

Т. К. СУХУШИНА

О МИКРОТВЕРДОСТИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Твердость минералов — сложное свойство, зависящее от ряда причин.

Для определения твердости минералов существует ряд методов. Наиболее элементарный, основанный на сопротивлении к царапанию (шкала твердости по Моосу), и более точные определения твердости к истиранию (абразивная твердость), твердость ударом, твердость на вдавливание и другие. Изучение твердости кварца производилось рядом авторов разными методами, результаты их определений сведены Фронделем (Fron- del, 1962) в табл. 1.

Эти данные показывают, что твердость кварца различна на разных гранях (анизотропия твердости) и свидетельствуют о том, что разными методами определения твердости на самом деле определяются различные механические характеристики кварца. Наиболее интересным для минералогии является метод определения микротвердости, т. е. определение твердости путем вдавливания пирамид Кнупа или Викерса. В литературе имеется ряд отрывочных данных определения микротвердости кварца преимущественно на грани (10 $\bar{1}$ 0). Эти данные сведены нами в табл. 2.

При сопоставлении величин микротвердости кварца, измеренных разными авторами, обращает на себя внимание то, что измерение проводилось в основном по грани (10 $\bar{1}$ 0). Наиболее низкие значения получены Кнупом и Винчелом при вдавливании пирамидой Кнупа. Остальные измерения проводились при вдавливании пирамидой Викерса и вполне сопоставимы. Наиболее высокие величины были получены В. Ф. Барабановым, возможно, это обусловлено тем, что измерения им проводились на кристалле из рудоносной жилы в отличие от других авторов, измерявших микротвердость на кристаллах типа горного хрусталя, т. е. содержавших минимальное количество примесей.

Специальные исследования микротвердости и хрупкости кварца были проведены Е. В. Цинзерлинг (1948) на кварцах секториального и зонарного строения. В результате было установлено: 1) микротвердость уменьшается, а хрупкость возрастает вблизи жидких и газовых включений, 2) темноокрашенные и способные окрашиваться рентгеновскими лучами участки кварца отличаются меньшей микротвердостью, большей неоднородностью и хрупкостью, чем бесцветные и слабоокрашенные; 3) меньшая микротвердость наблюдается для участков кварца, «загрязненных» изоморфными примесями.

Противоположная последнему выводу Цинзерлинг точка зрения высказывается Фронделем: «Твердость кварца уменьшается с уменьшением содержания других элементов в твердом растворе» (Fron- del, 1962).

Таблица 1

Определение твердости кварца разными методами

Метод определения твердости	Характер объекта	Порядок твердости направления граней	Автор, год
Царапание		$(10\bar{1}0) > (0001)$ на др. формах, кроме (0001) гв. $>$ по оси b , чем $\perp b$	Берндт, 1919
Абразивная твердость:			
1) истирание на карборундовом круге;	Пластинка	$(10\bar{1}1) > (10\bar{1}0) > (01\bar{1}1)$	Ингерсон, Рамш, 1942; Кузнецов, 1953
2) истирание вращающегося кварцевого диска;	Диск, вырезанный \perp оси a	$(10\bar{1}0) > (10\bar{1}1) \geq (0001) > (01\bar{1}1)$	Деннинг, Конрад, 1959
3) истирание кварцевого диска инструментом с алмазом	Диск, вырезанный \perp оси c	$(10\bar{1}0) > (0001)$	Шфаф, 1884
4) истирание абразивом сфер из природного и синтетического кварца;	Сферы	$(0001) < (10\bar{1}0) < (01\bar{1}1) < (10\bar{1}1)$	Харлбат, 1961
5) грани призмы противостоят истиранию и разрезанию больше, чем направление $\perp c$		$(10\bar{1}0) < (0001)$	Ишикава, 1915 Энгельхардт, 1912
Твердость удара (удар песком)		$(10\bar{1}1) > (10\bar{1}0) > (0001) > (01\bar{1}1)$	Холмквист, 1922
Микротвердость (вдавливание пирамидой Кнупа)	$(10\bar{1}0)$ $(01\bar{1}1)$ $(10\bar{1}1)$	$(10\bar{1}0) > (10\bar{1}1)$ и $(10\bar{1}0) > (01\bar{1}1)$	Винчелл, 1945
Микротвердость (вдавливание пирамидой Викерса)	(0011) $(11\bar{2}0)$ $(10\bar{1}0)$	$(11\bar{2}0) > (0001)$	Цинзерлинг, 1948
Микротвердость (вдавливание пирамидой Викерса)	$(10\bar{1}0)$	$(10\bar{1}0) > (0001)$	Тэйлор, 1949

Таблица 2

Определение микротвердости кварца

Автор, год	Кнуп, 1939	Винчелл, 1945	Тэйлор, 1949	Алтайвет-технология, 1946	Цинзерлинг, 1948	Дангльс, 1949	Неловкина, 1957	Бови, 1958	Лебедева, 1961	Баранов, 1960	Ориентировка
Микротвердость, $кГ/мм^2$	710—790	666—902	1103—1260	1120	990 (беспв.) 770 (длмч.)	1200	925—1057	1097—1150	1023—1236	1445	$(10\bar{1}0)$ (0001) $(10\bar{1}1)$ $(01\bar{1}1)$

Однако количественных детальных исследований в этом направлении ни тот, ни другой автор не приводят и однозначного решения влияния изоморфных примесей на твердость кварца пока не имеется.

Задачей нашего изучения являлось детальное изучение анизотропии микротвердости кристаллов кварца с повышенным содержанием примесей из кварц-шеелитовых жил и пегматитовых тел одного из массивов

Краткое описание изученных образцов

№ образца	Месторождение	Характеристика образца
914	Подмосковье, Озеры	Сростки прозрачных, бесцветных бипирамидальных кристаллов из жеоды в известняках
927	Нагольный Кряж	Пьезокристалл бесцветный, призматического габитуса
598	Центральный Казахстан	Кристалл из пегматитового тела полупрозрачный, слабодымчатой окраски, призматического габитуса, с довольно ясной спайностью по (1011)
95	Центральный Казахстан	Кристалл из кварц-шеелитовой жилы полупрозрачный, бесцветный, призматического габитуса
595	Центральный Казахстан	Кристалл из кварц-шеелитовой жилы полупрозрачный, бесцветный, пластинчатый с хорошо развитыми гранями (1010) и слабо развитыми (1100) и (0111).
5	Центральный Казахстан	Кристалл из кварц-шеелитовой жилы полупрозрачный, бесцветный, уплощенный по призме

Центрального Казахстана и, для сравнения, кристаллов с минимальным содержанием примесей из Нагольного кряжа и Подмосковья. Примеси определялись спектральным анализом. Описание изученных методом микротвердости образцов кварца дано в табл. 3.

Для всех изученных кристаллов (Центральный Казахстан) характерно присутствие газовой-жидких включений от долей микрона до 0,03 мм, а для образцов № 598 и № 95 также и твердых включений. В образце № 598 это включения кристаллов пирита (величина ребра грани 3—5 мм), а в образце № 95 — чешуйки светлой слюды от 0,1 до 0,5 мм и пластинки молибдена до 1,5 мм в диаметре.

По Козну и Самнеру появление дымчатой окраски при облучении рентгеновскими лучами указывает на изоморфное вхождение примесей в решетку кварца (Coehen, Sumner, 1958). Учитывая их данные для ориентировочного определения вхождения примесей в решетки исследованных образцов они были подвергнуты облучению рентгеновскими лучами (W-излучение, время излучения от 1 часа 30 мин. до 3 час.). Облучение вызвало дымчатую окраску всех образцов из Казахстана — №№ 598, 95, 595,5, тогда как №№ 927, 914 не окрасились даже и при более длительном облучении. Те же образцы были подвергнуты спектральному анализу в лаборатории ИГЕМ АН СССР, аналитик А. С. Дудыкина (табл. 4).

При сопоставлении данных спектрального анализа обращает на себя внимание повышенное содержание примесей в образцах №№ 5, 595, несколько более низкое — в образцах №№ 598, 95 и наименьшее — в образцах №№ 914, 927. Для установления зависимости величины микротвердости от количества примесей эти образцы изучались на приборе ПМТ-3. Измерения проводились на приполированной поверхности естественных граней (1010), (0111), (1011), а также на распиленной || (0001) и приполированной поверхности. На каждом образце изучалось по 20 участков с наименьшими дефектами (по возможности без трещин и включений), с нагрузками 100, 50 и 20 г. Для уменьшения субъективных ошибок один и тот же отпечаток измерялся окуляр-микрометром три раза и брались средние значения. Определение микротвердости было начато с установления анизот-

Таблица 4

Спектральные анализы образцов

Элемент	№ 595	№ 5	№ 598	№ 95	№ 914	№ 927
Be	0,0002	—	—	—	—	—
P	—	0,003	0,001	—	—	—
Mn	0,0002	0,0001	0,0003	0,0003	0,0001	0,0001
Pb	0,0002	0,0001	0,0001	—	0,0001	—
Sn	0,0001	—	—	—	0,0005	—
Nb	0,0003	0,0005	0,0005	0,0003	—	—
Ga	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	—	—
Li	0,001	0,001	—	—	—	—
Ge	0,0001	0,0001	—	—	—	0,001
Cu	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,002
Ag	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	—	0,0001
Na	0,001	0,001	0,001	0,001	—	—
Zn	0,001	0,002	0,001	0,001	—	0,01
Ti	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,001	0,001
Ni	—	0,0001	—	0,0001	—	—
Zr	0,002	—	0,003	—	0,003	—
Mg	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00п	0,00п
Al	0,02	0,01	0,003	0,003	0,003	0,00п
Fe	0,001	0,001	0,0001	0,0005	0,003	0,00п
Cr	0,0001	0,0001	0,02	—	—	—
Ca	0,03	0,01	—	0,03	—	—
Sr	0,001	—	—	0,001	—	—

ропии твердости 1 рода (Лебедева, 1961), т. е. измерения значения микротвердости на одной грани в зависимости от ее ориентировки относительно алмазной пирамиды. Для этой цели на приполированной поверхности (10 $\bar{1}0$) брались отсчеты через каждые 45°. В результате получены следующие цифровые данные (табл. 5).

Сравнивая коэффициенты анизотропии твердости (отношение максимальной величины микротвердости к минимальной — $K_H = \frac{H_{\max}}{H_{\min}}$) (Лебедева, 1961) трех образцов можно отметить незначительные колебания: $K_H = 1,2-1,3$ и отсутствие определенной направленности изменения чисел твердости с ориентировкой.

После определения анизотропии I рода были проведены определения микротвердости на гранях: (10 $\bar{1}0$), (0001), (01 $\bar{1}1$), (10 $\bar{1}1$), т. е. исследовалась анизотропия II рода (табл. 6). Установлено уменьшение твердости в следующем порядке: (10 $\bar{1}0$) > (0001) > (01 $\bar{1}1$) > (10 $\bar{1}1$), что согласуется с данными Тэйлора, Винчелла и др. (см. табл. 1, 2). Сопоставление значений микротвердости для образцов кварца с различным содержанием примесей (см. табл. 7) Табл. 7 составлена по данным спектрального анализа и полученных значений микротвердости. Из табл. 7 видно, что образцы (№ 5, 595) с повышенным содержанием примесей и незначительным количеством включений характеризуются более низкими значениями микротвердости, чем образцы (№№ 914, 927) с минимальным количеством примесей. Для образцов (№№ 95, 598) с большим количеством газовой-жидких и твердых включений и несколько пониженным содержанием примесей отмечается повышение величин микротвердости для одних граней

Таблица 5

Микротвердость на гранях призмы ($кг/мм^2$)

№ п/п	№ 927	№ 598	№ 95
1	1119	1297,5	1057
2	1119	1057	1057
3	1195	1175,5	1358,5
4	934	1057	1123
5	1176	1057	1097,5
6	1176	1079	1079
7	1233	1013	1036
8	1100	1013	1123
K_H	1,3	1,8	1,3
Трещины	Единичные	Единичные	Много

Таблица 6

Микротвердость на разных гранях кристаллов

№ образца	Месторождение	Включения	Трещины	Нагрузка, г	Ориентировка	$H_{ср}$	H_{min}	H_{max}	K_H
927	Нагольный Кряж	Нет	Нет	100	(10 $\bar{1}0$)*	1147	1100	1195	1,01
			Единичные	и 50	(0001)	1138	1007,6	1195	1,15
			Единичные	50	(01 $\bar{1}1$)	845	835	1123	1,2
914	Подмосковье, Озеры	Нет	Нет	50	(10 $\bar{1}0$)	1144	1086	1214	1,12
			Нет	50	(0001)	1129	976,8	1195	1,2
598	Массив Каракамыс пегматитовое тело	Газово-жидкие, много	Единичные	50	(10 $\bar{1}0$)	1175	991	1494	1,5
		Единичные	Много		(0001)	1123	877	1389	1,5
		Единичные	Много		(01 $\bar{1}1$)	810	720	1211	1,6
95	Массив Каракамыс, шеелитовый карьер	Газово-жидкие и твердые, слюда, много	Мало	50	(10 $\bar{1}0$)	1175	848	1195	1,3
		Много, преобладают твердые	Мало		(0001)	1057	836	1252	1,4
		Много, преобладают твердые	Много		(01 $\bar{1}1$)	1013	753	1206	1,6
595	Шеелитовый карьер	Газово-жидкие, единичные	Много	100 и 50	(10 $\bar{1}0$)*	956	848	1069	1,3
		Газово-жидкие, единичные	Мало		(10 $\bar{1}0$)	1025	781	1145	1,4
				50	(0001)	976	762	1119	1,4

* При нагрузке 100 и 50 г были получены одинаковые величины микротвердости.

Т а б л и ц а 7

Зависимость твердости ($\mu\Gamma/\text{мм}^2$) от количества примесей

№ образца	595	5	598	95	927	914
Суммарное количество примесей	Повышенное		Среднее		Минимальное	
(10 $\bar{1}$ 0)	946	1025	1175	1175	1147	1147
(0001)	—	976	1123	1057	1138	1129
(01 $\bar{1}$ 1)	—	—	810	1013	845	—
(10 $\bar{1}$ 1)	—	—	685	991	781	—

и понижение для других. Суммируя полученные данные нельзя сделать однозначного вывода о связи микротвердости с примесями и из-за отсутствия точного критерия проявления изоморфизма в изученных образцах. Однако можно отметить в отдельных образцах тенденцию к уменьшению микротвердости с увеличением примесей. Параллельно с исследованиями микротвердости кварца (см. табл. 6) проводилось наблюдение над проявлением хрупкости. Как известно, хрупкость характеризуется количеством трещин, направлением трещин, возникающих при определении микротвердости. Первоначально предполагалось провести все измерения микротвердости при нагрузке 200 г как рекомендуется С. И. Лебедевой (1961) для минералов подобной группы твердости. Однако из-за большого количества трещин, появляющихся вокруг отпечатка, пришлось нагрузки уменьшать до 100, 50 и 20 г. Оказалось, что на гранях (10 $\bar{1}$ 0) и (0001) единичные трещины появляются даже при нагрузке 20 г. Наименее хрупкими являются грани (10 $\bar{1}$ 0) и (0001). Таким образом, для хрупкости кварца также характерна анизотропия, проявляющаяся в порядке, обратном микротвердости: (10 $\bar{1}$ 1) > (01 $\bar{1}$ 1) > (0001) > (10 $\bar{1}$ 0). Хрупкость возрастает около газово-жидких и твердых включений, что подтверждают данные Е. В. Цинзерлинг (1948).

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Независимо от присутствия включений и изоморфных примесей, входящих в структуру кварца, намечается следующий порядок уменьшения микротвердости и возрастания хрупкости: (10 $\bar{1}$ 0), (0001), (01 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 1).

2. При увеличении примесей в кварце микротвердость уменьшается (см. табл. 7).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Б а р а б а н о в В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Л., 1961, стр. 60.
- Д м и т р и е в С. Д. Применение прибора микротвердости ПМТ-2 конструкции М. М. Хрущова и Е. С. Берковича для диагностики минералов. — Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 78, вып. 4, 1949, стр. 241—252.
- И к о р н и к о в а Н. Ю. Микротвердость на примере брукита. — Докл. АН СССР, 1948, т. IX, № 7, 1329—1332.
- К у з н е ц о в В. Д. Взаимное плифование различных кристаллов. — Докл. АН СССР, 1953, 89, № 2, 271—274.
- Л е б е д е в а С. И. О микротвердости минералов. — Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 6, 1961, стр. 89—110.

- Лебедева С. И., Разенкова Н. И. Исследование микротвердости изоморфного ряда колумбит-танталит.— Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 7, 1961, стр. 113—117.
- Лебедева М. И. Применение метода микротвердости для диагностики минералов.— Матер. совещания по новым методам исследования в минералогии и петрографии, 1963, стр. 118—127.
- Мокиевский В. А. Зависимость формы отпечатка от симметрии граней кристаллов при определении твердости методом вдавливания алмазной пирамиды.— Кристаллография, 1959, 4, вып. 3, стр. 410—413.
- Поваренных А. С. Зависимость твердости минералов от состояния химической связи.— Докл. АН СССР, 1957, 112, № 6, 1098—1101.
- Поваренных А. С. Твердость минералов и определяющие ее факторы.— Зап. Узб. отд. Всес. минер. об-ва, вып. 12, 1958, стр. 67—78.
- Пудовкина И. А. Точные методы определения отражательной способности и твердости рудных минералов.— В кн.: «Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов». Госгеолтехиздат, 1957, стр. 139—184.
- Франк-Каменецкий В. А. По поводу проявления микроизоморфизма в кварце.— Кристаллография, 1960, 5, вып. 4, стр. 650—654.
- Хрущов М. М. О выборе основного метода определения твердости минералов.— Заводск. лабор., 1947, 13, № 9, 1121—1129.
- Хрущов М. М., Бабичев М. А. О связи между твердостью вдавливания и твердостью при соплифовывании металлов и минералов.— Заводск. лабор., 1957, 23, № 2, 224—228.
- Хрущов М. М., Беркович Е. С. О методике определения твердости особо твердых тел.— Зав. лаб., 1950, № 2, 193—196.
- Цинзерлинг Е. В. Исследование твердости и хрупкости кварца зонарного и секториального строения методом вдавливания.— Докл. АН СССР, 1948, 60, № 6, 1033, 1036.
- Coehen A. J., Sumner G. G. Relationships among impurity contents, color centers and lattice constants in quartz.— Am. Mineral., 1958, 43, N 1—2, p. 58—69.
- Robertson F. Knoop hardness numbers for 127 opaque minerals.— Geol. Soc. Amer. Bull., 1961, 72, N 4, p. 621—638.
- Fron del C. The System of Mineralogy, v. III. Silica Minerals, 1962.
- Кнооp F., Peter G., Emerson W. I. Sensitive pyramidal—diamond tool for indentation measurement.— Res. Nat. Bureau Stand., 1939, 23, N 1, p. 39—63.
- Taylor E. W. Correlation of the Mohs's scale of hardness with the Vickers's hardness numbers.— Mineral Mag., 1949, 28, p. 718—721.
- Winchell H. The Knoop microhardness tester as a mineralogical tool.— Amer. Mineral., 1945, 30, N 9—10, p. 583—596.
- Berndt G. Festigkeit von Quartz. Verh. deutsch. phys. Ges., 1919, 21, 110, S. 110—117.
- Denning R. M., Conrad M. A. Directional grinding hardness of quartz by peripheral grinding.— Amer. Mineral., 1959, 44, N 3—4, p. 423—428.
- Engelhard W. Untersuchungen über die Schliefhärte des Quarzes und anderer Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten. Nachr. Ac. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl., N 2, 1942, S. 257.
- Eppler W. F. Über die relative Korrosionshärte des Achates und einiger anderer Mineralien.— Zbl. Min., Abt. A, N 1, 1941, S. 1—10.
- Hurlbat C. S. Unpubl. data, 1961.
- Holmquist P. I. Einfluss der Tenazität auf die Schleifhärte einiger Mineralien.— Geol. För. Förhandl., 1922, Bd. 44, H. 3—4. s. 485—504.
- Ichikawa S. Studies on the Etched Figures of Japanese Quartz. — Amer. J. Sci., 39, 1915, 455—473.
- Pfaff F. Das Mesosklerometer, ein Instrument zur Bestimmung der mittleren Härte der Kristallflächen.— Sitzber. math.— phys. Cl. d. k.b. Akad. d.W. zu München H—II, 1884, 255.