ Al; o, n Mg	Кварц	Гематит	Диаспор
5	76978	Пос. Черепанихино, Алтай	Яшма	Красный пятнистый	12,10	0,16	0,09	0,32	o, on Al, Mg	Кварц	Гематит	Нет
6	35453	Дер. Наурузовo, Урал	Яшма	Коричнево-красный	1,66	0,34	0,29	1,01	$n/\bar{n}$ Al, Mg; o, $\bar{n}$ , Ca	Кварц	Гематит	Полевые шпаты, гидрослюда, хлорит, органика
7	39509	Пос. Кусимовo, Урал	Яшма	То же	0,81	0,16	0,05	1,33	$\bar{n}$ Al, Mg; o, $\bar{n}$ , Ca	Халцедон	Гематит	Гидрослюда, хлорит
8	76976	Оз. Талкаское	Яшма	Малиново-красный	3,29	0,55	1,34	1,34	$n$ , Al, n Ca $\bar{n}$ Mg, Na	Халцедон	Пьезонтит, гематит	Эпидот, альбит, хлорит
9	49363	Р. Вилюй, Якутия	Яшма	Коричнево-красный	0,97	0,18	0,06	2,28	$\bar{n}$ Al, Mg; o, $\bar{n}$ , Ca	Халцедон	Гематит	Гидрослюда
10	72854	Дер. Старомуйнаково, Урал	Яшма	Красно-коричневый	0,69	0,28	0,64	0,49	$\bar{n}$ Al, Ca; o, $\bar{n}$ Mg	Кварц	Пьезонтит (гематит?)	Актинолит, полевые шпаты, гранат, стильномелан
11	76975	Пос. Каражал, Казахстан	Яшма	Темно-красно-коричневый	5,16	Не обн.	0,04	1,82	o, on Al, Mg	Кварц (халцедон)	Гематит	Гидрогетит
12	76015	Гора Этукан, Урал	Яшма	То же	1,52	0,16	0,08	0,64	o, $\bar{n}$ Mg; o, on Al, Ca	Кварц	Гематит	Нет

\*  $\bar{n}=1-3$ ,  $n=4-6$ ,  $n=7-9\%$ .

Яшма с нижней Тунгуски, как показал шлиф, состоит из микрокристаллической смеси кварца и халцедона, количественные соотношения которых непостоянны. Термограмма и дифрактограмма образца отвечают кварцу. Яшма на основании микроскопических данных отнесена к кварцево-халцедоновой разновидности.

Среди исследованных яшм выделена группа образцов (Каражал, Калиновское, Старомуйнаково, Наурузово, Этукан), дифрактограммы которых не отвечают типичным дифрактограммам кварца и халцедона. Для них характерна равная интенсивность рефлексов 110 и 102, а высота пика 111 составляет ровно половину высоты пика 102. В шлифах и иммерсионных препаратах различимы единичные зерна кварца, но в целом яшмы этой группы обладают микрокриптокристаллическим сложением. Более определенными являются кривые ДТА, на которых во всех образцах четко выражено модификационное превращение кварца, из чего можно заключить, что он является существенной составной частью этих яшм.

Остается не решенным вопрос о том, почему же интенсивности рассматриваемых отражений в данной группе имеют как бы промежуточное значение между кварцевыми и халцедоновыми. Возможно, это связано с тем, что они сложены смесью кварца и халцедона, примером чего может служить образец из Каражала, в котором оба минерала различимы под микроскопом в редко встречаемых участках мелкозернистого сложения среди преобладающей микрокриптокристаллической массы. Но в то же время обращает внимание постоянство соотношений высоты пиков 110, 102 и 111 на дифрактограммах яшм с месторождений Урала, далеко отстоящих друг от друга. Это постоянство можно объяснить тем, что в яшмах, подвергшихся метаморфическому воздействию, кремнезем находится в промежуточном состоянии между халцедоном и кварцем. Возможно, это параморфозы кварца по халцедону, когда в развивающемся кварце частично сохраняется дефектное строение, заимствованное от замещаемого халцедона, в силу чего интенсивности трех рассматриваемых выше рефлексов, особенно III, оказываются уже не халцедоновыми и еще не кварцевыми, но ближе к последнему. На основании изложенного упомянутые выше яшмы с Урала отнесены к кварцевым.

В фундаментальных справочниках по минералогии сообщается, что в красных яшмах пигментирующим материалом является тонкорассеянный гематит (Бетехтин, 1950; Дэна и др., 1966). Специальные работы, освещающие этот вопрос, немногочисленны. К ним принадлежат исследования А. Е. Малахова и К. М. Надеяева (1940), А. Чаттерджи (Chatterjee, 1962), Л. Д. Медведева (1967), М. Е. Яковлевой (1973). Они касаются красных яшм Урала, Индии и Тянь-Шаня. В преобладающих случаях окраска вызывается гематитом. Однако сургучный тон яшмы горы Полковник А. Е. Малахов и Е. М. Надеяев объясняют присутствием гидратов окислов железа, а малиновый цвет яшмы дер. Старомуйнаково автор связывает с пьезомонтитом (Яковлева, 1973).

Окраска исследованных образцов связана с двумя минералами — гематитом и пьезомонтитом. *Гематит* присутствует в виде тончайшей пыли и мелких комочков пыли (рис. 1–3), единичных зерен размером 2–7 мкм, агрегатов тонких чешуек (рис. 4, 5) и микрокристаллических агрегатов с величиной зерен около 25 мкм, (рис. 6). Он хорошо выявляется рентгеном при минимальном содержании около 1,5%. Красная окраска вызывается только тонкодисперсным пылевидным гематитом. Микрокристаллические выделения гематита при небольшом количестве не оказывают влияния на цвет образца, но при значительном — придают породе серый оттенок. Иногда микрокристаллический гематит образует скопления, создающие кружевной рисунок стально-серого цвета, четко выделяющийся макроскопически на красном фоне.

В образце из Каражала совместно с гематитом развит гидрогетит, образующий желтые пятна, различимые под бинокляром. Он хорошо прояв-

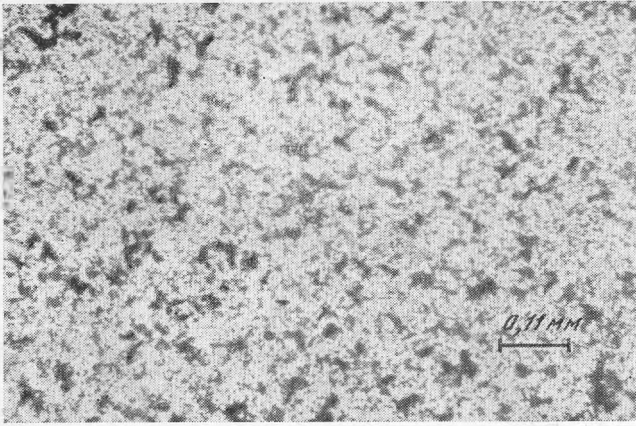


Рис. 1. Гематит в кварце, дер. Дорогомилowo (Московская обл.) Прозрачный шлиф, без анализатора

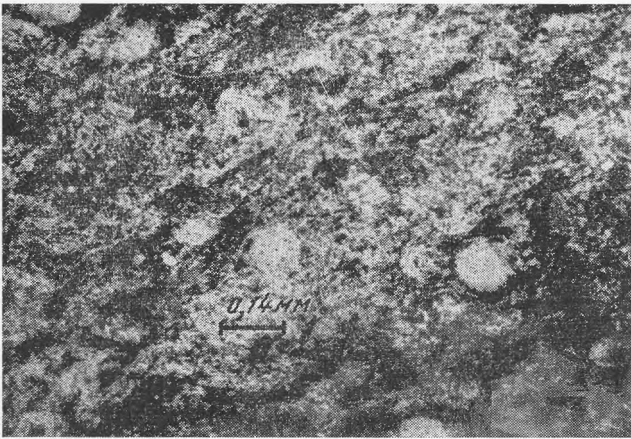


Рис. 2. Гематит в яшме, месторождение Калиновское. Южный Урал. Прозрачный шлиф

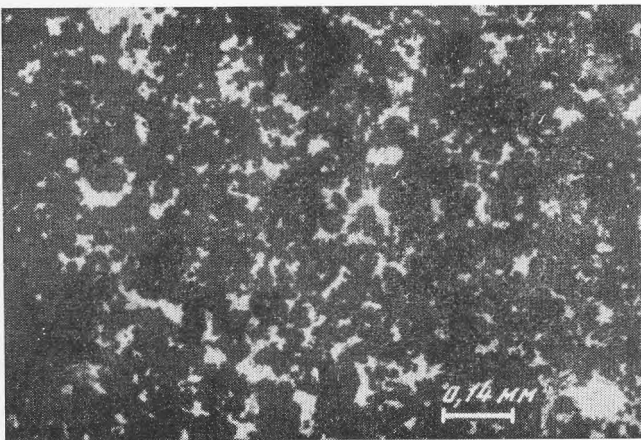


Рис. 3. Комочки пылевидного гематита в яшме р. Нижняя Тунгуска. Прозрачный шлиф, без анализатора

Рис. 4. Тонкочешуйчатый гематит в яшме, дер. Старомуйнаково (Южный Урал). Аншлиф, без анализатора

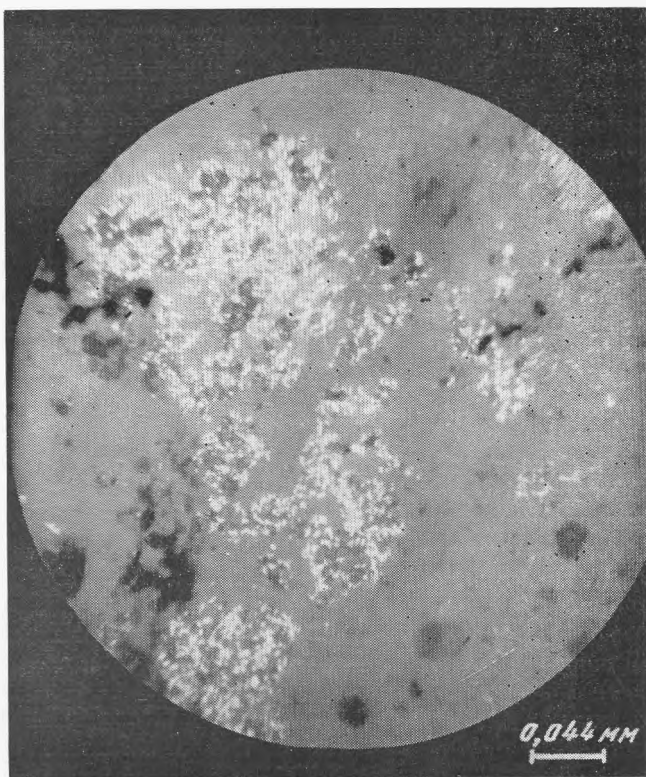
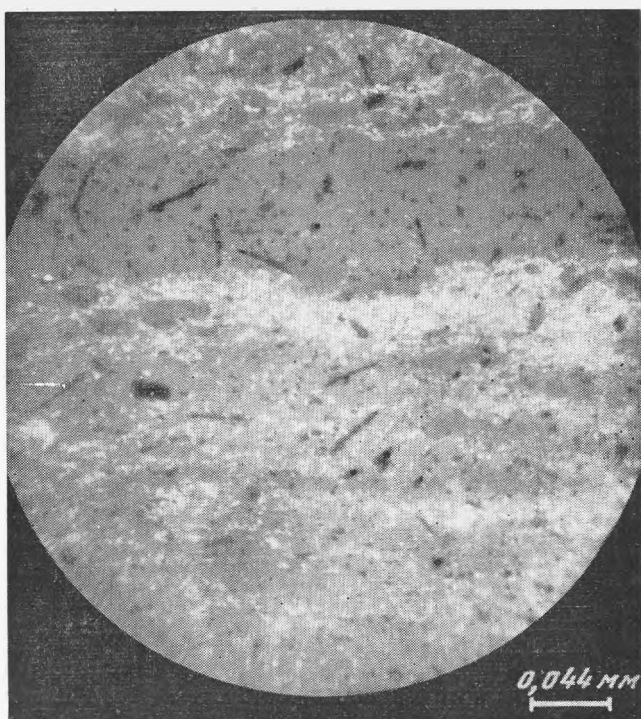


Рис. 5. Тонкочешуйчатый гематит в яшме, пос. Черепанихино (Алтай). Аншлиф. Черные пятна — дефекты шлифа. Без анализатора.

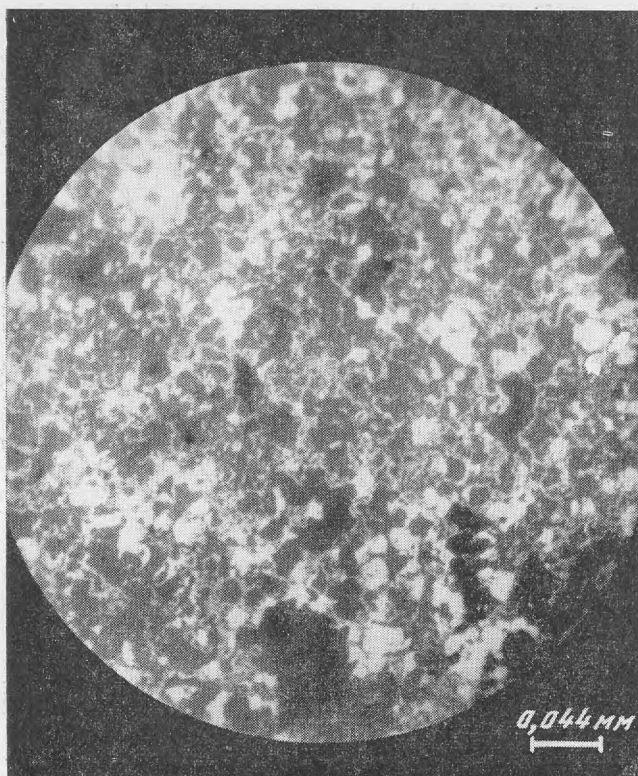


Рис. 6. Микрoзернистый гематит в яшме, пос. Каражал (Казахстан). Аншлиф, без анализатора

ляется на кривой ДТГ остановками при 75 и 300° (рис. 7), связанными с потерей воды. Гидрогетит не оказывает заметного на глаз влияния на темно-вишневый цвет образца.

В противоположность гидрогетиту примесь к гематиту *пьемонтита* в яшме с Талкаского месторождения придает красному цвету малиновый оттенок. Пьемонтит образует зерна величиной от 7 до 40 мкм и редко больше (рис. 8). Он равномерно распределен в породе и, если считать, что весь марганец, содержащийся в породе (1,34%  $MnO$ ), входит в состав пьемонтита в виде  $Mn^{3+}$ , то количество пьемонтита составит около 14%. На кривой нагревания имеется эндотермическая остановка при 900°, вызванная потерей воды пьемонтином (рис. 7); рентгеном хорошо улавливаются пьемонтит и гематит.

В яшме красно-коричневого цвета с месторождения Старомуйнаково содержится, как показал химический анализ (табл. 2), незначительное количество окиси железа, и если всю ее принять за гематит, то он составит около третьей части процента. Учитывая также, что гематит концентрируется в тончайших полосочках (рис. 4), имеющих стально-серый цвет, можно считать, что практически он не влияет на основную окраску яшмы. В то же время в образце содержится около 6% пьемонтита и его диагностический пик (2,90 Å) хорошо различим на дифрактограмме. Кроме того, отдельные тонкие слои описываемой яшмы обогащены чешуйками стильпомелана коричневого цвета размером до 0,1 мм в длину (рис. 9). Количество стильпомелана оценить трудно, но он, по всей вероятности, является той примесью, которая своим коричневым цветом затушевывает малиновую окраску, вызываемую пьемонтином. Ранее описанная яшма ярко-малинового цвета с этого месторождения (обр. 72835) окрашена только пьемонтином (Яковлева, 1973).

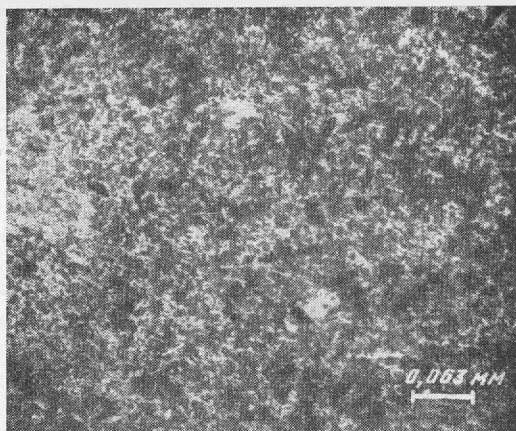
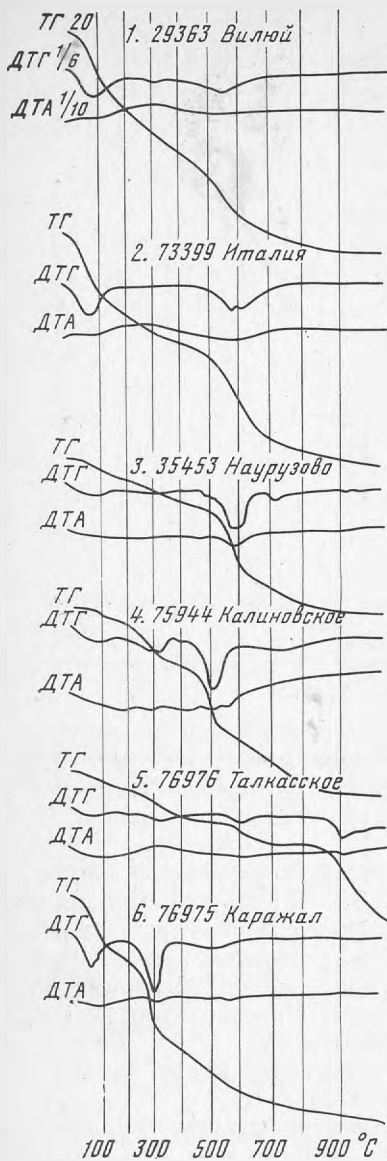


Рис. 8. Пьомонтит в яшме, оз. Талкаское. Урал. Прозрачный шлиф, увел. 150, без анализатора

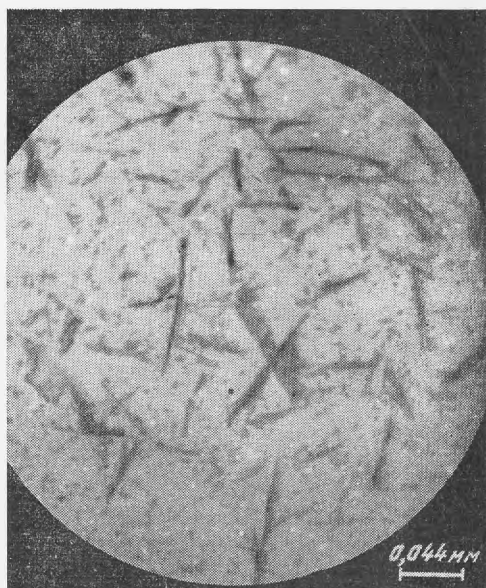


Рис. 7. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА, ДТГ, ТГ) яшм: 1 — обр. 29363, р. Виллюй; 2 — обр. 73399, Италия; 3 — обр. 35453, дер. Наурузово (Урал); 4 — обр. 75944, месторождение Калиновское (Урал); 5 — обр. 76976, оз. Талкаское (Урал); 6 — обр. 76975, Каражал (Казахстан)

Рис. 9. Стильпномелан в яшме, дер. Старомуйнаково (Урал). Аншлиф, без анализатора

Необходимо отметить, что в некоторых исследованных образцах установлена примесь минералов, влияние которых на окраску никак не устанавливается. В Старомуйнаковской яшме рентгеном обнаружен *гранат*, диагностический пик которого (2,67 Å) проявлен очень четко. В яшме из Италии присутствует значительное количество *гидрослюда*, хорошо выявляющейся рентгеном (четкие пики 9,8, 4,47, 2,57 Å) и термическим анализом (две эндотермические остановки при 100 и 600°, рис. 7). Химический анализ яшмы и приближенный пересчет его на количественный

Таблица 2

Химические анализы яшм и пересчет их на минералогический состав

Окисел					Минерал				
	1	2	3	4		1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	81,16	88,44	90,76	93,04	Кварц, халцедон	69,5	77,4	87	84,7
TiO <sub>2</sub>	0,42	Не обн.	0,11	0,05	Гидрослюда	24	6	10	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,82	4,60	3,73	2,06	Хлорит	3,5	4	2	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,94	1,66	0,97	0,69	Гематит	3	1,6	1	0,3
FeO	0,18	0,34	0,18	0,28	Полевые шпаты	—	11	—	4
MnO	0,07	0,29	0,06	0,64	Пьмонтит	—	—	—	6
MgO	1,16	0,94	0,53	0,49	Гранат	—	—	—	3
CaO	0,27	0,44	0,27	1,66	Актинолит	—	—	—	2
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,13	0,29	0,18					
K <sub>2</sub> O	0,37	2,33	0,60	0,37					
П.п.п.	2,02	1,01	2,28	0,49					
Сумма	99,53	100,13	99,78	99,95					

1 — Обр. 73399, Лигурийские Альпы, Италия; 2 — Обр. 35453, дер. Наурузово, Урал; 3 — Обр. 29363, р. Вилюй, Сибирь; 4 — Обр. 72854, дер. Старомуйнаково, Урал.

минералогический состав приведены в табл. 2. Значительное количество гидрослюды содержится также в яшме с р. Вилюй; она установлена термическим анализом (эндотермические остановки с потерей веса при 100 и 550°, рис. 7) и подтверждена данными химического анализа (табл. 2). Рентгеном гидрослюда не обнаружена.

Яшма Наурузовского месторождения содержит гидрослюду и хлорит, хорошо улавливаемые рентгеном (хлорит — 14,04, 7,01, 3,52 Å; гидрослюда — 9,8 Å). На кривой нагревания отмечается эндотермическая остановка при 600°, связанная с потерей веса (рис. 7). Яшма содержит, как показали рентген и химический анализ, также значительное количество калиевого полевого шпата, не различимого под микроскопом. Пересчет химического анализа на минералогический состав приведен в табл. 2.

Кусимовская яшма по своему минералогическому составу близка к Наурузовской, но содержит меньше окиси железа.

В яшме Калиновского месторождения есть примесь гидратов глинозема, на что указывают повышенное содержание глинозема (Al — 1—3%) в химическом составе яшмы и потеря веса в интервале 450—550° С (рис. 7). Отсутствие окрашивания порошка спиртовым раствором ализарина дает основание полагать, что развит диаспор, количество которого составляет единицы процентов (рентген не улавливает).

Почти на всех термограммах исследованных образцов хорошо проявлено окисление входящей в их состав органики при температуре 310—350° С, особенно хорошо фиксирующееся при больших навесках. Прокаливание яшм Калиновского, Кусимовского, Наурузовского, Этуканского и Каражальского месторождений показало, что только Наурузовская яшма изменила свой цвет, стала более яркой, цвет же других образцов не изменился.

Для сопоставления с яшмами исследован один образец кремня однотонного ярко-красного цвета из Дорогомиллова, Московской области. Кремь сложён микрокриптокристаллическим халцедоном, в котором иногда встречаются различимые под микроскопом мелкие линзочки, выполненные кварцем и кварцином. Красная окраска вызвана тончайшей пылью и мелкими комочками гематита, равномерно рассеянными в халцедоне (рис. 1). Ге-



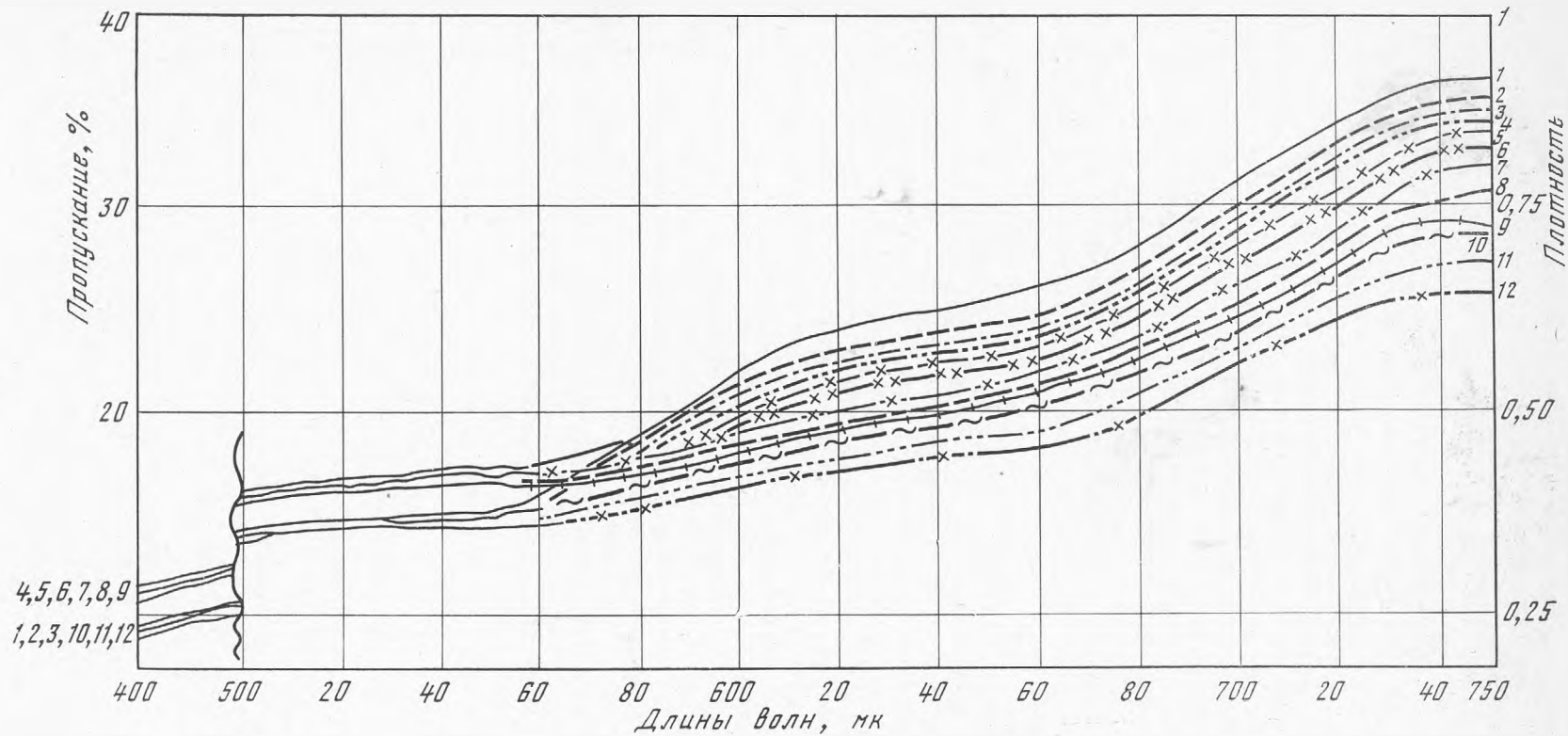


Рис. 10. Кривые спектральных отражений

Обр. 1—12 соответствуют табл. 1.

матит определен на основании термического анализа: при навеске образца около 3,3 г отсутствует пик потери воды, свойственный гидратированной окиси железа.

Для объективной характеристики цвета изученных образцов были сняты на спектрофотометре СФ-10 их спектры отражения, представленные на рис. 10, из которого видно, что все спектральные кривые очень близки друг к другу. Спектрофотометрическая оценка цвета в данном случае не дала желаемых результатов. По этому поводу Т. А. Печкова (1970, стр. 24) пишет следующее: «В то время, как физика цвета позволяет характеризовать цвет количественно, путем измерений или расчетов, цветовые ощущения, зависящие от многочисленных факторов, пока еще не поддаются количественному учету» и «если, например, два окрашенных образца имеют одинаковую доминирующую длину волны, то это не значит, что они всегда будут казаться нам одинаковыми по цветовому тону». Все это, отмечает Т. А. Печкова, следует иметь в виду при получении объективных характеристик для оценки цвета.

В табл. 1 образцы расположены в том же порядке, что и на рис. 10, т. е. от обладающих относительно более сильным отражением до обладающих более слабым. При сопоставлении отражательной способности или цвета образцов с содержанием в них окисного железа видно, что между ними нет прямой зависимости. Так, если рассматривать образцы, окрашенные только гематитом, то оказывается, что самый яркий образец (Италия) и самый темный (Этукан) содержат почти равное количество гематита. Кроме того, красный кремень из Дорогомилова, содержащий 0,52%  $Fe_2O_3$  и цвет которого обусловлен гематитом, обладает более сильным отражением, чем яшма с Алтая, также окрашенная гематитом, в составе которой 12%  $Fe_2O_3$ . Отсутствие зависимости может быть объяснено различной дисперсностью пылевидного гематита, присутствием органики, что проявилось на яшме из Наурузова, и присутствием зернистого гематита стально-серого цвета, как в яшме Алтая и Каражала.

В заключение следует подчеркнуть, что красный цвет яшм в исследованных нами образцах связан большей частью с тонкодисперсным гематитом, реже с пьмонтитом, а также со смесью гематита и пьмонтита. Присутствие органики, зернистого гематита и стильномелана оказывает заметное влияние на основной тон окраски.

Как установлено ранее, примесь гетита так же может влиять на окраску, обусловленную гематитом (Яковлева, 1976), но в исследованных образцах гетит отсутствует, а примесь гидрогетита в яшме Каражала не вызывает заметного изменения цвета, что может быть связано с малым количеством его.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бегелгин А. Г.* Минералогия. Гостехиздат, 1950.
- Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К.* Система минералогии. Минералы кремнезема. «Мир», 1966.
- Малахов А. Е., Наделяев К. М.* Генетические особенности месторождений орских пестроцветных яшм.— Труды и материалы Свердловского Горного ин-та, вып. 6, 1940.
- Медведев Л. Д.* О фациальной природе нижнеордовикских яшм хребта Джетым-Тоо.— Докл. АН СССР, 1967, 175, № 4.
- Минералы, т. II, вып. 2. «Наука», 1965.
- Печкова Т. А.* Инструментальная оценка цвета минералов. ВНИИТЭ, 1970.
- Яковлева М. Е.* Яшмы дер. Старомуяново, Учалинского района, Южного Урала.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 23. «Наука», 1973.
- Яковлева М. Е., Свешникова О. Л., Бут Т. С.* О рентгеновской диагностике кварца и халцедона.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 25. «Наука», 1976.
- Яковлева М. Е.* Минералогический состав и структура некоторых разновидностей яшм, связанных с основными эффузивами.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 25. «Наука», 1976.
- Chatterjee A.* Mineragraphy and genesis of jasper associated with the B.H.J. Rocks of Keonjhar, Dist. Orissa.— Sci. and Cult., 1962, 28, N 5.