

Г.П. БАРСАНОВ, М.Е. ЯКОВЛЕВА

МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОДЕЛОЧНЫХ И ПОЛУДРАГОЦЕННЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНЕЗЕМА

Целью работы, результаты которой изложены в предлагаемой статье, являлось детальное минералогическое изучение хорошо известных в камнерезной и ювелирной практике поделочных и полудрагоценных камней, обычно относимых к структурно-текстурным разновидностям халцедона разной окраски, текстуры, расцветки и т.д. На материалах, имеющихся в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана АН СССР, нами проведено исследование хризопраза, сапфирина, так называемых сардеров и карнеолов, кахолонга, плазмы и гелиотропа, моховиков, а также некоторых кремней, широко применявшихся в указанных целях. Мы поставили своей задачей выявить характерные текстурно-структурные особенности каждой разновидности, дать каждой из них минералогическую характеристику главных минералов, слагающих "матрицу" и принадлежащих группе кремнезема, и минералов-примесей, так как с этим в сумме связаны внешние отличия их окраски, рисунка и т.д.

Предлагаемое исследование явилось продолжением аналогичной работы, выполненной нами ранее [1–3] для собственно халцедонов, и поэтому естественно, что многие положения в настоящей статье опираются на данные, установленные в этих работах (а также при исследовании яшм) и здесь подробно не аргументируются.

Хризопраз

Согласно данным, приведенным в капитальном труде Хинтце [4], первоначально хризопразом называли разные зеленые скрытокристаллические минеральные образования, состоящие существенно из кремнезема, но в 1775 г. Леманн перенес это название на зеленый камень из Силезии, в составе которого в 1797 г. Клапрот впервые установил содержание 1% NiO, тем самым связав зеленый цвет с присутствием соединений никеля. Циркель (1901 г.) и Чермак (1905 г.) отнесли хризопраз из Силезии к халцедону. Несколько ранее Бауэр (1896 г.) охарактеризовал хризопраз как роговик — плотный кварц, и отделил "истинный" хризопраз от применявшегося в ювелирном процессе халцедона, искусственно окрашенного раствором никеля в зеленый цвет.

В учебнике по минералогии Г. Лебедева (1907 г.) [5] хризопразом также назван роговой камень, окрашенный солями никеля. В "Системе минералогии" Э.С. Дана (1911 г.) [6] сказано, что хризопраз — это халцедон, окрашенный окисью никеля. А.Е. Ферсман в монографии "Драгоценные и цветные камни России" (1922 г.) [7] назвал хризопразом просвечивающую разновидность халцедона и кремня, окраска которого вызвана соединениями никеля. Более конкретное определение мы находим в труде "Минералы коры выветривания Урала" И.И. Гинзбурга и И.А. Рукавишниковой (1951 г.) [8], которые считают, что хризопраз Урала является тонкой смесью халцедона и гарниерита. Затем Дж. Дэна с соавторами в 1962 г. в "Системе минералогии" — фундаментальном труде, касающемся минералов группы кремнезема [9], отметили, что хризопраз это яблочно-зеленая просвечивающая разновидность халцедона, окраска которого обусловлена рассеянными частицами гидратированного силиката никеля.

Наконец, в 1975 г. появились результаты исследований хризопраза с конкретного месторождения — Сарыкулболды, Казахской ССР. В статьях М.Д. Дорфмана с соавторами [10] и Л.В. Никольской с соавторами [11] сделано заключение, что окраска хризопраза вызвана примесью минерала типа Ni-сапонита. Самому же кремнезему свойственна неоднородность микроструктуры, выраженная в смене участков собственно α -кварца халцедоновыми участками. Кроме того, отмечено присутствие α -тридимита и большого количества гелеобразных включений, напоминающих аморфный аллофан [11]. Содержание окиси никеля в луково-, яблочно-, травяно- и го-

Таблица 1
Характеристика исследованного хризопраза

Образец	Месторождение	Цвет и прозрачность	Рентген		Термика		Световая микроскопия
			Отношение интенсивностей 102/111 минералов "матрицы"	Отражения (А) минералов-примесей	Потеря веса в % до 1000°С	Остановки за счет минералов-примесей (t, °С)	
30214 М	Сарыкул-болды КазССР	Грязновато-зеленый, темный, полупрозрачный	2,4–2,6;	4,62 4,59 4,48 } гр. серпентина	1,9–2,1	360–органика 830–талк или гр. серпентина	Кварцин, халцедон, кварц, талк ($n_g - 1,581$);
30215 М	Там же	Голубовато-зеленый, светлый, полупрозрачный	гр. халцедона	3,10 – талк	1,2	940 – талк	структура неоднородно-зернистая
3345ПДК	Силезия.	Желтовато-зеленый, просвечивает	2,0; кварц	3,07 – талк	1,3–1,7	350–органика 850 – талк	Кварц; структура микро-зернистая
3902ПДК		Голубовато-зеленый неоднородный, полупрозрачный	2,3; гр. халцедона	4,39 – тридимит 3,07 – талк	1,7	850 – талк	Кварцин халцедон, талк ($n_g - 1,593$); структура неоднороднозернистая
6334ПДК	Кимперсай, КазССР	Желтовато-зеленый, темный, очень слабо просвечивает	3,4; гр. халцедона	4,60 } талк-стеатит 3,11 } 2,49 } 2,56 } гр. серпентина 2,43 }	2,7 3,2	370 – органика 900 – талк	Талк ($n_g - 1,568$); $n_p - 1,547$); органика структура криптокристаллическая
74805	Шкляри, Польша	Голубовато-зеленый, полупрозрачный	2,24; гр. халцедона	Нет	1,3	850 – талк или гр. серпентина	Кварцин, халцедон; структура неоднородно-зернистая

лубовато-зеленом хризопразе колеблется от 0,29 до 0,61% [10]. В хризопразе из Шкляр (Нижняя Силезия, ПНР) отмечено, что содержание NiO достигает 1,11% [12].

Таким образом, авторы, исследовавшие хризопраз с Урала и Казахстана, полагают, что это тонкокристаллический кремнезем, представленный халцедоном или смесью, состоящей из халцедона, α -кварца и α -тридимита, окрашенный в зеленый цвет никель-содержащим силикатом разного состава на разных месторождениях – гарниеритом или сапонитом.

Из коллекции Минералогического музея нами подобран и исследован хризопраз с месторождений Урала, Казахстана и Польши, полученные основные характеристики которого сведены в табл. 1. Ниже изложены результаты изучения образцов в световом и электронном микроскопах, а также с помощью рентгеновского, термического, спектрального и химического методов.

Исследование шлифов показало, что различимыми в световом микроскопе минералами кремнезема, составляющими хризопраз, являются чаще всего смеси кварцина и халцедона или кварцина, халцедона и кварца. Но встречается и хризопраз, сложенный микрокристаллическим α -кварцем (обр. 3345 ПДК), а также криптокристал-

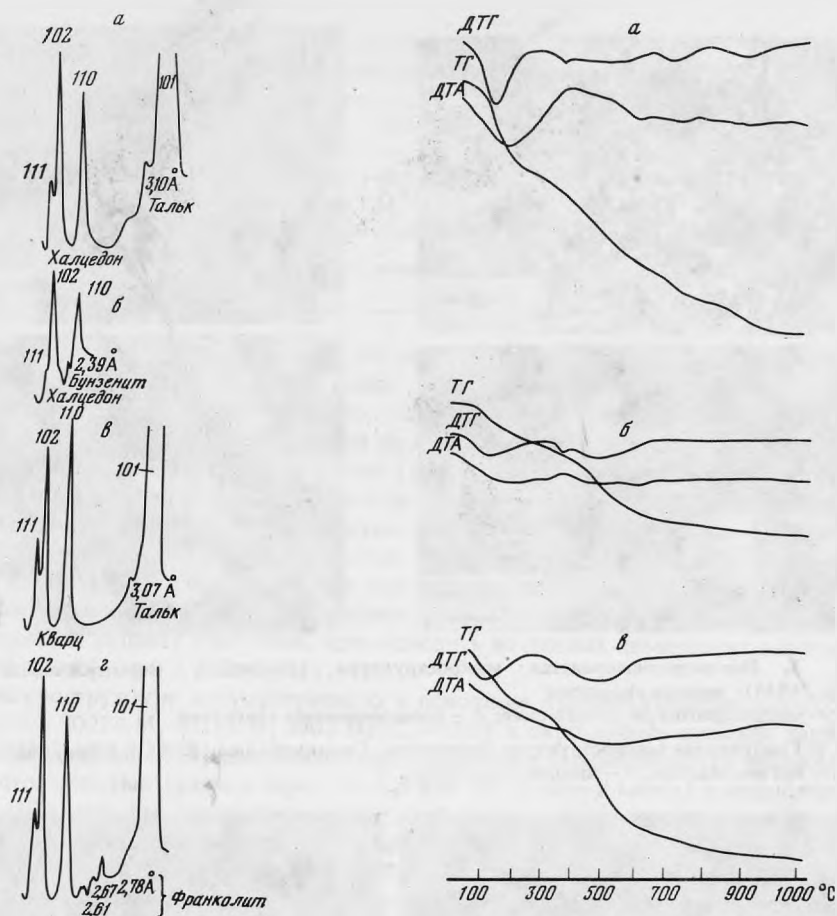


Рис. 1. Дифрактограммы

а — хризопраз Сарыкулболды, КазССР (обр. 30215 м); интенсивности отражений 110, 102 и 111 отвечают группе халцедона; отражение 3,10 Å (006) принадлежит тальку; б — хризопраз, Кимперсай, КазССР (обр. 6334 ПДК); интенсивности отражений 110, 102 и 111 отвечают группе халцедона; отражение 2,39 Å (111) принадлежит бунзениту; в — хризопраз, Силезия, Германия (обр. 3345 ПДК); интенсивности отражений 110, 102 и 111 отвечают α-кварцу; отражение 3,07 Å (006) принадлежит тальку; г — кремнь, р. Нил, Египет (обр. 3574); интенсивности отражений 110, 102 и 111 отвечают группе халцедона; отражения 2,78, 2,67, 2,61 Å принадлежат франколиту

Рис. 2. Дериватограммы

а — хризопраз, Силезский район (обр. 6334 ПДК); б — сердолик, р. Тулдун, Бурятская АССР; в — кремнь, Изюм, УССР (обр. 5702); двухступенчатая потеря веса, характерная для группы халцедона; прогиб кривых ДТГ при 340–375°С отвечает примеси органического вещества

лической, ближе не определимой массой кремнезема, размер зерен которой уходит за пределы разрешающей способности светового микроскопа (обр. 6334 ПДК).

Рентгеновская диагностика кварца и халцедона основана на сравнении интенсивностей отражений 102 и 111 на дифрактограммах [1]. В изучаемых образцах хризопраза она соответствует микроскопическим наблюдениям, но при этом, как видно на рис. 1, применение рентгена позволило установить следующее: в смесях, состоящих из кварца, халцедона и кварца (образцы из Сарыкулболды, рис. 1, а), последний присутствует в подчиненном количестве и не оказывает ощутимого влияния на интенсивности вышеотмеченных отражений, которые отвечают халцедоновой группе; в образце 6334 ПДК криптористаллический кремнезем также принадлежит группе халцедона (рис. 1, б); для хризопраза, состоящего из кварца (обр. 3345 ПДК, рис. 1, в), характерно соотношение интенсивностей отражений 102 и 111, равное 2, ранее отмеченное для красных яшм Урала [13] и объясняемое как структурно-промежуточное состояние кремнезема между кварцем и халцедоном. В обр. 3902

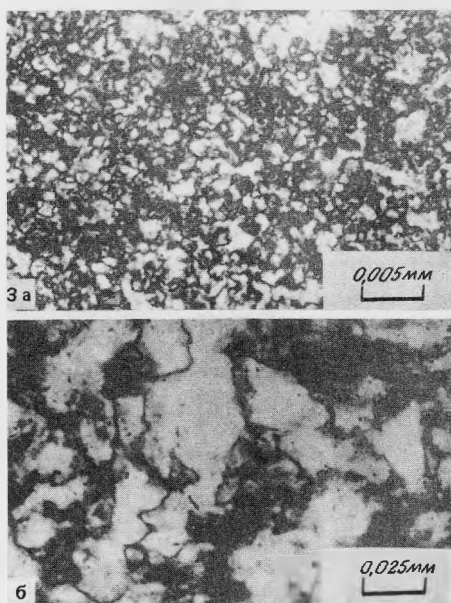


Рис. 3. Неоднороднозернистая микроструктура хризопраза, Сарыкулболды, КазССР (обр. 76844); николи скрещены

а — микрокриптокристаллическая; *б* — микрозернистая структура

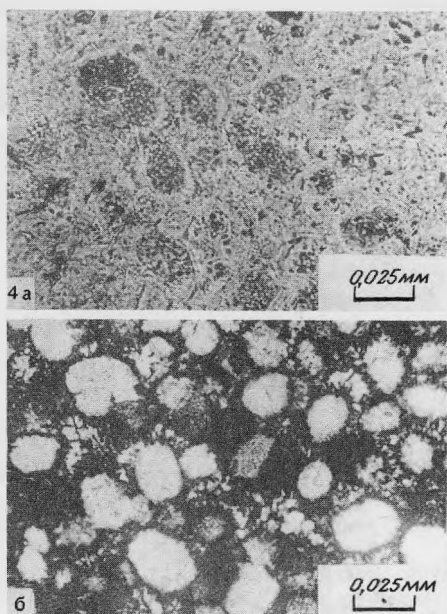


Рис. 4. Глобулярная микроструктура хризопраза, Сарыкулболды, КазССР (обр. 76844)

а — без анализатора, *б* — николи скрещены

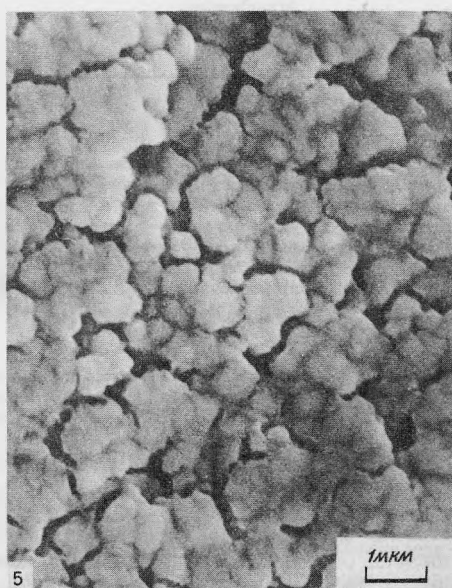


Рис. 5. Глобулярная структура хризопраза в сканирующем электронном микроскопе, Шкляри, ПНР (обр. 74805); травление HF, напыление углем и серебром



Рис. 6. Глобулярная структура хризопраза в сканирующем электронном микроскопе, Шкляри, ПНР (обр. 74805); без травления и без напыления

ПДК, сложенном кварцином и халцедоном, по дифрактограмме установлено присутствие α -тридимита.

Минералы-примеси, различимые под микроскопом, представлены во всех образцах в основном тонкочешуйчатым тальком и иногда бурыми комочками органического вещества. Тальк бесцветный, оптически одноосный, отрицательный с показателями

Таблица 2
Неполный химический состав хризопраза* (вес. %)

Образец	Fe ₂ O ₃	FeO	NiO	MgO	CaO	H ₂ O	П.п.п.
30215 М	0,01	0,27	0,29–0,61 ^{2*}	0,23	0,09	1,21	Не обн.
74805	0,70	0,23	до 1,11 ^{3*}	0,51	0,24	1,67	0,62
6334 ПДК	0,40	0,31	4,20–5,08	1,41	0,19	2,58	1,38

Выполнены в Минералогическом музее, аналитик Г.А. Осолоджкина. ^{2}Данные из статьи [10].

^{3*}Данные из статьи [12].

преломления n_g около 1,581 и 1,593 или n_g около 1,568, n_p около 1,547. Различия в величинах показателей преломления лежат в пределах известных для талька и связаны с количеством железа, изоморфно замещающего магний. Тальк и присутствующий иногда серпентин проявляются на дифрактограммах хризопраза в виде слабых, но четких характеристических пиков (рис. 1, а, в), и особенно хорошо фиксируются на дериватограммах, полученных из больших навесок, отражающих также при термическом исследовании присутствие органического вещества (рис. 2, а).

Порошок хризопраза из Казахстана окрасился спиртовым раствором ализарина. Это дает основание предполагать в нем примесь гидратов глинозема [14], что согласуется с высказанным предположением [11] о присутствии аллофана. Максимальное содержание гидрата глинозема, если исходить из данных химических анализов [10], достигает 4% (при 2,73% Al₂O₃).

Микроструктура полупрозрачного в основном кварцин-халцедонового хризопраза (обр. 30214 М, 30215 М, 3902 ПДК, 74805) в скрещенных николях характеризуется неоднородной зернистостью, выражающейся в перемежаемости участков микрокриптозернистых (размер зерен 10–1,5 или 30–5 мкм и менее) с микрозернистыми (60–30 мкм), что отражено на рис. 3, а, б. В явно зернистых участках при наблюдении без анализатора хорошо различимо глобулярное сложение с размерами глобулей 0,015–0,2 мм в диаметре. Форма глобулей — от овальной до многогранной. У крупных глобулей хорошо проявлено тонкозональное строение, заключающееся в чередовании зон с разными показателями преломления. Среди последних иногда различимы тальковые зоны шириной до 7 мкм, в пределах которых оси N_g чешуек талька ориентированы параллельно зоне (обр. 3902 ПДК). Глобули при скрещенных николях в одних случаях сохраняют свои очертания, видимые при одном николе (рис. 4, а, б), в других — теряют их, и при этом конфигурация зерен, видимая в скрещенных николях, совершенно иная, чем при одном.

Различимые под микроскопом чешуйки талька достигают 30–80 и редко 120 мкм, причем в обр. 6334 ПДК тальк равномерно распределен в криптокристаллической, не действующей на поляризованный свет массе халцедона.

Микроструктура кварцевого хризопраза (обр. 3345 ПДК) микрозернистая с величиной изометричных зерен кварца не более 30 мкм. Тальк в нем микроскопически неразличим. Он обнаружен рентгеном (отражение 3,07 Å) и на дериватограммах (остановка при 850°С).

Неполный химический состав некоторых образцов хризопраза приведен в табл. 2. По данным полуколичественного спектрального анализа¹, во всех исследованных образцах присутствуют десятки доли процента Fe, Al, Na; сотые — Mn, Ca, Cr; от сотых до тысячных — As; тысячные — Cu, Ti. Кроме того, в некоторых образцах содержатся: от сотых до тысячных долей процента Zn; тысячные доли — Pb, Ba, Co, V, Y и от тысячных и меньше — Be.

Если считать, что весь магний, содержащийся в хризопразе, входит в состав талька, то количество последнего в обр. 30215М из Казахстана составит около 0,7%, в обр. 74805 из Польши — 1,6 обр. 6334 ПДК с Урала — 4,5%, что примерно соответствует микроскопическим наблюдениям.

Учитывая обнаруженное микроскопически и по дифрактограммам постоянное и относительно значительное отражение талька (реже серпентина) и установленное химически количественное отношение между MgO и NiO, трудно согласиться с

¹Выполнены в ИГЕМ АН СССР, аналитик А.И. Голудзина.

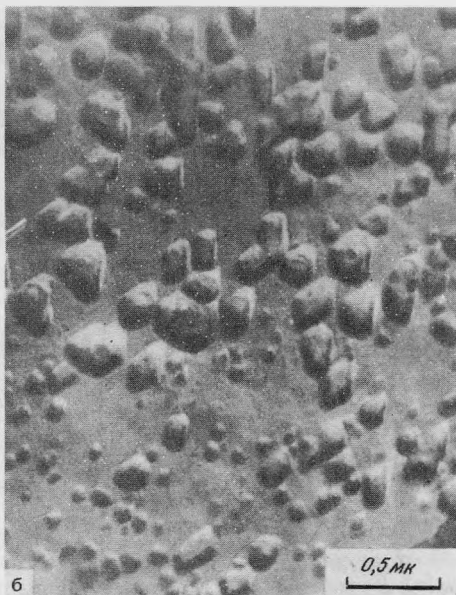
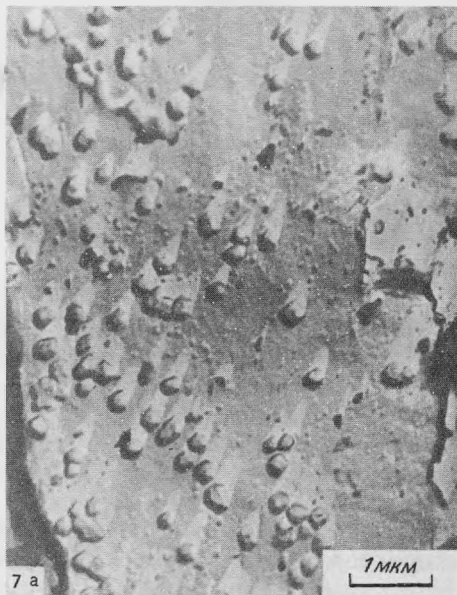


Рис. 7. Реплики с хризопраза, Кимперсай, КазССР (обр. 6334 ПДК), без травления (а)

Хорошо проявлены кристаллы бунзенита (б)

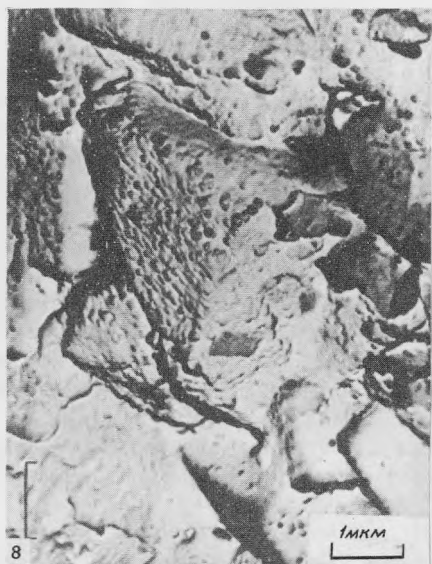


Рис. 8. Реплика с хризопраза, Шкляри, ПНР (обр. 74805); травление HF

Бунзенит на кристаллах халцедона

выводами авторов работ [8, 10, 11], что все количество последнего, а следовательно, и окраска хризопраза связаны с магнезиально-никелевыми силикатами типа гарниерита или сапонита. Очевидно, следовало искать в примесях какие-то другие, не содержащие MgO никелевые минералы.

Исследованию под электронным сканирующим микроскопом² были подвергнуты два образца хризопраза. Один (обр. 74805) был предварительно протравлен HF, а затем подвергнут напылению углем и серебром. Полученная фотография (рис. 5) отражает глобулярное сложение хризопраза с

размером глобулей не более 1 мкм. Другой образец (30214 М) не был протравлен и не был напылен. Снимок с него (рис. 6) также отражает глобулярное сложение при размере глобулей 0,5–0,2 мкм. На обоих снимках очень четко отражены извилистые очертания пор в хризопразе, обусловленные недостаточной уплотненностью глобулей.

Исследование под электронным микроскопом методом реплики³ обнаружило в хризопразе большое количество выделений округлой формы размером не более 0,1–0,2 мкм, которые хорошо различимы на рис. 7, а среди более крупных кристаллических образований. Их легко было бы принять за закрытые поры, однако выявленное сканирующим микроскопом глобулярное сложение заставляет нас думать, что наблюдаемые на репликах округлые образования не всегда соответствуют закрытым порам, а могут являться мелкими глобулями, из которых состоят более крупные стяжения.

² Выполнены в Московском институте нефтехимической и газовой промышленности им И.М. Губкина на кафедре промысловой геофизики.

³ Выполнены Н.Е. Сергеевой в МГУ на кафедре минералогии геологического факультета.

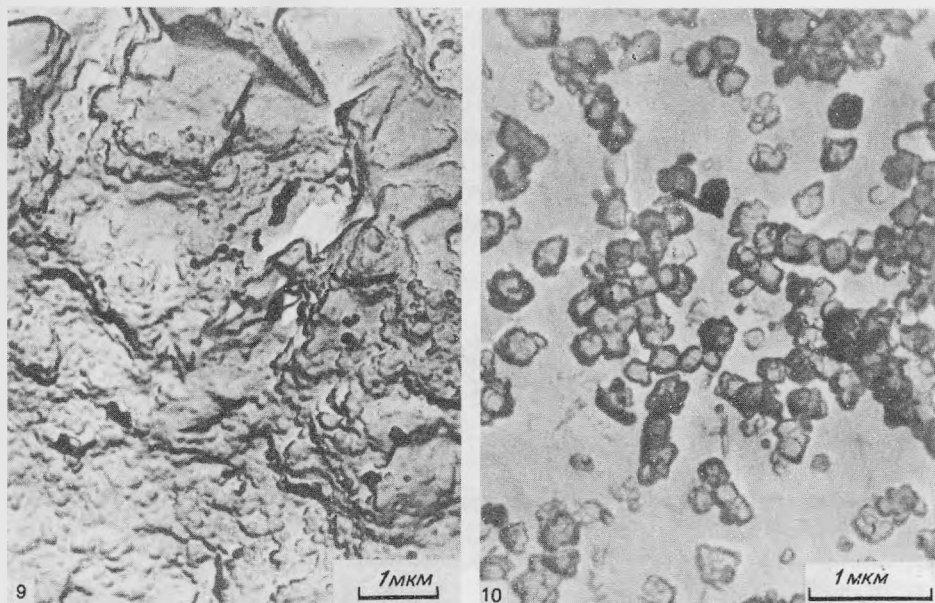


Рис. 9. Реплика с хризопраза, Сарыкулболды, КазССР (обр. 30214 М); без травления
Мелкая сыпь бунзенита в халцедоне

Рис. 10. Реплика с кабашона искусственно окрашенного "хризопраза" (обр. 5892 ПДК); без травления
Кристаллы Ce_2O_3

Кроме того, на репликах обр. 6334 ПДК четко проявлены кристаллики октаэдрического габитуса размером до 0,4 мкм (рис. 7, а, б). При трехкратном исследовании образца рентгеном только в одном случае на дифрактограмме проявился слабый, но четко выраженный пик 2,39 Å (рис. 1, б), который вполне может соответствовать одному из сильных отражений (2,41 Å) бунзенита, тогда как два других (2,09 и 1,47 Å) совпадают с близкими отражениями α -кварца. Этот вывод согласуется с высоким содержанием NiO в данном образце, которое отвечает по двум определениям — 4,20 и 5,08%, а также с октаэдрическими формами кристаллов, свойственных бунзениту.

На репликах других образцов хризопраза с более низким содержанием окиси никеля (рис. 8 и 9) также иногда различимы включения октаэдрического габитуса величиной 0,1–0,14 мкм, но чаще их трудно отличить от мелких глобулей кремнезема.

В природе бунзенит встречен только в зоне окисления никель-уранового месторождения в Саксонии (ГДР). Бунзенит прозрачный, темно-фиолетово-зеленого цвета, что соответствует окраскам хризопраза.

Окись железа, как видно из табл. 2, в исследованных образцах достигает 0,4 и 0,7%. Она, вероятно, входит главным образом в состав талька и поэтому на цвет заметного влияния не оказывает. Оба образца имеют голубовато-зеленую окраску.

Среди ювелирных изделий из хризопраза встречаются и наиболее ценятся камни густого зеленого цвета. В нашем распоряжении не было необработанных образцов хризопраза темного цвета, и мы исследовали два кабашона из коллекции поделочных камней. Оба окрашены в интенсивный темно-зеленый цвет. Месторождения их неизвестны. Полуколичественный спектральный анализ одного из них показал присутствие 0,3% Сг и только 0,03% Ni, при содержании других элементов в пределах, характерных для бесцветного халцедона [2]. В другом кабашоне установлены (%): Сг—1, Fe—2, Cu—0,7, а также Са, Na около 4, Al—3 и Ni—0,1. Фотография реплики с поверхности второго кабашона приведена на рис. 10. Как видно из изложенного, окраска исследованных темно-зеленых кабашонов вызвана главным образом хромом, при этом состав раствора, который применялся для окрашивания второго кабашона, был очень сложный. Состав кристаллов, образовавшихся на поверхности

второго кабашона (рис. 10), нам неизвестен, но на дифрактограмме первого кабашона проявились слабые, но четкие пики 3,59 и 2,49 Å, отвечающие окиси хрома, усредненное количество которой составляет не менее 0,5% Cr_2O_3 .

Результаты проведенных исследований показывают, что природный хризопраз это минеральная смесь, состоящая в основном из тонкокристаллического кремнезема: кварцина, халцедона, кварца, в котором могут присутствовать α -тридимит, тальк, минералы группы серпентина, гидраты глинозема. Зеленая окраска хризопраза, по видимому, вызывается в основном тонкодисперсной примесью окиси никеля — бунзенита. В хризопразе могут, вероятно, присутствовать и такие примеси, как гарниерит и сапонит, отмечаемые в литературе, но в основном не они окрашивают его в зеленый цвет.

В литературе описана находка в Родезии [15] зеленого прозрачного минерала, внешне сходного с хризопразом, но являющегося хромосодержащим халцедоном и получившим название по месту находки — маторолит (matorolite).

Сапфирин

Сапфирином назван халцедон, окрашенный в голубой или светло-синий цвет. Полупрозрачные образцы насыщенного цвета являются ювелирным сырьем. Нами исследован сапфирин из Румынии, Монголии и неизвестного месторождения — предположительно из Забайкалья.

Сапфирины из Румынии и из неизвестного месторождения представлены полупрозрачными образцами синевато-голубого цвета разной интенсивности. Под микроскопом состоят в основном из халцедона и подчиненного количества зернистого α -кварца. Халцедон характеризуется резко выраженной разнoзернистостью (рис. 11). Агрегаты зерен размером до 10 мкм перемежаются со сферолитами, длина волокон у которых достигает 0,1–0,15 мм. Кварц представлен как разрозненными зернами величиной до 0,25 мм с секториальным погасанием, обросшими волокнистым халцедоном, так и агрегатами изометричных зерен размером до 0,1 мм, выполняющими линзочки.

По данным рентгена, соотношению интенсивностей отражений 102 и 111 на дифрактограммах отвечают 2,3 и 2,9, что свойственно халцедону [1] и свидетельствует о том, что кварц составляет незначительное количество и не влияет на интенсивности указанных отражений халцедона.

Агатовый сапфирин из Монголии также синевато-голубого цвета, но разной интенсивности в отдельных полосках. Под микроскопом, как и вышеописанные образцы, сложен халцедоном с примесью α -кварца и обладает неоднороднозернистой микроструктурой.

Полуколичественным спектральным анализом⁴ в составе двух образцов сапфирина из Румынии установлены следующие элементы примеси: десятые доли процента — Na, Al, Fe; сотые доли — Mn, Ni, Mg, Cr, Ca, Ba, B; тысячные доли — Ge, Cu, Ti, V, Co; десятитысячные — Be, Ga. Кроме того, спектральным анализом методом просыпки из малых навесок Г.Е. Белоусовым (ИГЕМ АН СССР) обнаружено повышенное содержание в сапфирине циркония, количество которого составляет в образцах из Румынии (%): 3296 — 0,013, 3291 — 0,015, 3304 — 0,11, в образце из Монголии 78888 — 0,08, в образце неизвестного месторождения 2169 ПДК — 0,1. Таким образом, содержание циркония в исследованных образцах сапфирина колеблется в пределах 0,013–0,11%.

Касаясь вопроса о том, что вызывает голубую окраску халцедона, Дейк [16] пишет, что первоначально голубой цвет образцов из Южной Калифорнии приписывался присутствию органического вещества. Такое объяснение было связано с тем, что окраска исчезала при нагревании образцов. Затем появилась теория, связывающая голубое окрашивание с гидратацией кремнезема. Она основана на том, что среди образцов, обесцвеченных нагреванием, выдержанных затем несколько месяцев в подогретой воде, высушенных и вновь подогретых в муфельной печи при низкой температуре, после охлаждения два образца восстановили голубую окраску. Лейтнер [17] голубое окрашивание связывает с солнечной радиацией, что основано

⁴Выполнены в ИГЕМ, аналитик А.Ф. Мартынова.

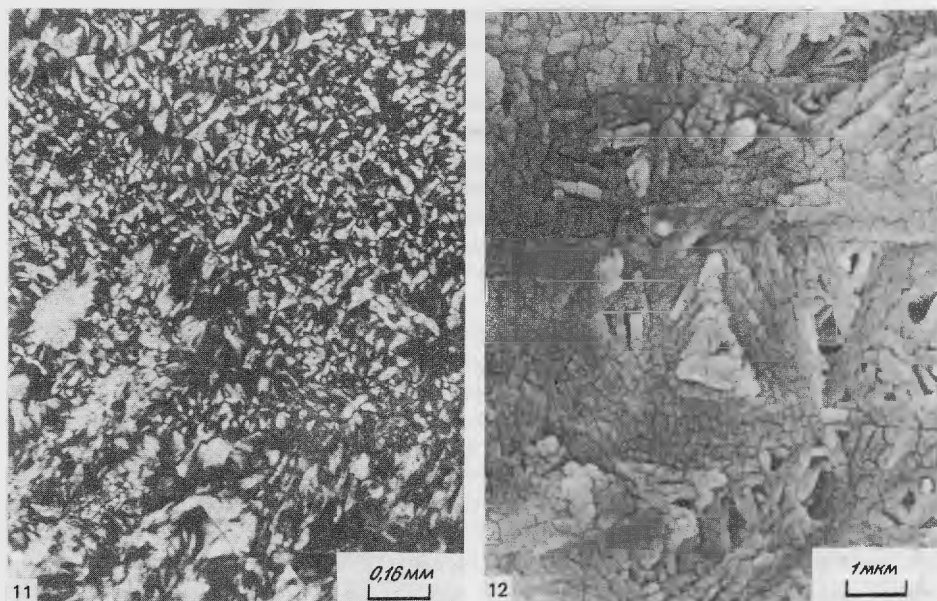


Рис. 11. Неоднороднозернистая микроструктура халцедона в сапфирине, Румыния (обр. 3291); николи скрещены

Рис. 12. Призматическая структура халцедона, слагающего сапфирин в сканирующем микроскопе, Румыния (обр. 3291); без травления, напыление углем и серебром

на его наблюдении, сделанном в Южной Дакоте, где халцедон, находящийся на земной поверхности, интенсивно окрашен, а извлеченный из земли имеет слабый серовато-голубой тон.

О голубой окраске кварца у Дж. Дэна с соавторами [9] сказано, что она обусловлена TiO_2 , присутствующей как в виде иглоподобного рутила толщиной 0,02–1 и длиной 1–500 мкм, так и в виде коллоидально рассеянного материала, невидимого под микроскопом. "Голубой цвет в отраженном свете возникает благодаря селективному рассеиванию включениями голубой части обычного света (эффект Тендаля) ... Помимо рутила, иногда присутствуют тончайшие пылевидные частицы неопределенных веществ, и голубой цвет может возникнуть вследствие рассеивания света такими включениями даже в том случае, если рутил отсутствует" (с. 242).

Кроме того, И.Н. Щеглов [18] при исследовании голубого кварца базальных горизонтов нижней свиты курской серии КМА пришел к заключению, что в нем, в сравнении с темно-серым кварцем, присутствует больше Ti, Zr, Sr, V, Cu и других элементов.

Полуколичественный спектральный анализ сапфирина из Румынии показал, что в нем содержание Ti колеблется в среднем в пределах 0,002–0,005%. В то же время в 22 образцах неокрашенного халцедона [2] содержится 0,005–0,008% Ti, отклоняясь в единичных случаях до 0,003 и 0,01%. Отсюда видно, что количество Ti в сапфирине не превышает среднего содержания его в неокрашенном халцедоне. Иное положение с Zr. Из 26 спектральных анализов халцедона он обнаружен только в 5 образцах, при этом содержание его не превышает 0,008%.

В литературе [19, 20] неоднократно отмечается, что циркон является не только первичным минералом магматогенных образований (интрузивных, эффузивных пород, пегматитов и др.), но также в ряде случаев минералом поздних гидротермальных и даже аутигенных процессов. Он описан в гидротермальных образованиях поствулканического типа (например, среди минералов, выполняющих пустоты в базальтах, липаритах, туфах области Монгка в Камбодже), в поздних метасоматических образованиях пегматитов, в осадочных породах в составе цемента фосфатных песчаников, конгломератов, туфов. В последнем он явно колломорфный, часто субмикрозернистый и имеет признаки, указывающие на образование из коллоидных растворов, аналогичные наблюдаемым у опалов и минералов группы халцедона.

При раскристаллизации силикоцирконовых гелей в подобных образованиях отмечаются промежуточные гидратированные субкристаллические дисперсные формы $Zr[SiO_4]$ в виде гелицирконов, аршиновита, гидроциркона, представляющих собой соединения типа $Zr[SiO_4] \cdot nH_2O$, содержащие, по-видимому, структурно группы $(OH)^-$ и отвечающие составу $Zr[SiO_4]_{1-x}(OH)_{4x}$. Отмечались также опаловые образования — так называемые циркопалы [21], содержащие иногда значительное количество (до 21%) ZrO_2 , для которых не исключена фазовая неоднородность и наличие субдисперсной фазы, такой, как гель или гидроциркон. Изложенное указывает на возможность совместного образования в аналогичных условиях гидроколлоидов SiO_2 и ZrO_2 с последующей перекристаллизацией их в субкристаллические смеси типа сапфирина, состоящие из опало-халцедоновой основной массы с диспергированной примесью силиката циркония в виде циркона, гидратциркона или гелициркона, обуславливающих сине-голубую окраску. Интересно, что сине-голубые, фиолетово-желтые и бурые окраски отмечаются как раз для цирконов из пустоток в эффузивах Камбоджи, для некоторых аутигенных цирконов из осадочных пород, а также и для описанного в литературе циркон-опала [21].

Приведенные соображения и результаты исследования позволяют высказать предположение о связи голубой окраски сапфирина с дисперсно-рассеянным циркониевым минералом, вероятнее всего цирконом, количество которого приближенно составляет 0,026–0,22%. Авторами рассмотрены и некоторые другие возможные причины появления голубых окрасок в искусственных твердых материалах, таких, как кремнеземистые стекла и керамические глазури, наиболее отвечающих по своей структуре субмикрокристаллическим образованиям типа опала и халцедона. Как известно, красный цвет рубинового стекла вызывается коллоидальными частицами золота. Количество золота, необходимое для окрашивания стекла, составляет от 0,01% (розовый цвет) до 0,1% (ярко-красный цвет). Красная окраска может перейти в фиолетовую и далее — в голубую вследствие агрегации частиц [22, с. 252].

Предположение о том, что окраска сапфирина может быть связана с коллоидным золотом, не подтвердилось. Г.Е. Белоусов установил, что золото до десяти тысячной доли процента не обнаруживается ни в одном из исследованных образцов сапфирина.

Высказываемое нами предположение о связи голубой окраски с тонкодисперсным цирконом находится в соответствии с данными, полученными при исследовании циркониевых красителей, применяемых при изготовлении цветных циркониевых глазурей [23]. Краситель, состоящий из ZrO_2 и SiO_2 в количествах, отвечающих циркону, содержащий также 3,8% NH_4VO_3 и 2,3% NaF , предварительно обожженный при 800°С, приобретает голубой цвет. Под микроскопом в красителе видны новообразования кристаллов голубого циркона, цвет которого связывается с вхождением ванадия в его структуру, что совершается только в присутствии щелочного галлоида и лучше всего фтористого натрия. Такой краситель, введенный в количестве 9% в глазурь, имеющую в составе SiO_2 — 55%, Al_2O_3 — 12, R_2O — 13, ZrO_2 — 8,5%, а также CaO , ZnO , BaO , SrO , MgO и F , окрашивает ее в яркий чистый голубой цвет.

Если рассматривать голубую окраску сапфирина в свете изложенных данных, касающихся глазурей, то оказывается, что ванадий, необходимый для окраски циркона, обнаруживается также во всех образцах сапфирина и количество его составляет от 0,001% и меньше. Натрий же всегда присутствует в халцедоне в составе элементов-примесей, а фтор — частый минерализатор природных растворов. Следовательно, наиболее вероятно предположение, что сапфирин — это в основном халцедон, содержащий тонкодисперсный циркон или его разновидности синего цвета, придающие ему голубую окраску.

Следовательно, наиболее вероятно предположение, что сапфирин — это в основном халцедон, содержащий тонкодисперсный циркон или его разновидности синего цвета, придающие ему голубую окраску.

Исследование сапфирина в сканирующем электронном микроскопе показало очень своеобразную микроструктуру. На рис. 12 видно, что отдельные зерна халцедона имеют форму призмочек, размер которых не более $0,5 \times 0,2$ мкм. Призмочки уложены параллельно друг другу, при этом в одних участках укладка довольно плотная, тогда как в других хорошо различимы зазоры (пустоты) между призмочками. Характерно присутствие фазы, образующей зерна треугольной формы (в центре рис. 12) с треугольной пустоткой в середине, а также рассеянные треугольные пустот-

ки, оконтуренные балочками. Они напоминают скелетные формы присутствующей в сапфирине минеральной примеси. Нам кажется, что в данном случае можно предположить, что они представляют собой скелетные пирамидальные грани циркона.

Нередко коллекционеры и любители камня к сапфируну относят халцедон, окрашенный в лиловый цвет разной интенсивности. Возможно, природа лиловой окраски такая же, как и голубой, т.е. связана с коллоидально-дисперсной примесью, но если у сапфирина отмечается повышенное содержание циркония, то у исследованного лилового халцедона (обр. 71225 и 6323 ПДК — Кавказ; 6464 ПДК — Мексика) цирконий составляет 0,005–0,008%, т.е. то же количество, что у бесцветного халцедона. Все другие элементы-примеси, определяемые обычным методом спектрального анализа, содержатся в лиловом халцедоне только в количествах, характерных для бесцветного халцедона [2]. Золото не обнаружено.

Таким образом, природа лиловой окраски халцедона остается невыясненной.

Сардер (карнеол, сардион, сердолик)

По данным Дж. Дэна с соавторами [9], название сардер (сардион) и сердолик (карнеол) первоначально даны равномерно окрашенному полупрозрачному халцедону. У сардера преобладают бурый и коричневый цвет: каштаново-бурый, оранжево-бурый, красновато-коричневый. У сердолика доминирует красный цвет: красный, красновато-бурый, телесно-красный. Граница между сардером и сердоликом неопределенная, так как наблюдаются любые промежуточные цвета: бледно-красный, желтовато-красный, буровато-красный.

В природе сардер и сердолик хорошей окраски и прозрачности встречаются редко. Большинство ценных представителей имеют густой кроваво-красный цвет, вызываемый коллоидально рассеянным гематитом. Отмечено, что для сердолика более обычна волокнистая, а не зернистая микроструктура [9].

Желтый сердолик носит древнерусское название линкурий [19].

Наши исследования проведены в первую очередь на материале из Восточной Сибири, собранном среди гальки халцедона на р. Тулдун, Бурятская АССР. Обр. 78889, 78890, 78892 полупрозрачные светлого желтовато-бурого, бурого, реже коричневого и красного цвета. Окраска распределена обычно неравномерно. Более интенсивно окрашены периферические части образцов (рис. 13) и трещины в них, но, кроме того, окраска наблюдается в виде тонких параллельных полос и неправильных участков.

Под микроскопом окрашенный халцедон имеет в основном волокнистую микроструктуру. Пучки волокон то субпараллельны и размеры их достигают 50–80 мкм в длину, то образуют перовидные сrostки до 0,8 мм в длину.

Среди волокнистого халцедона встречаются зернистые скопления с величиной чешуевидных зерен до 15–25 мкм. Окрашивающий компонент иногда обнаруживается в иммерсионных препаратах. Он наблюдается в виде бурых пленок с шагреновым рисунком, прерывистых натеков бурого цвета, а также в виде включений округлой и овальной формы светлого желтовато-бурого цвета, величиной от 4 до 20 мкм (рис. 14). Последние то равномерно рассеяны в халцедоне, то образуют скопления и очень напоминают стяжения гидратов окислов железа в пленках "загара" [22].

Термический анализ наиболее густоокрашенного сердолика (рис. 2, б) показал свойственную халцедону двухступенчатую потерю веса (максимум при 100 и 500°С) и присутствие органического вещества (экзотермический пик на ДТА и прогиб кривой ДТГ при 350–360°С) [3].

Спектральный анализ двух образцов коричневатого-красного сердолика выявил тот же состав и содержание элементов-примесей, какой характерен для обычного халцедона [2]. Исключение составляет несколько повышенное содержание Fe (0,5%) в одном из них, тогда как в другом оно отвечает верхнему пределу, установленному для обычного халцедона (0,3%).

Раздельное определение (химическим анализом) окиси и закиси железа в двух темноокрашенных образцах показало: в образце бурого цвета присутствует 0,18% Fe₂O₃ и 0,11% FeO, а в образце красного цвета — 0,16% Fe₂O₃ и 0,35% FeO. Кроме того, в пяти образцах гальки бесцветного халцедона с этого же месторождения (№ обр. 78891) установлено от 0,19 до 0,26% FeO, что соответствует содержанию

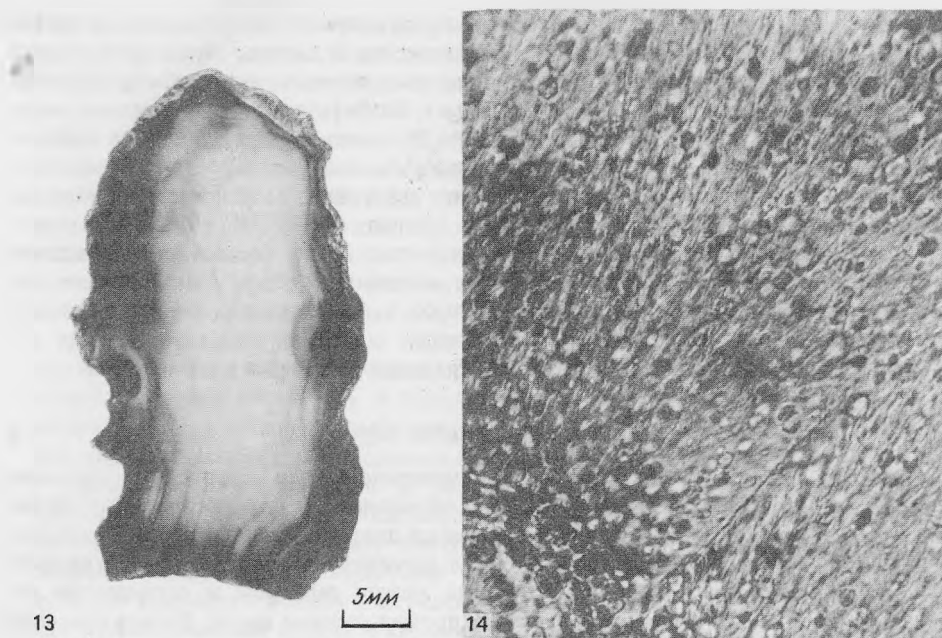


Рис. 13. Образование сердолика по периферии образца бесцветного халцедона, Тулдунское, Бурятской АССР

Рис. 14. Округлые формы выделений окислов железа в сердолике, Тулдунское, Бурятской АССР; без анализатора

закиси железа ($0,20-0,34\% \text{ FeO}$), полученному авторами для обычного халцедона [2].

Приведенные содержания закисного железа в сердолике и в обычном халцедоне с р. Тулдун позволяют предположить о существовании предельного количества его в бесцветном халцедоне, составляющего около $0,35\%$, которое может удерживаться без перехода в окисную форму в условиях выветривания, особенно нагревания на солнце, чему галька халцедона подвергалась длительное время. Возможно, содержание закисного железа, превышающее $0,35\%$, благоприятно для возникновения неоднородностей (разрыхленность, пористость, трещиноватость) в материале, способствующих доступу кислорода во внутренние части образцов. При содержании около $0,3\% \text{ FeO}$ или меньше оно также может окисляться, что наблюдается в буром образце ($0,18\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ и $0,11\% \text{ FeO}$), но процесс этот, вероятно, идет труднее, о чем свидетельствует широкое распространение на месторождении обычного бесцветного халцедона.

При нагревании галек бесцветного халцедона, содержащего $0,20-0,29\% \text{ FeO}$, в муфельной печи возникает окрашивание периферических частей образцов в результате окисления закисного железа под воздействием окружающей атмосферы и тепла.

В ювелирном деле практикуется нагревание сердолика и сардера для улучшения их окраски, при этом образцы выдерживаются длительное время на солнце и обжигаются в глиняных горшках [9].

По вопросу о том, в каком виде присутствует железо в неокрашенном и окрашенном халцедоне, мы можем высказать только предположение, основанное на данных Ф.В. Чухрова, изложенных в книге "Коллоиды земной коры" [22].

В окрашенном халцедоне (сердер-сердолик) железо присутствует, вероятно, в виде коллоида гидроокислов, которые "являются чрезвычайно чувствительными указателями процессов выветривания, — это своего рода индикаторы поверхностных процессов; даже ничтожные количества их вызывают заметное окрашивание минералов и горных пород" (с. 380). "Окраска водной окиси железа — от желтой до фиолетово-красной. Различие в окраске можно объяснить различием в величине частиц и в их кристаллической структуре" (с. 376).

Закисная форма железа в бесцветном халцедоне может находиться в виде бикар-

боната в растворе, выполняющем поры, или входит в состав органических соединений. Последние обнаруживаются термическим анализом (рис. 2, б) и под люминесцентным микроскопом в бесцветной гальке халцедона.

Если закисное железо в халцедоне находится в виде бикарбоната, то при потере углекислоты оно переходит в осадок карбоната, обладающего малой растворимостью. Карбонат закисного железа в результате окисления и гидролиза переходит в студенистый гель водной окиси железа по реакции:



Как показал В.И. Финько [24], изучавший месторождение р. Тулдун, окрашивание халцедона в красный и желтый цвет произошло после их образования (во время существования в россыпи), причем наиболее интенсивно окрашен халцедон в современных россыпях, образовавшихся за счет перемиыва четвертичных россыпей. В погребенных четвертичных россыпях галька окрашена в красные и бурые тона заметно слабее, а в коренных обнажениях он никогда не бывает окрашен.

Таким образом, окраска сердолика с р. Тулдун является вторичной и возникла в процессе окисления содержащегося в халцедоне закисного железа, вероятнее всего в виде бикарбоната.

Аналогичное поверхностное окрашивание отмечает Дейк [16] в карнеоле западных штатов, что также связывается с длительным нагреванием камней солнечными лучами и воздействием ультрафиолетового излучения, вызывающих дегидратацию, сопровождаемую переходом железа из гидроокиси в окись.

По всей вероятности, в окраске сардера-сердолика желтый тон обусловлен присутствием гетита и гидрогетита, а красный — гематита и гидрогематита.

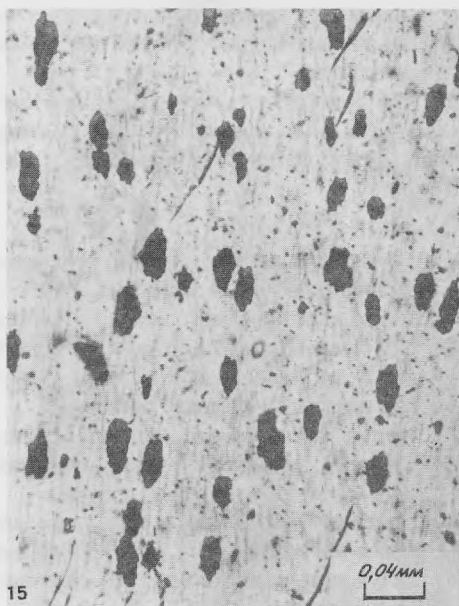
Иной характер имеет сердолик, окраска которого является первичной. К этой группе принадлежат сердолик из Казахстана и карнеол из Саксонии, описания которых приводятся ниже.

Сердолик из Джамбульской группы месторождений (Казахстан) представлен полупрозрачным обр. 75802 равномерного лиловато-красного цвета. Под микроскопом он сложен зернистым халцедоном с размером чешуек не более 80 мкм. В халцедоне неравномерно рассеяны скопления хлопьевидного гематита. Размер скоплений от 40 до 100 мкм и редко более. При боковом освещении у хлопьев четко проявляются красные внутренние рефлексии, свойственные гематиту. Количество последнего, судя по содержанию окисного железа, определенного химическим анализом, составляет 0,58%. Закисное железо отсутствует.

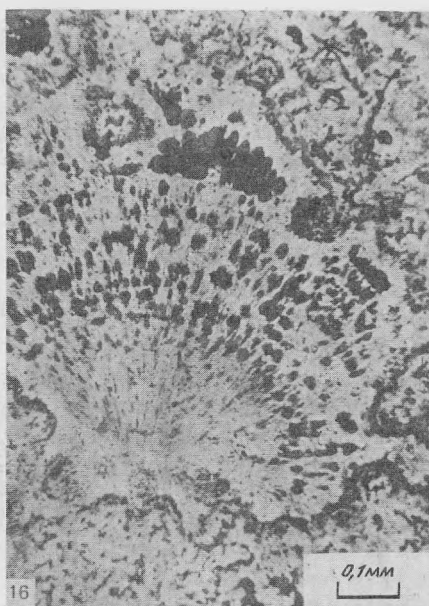
Сердолик (обр. 78893) с месторождения Кызыл-Туган (Казахстан) окрашен сравнительно равномерно в буровато-красный цвет, просвечивает. Под микроскопом он сложен беспорядочно чередующимися участками зернистого и волокнистого халцедона, в котором неравномерно рассеян хлопьевидный гематит с красными внутренними рефлексиями. Размер обособлений гематита от 4 до 50 и редко до 100 мкм. Хлопья гематита то образуют скопления, узкие полосы которых вытянуты поперек удлинения волокон халцедона, то рассеяны в нем и имеют несколько вытянутую форму, параллельную удлинению волокон халцедона (рис. 15). В составе сердолика химическим анализом установлено 0,19% FeO и 0,17% Fe₂O₃. Следовательно, количество гематита в нем округленно не более 0,2%.

Карнеол из Саксонии (обр. 3627) однородного темного коричневатого-красного цвета, слабо просвечивает. Под микроскопом карнеол сложен преимущественно зернистым халцедоном, в массе которого резко выделяются редкие веерообразные выделения его. Гематит представлен хлопьевидными формами размером до 20–30 мкм (рис. 16) и агрегатами коротких волокон; величина их до 300 x 4 мкм (рис. 17). Гематит в карнеоле распределен неравномерно, но макроскопически на окраске образца это не сказывается. Химическим анализом в составе карнеола установлено 0,16% FeO и 0,80% Fe₂O₃. Следовательно, гематит составляет в данном образце 0,8%. На дифрактограмме он проявляется в виде двух небольших, но четких пиков — 3,70 и 2,70 Å.

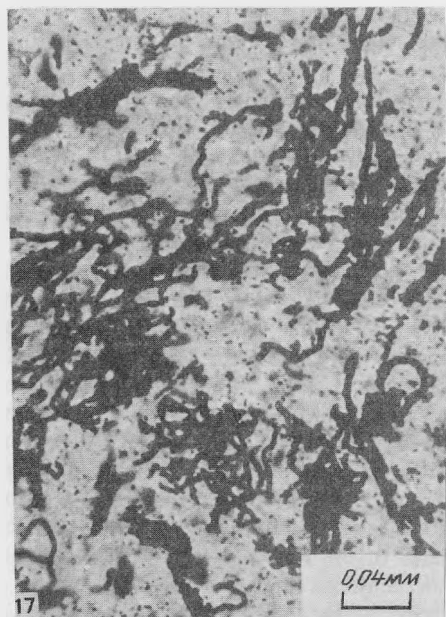
Из описания отдельных образцов сердолика с первичной природой окраски, образовавшейся при одновременном или близком осаждении из раствора кремнезема и окислов железа, следует, что окрашивающим является гематит, количество которого опускается до 0,17% и поднимается почти до 0,80%, и это не является верхним



15



16



17

Рис. 15. Хлопьевидные скопления гематита в сердолике, Кызылтуган, КазССР; без анализатора

Рис. 16. Веерообразные выделения халцедона, перемежающиеся с хлопьевидными скоплениями гематита в карнеоле, Саксония (обр. 3627); без анализатора

Рис. 17. Формы волокнистого гематита в карнеоле, Саксония (обр. 3627); без анализатора

пределом, так как Дольтер [25] для карнеола из Шверцвальда приводит 3,23% Fe_2O_3 .

Самое низкое содержание окисного железа с исследованных нами сердоликах, как с первичной, так и со вторичной природой окраски, составляет 0,16–0,17% Fe_2O_3 и вызывает яркое окрашивание.

А.Е. Ферсман [7] отмечает как любопытный факт, что в Крыму ряд

красных сортов халцедона окрашен не окислами железа, а листочками мясо-красного гейландита.

Таким образом, наши исследования подтверждают, что окраска сардеров, сердоликов и карнеолов связана с фазовой примесью гематита (гидрогематита) или гидроокислов группы гетита, а иногда и совместным присутствием обоих минералов. В последних случаях окраска обладает желтыми и бурыми оттенками и характеризуется собою различного рода вторичные процессы, накладывающиеся на халцедон, содержащий первичное закисное железо, вероятнее всего в виде бикарбоната, локализованное в растворах, заполняющих поры в халцедоне. Первичные окраски обусловлены гематитом, образующимся одновременно с самим халцедоном из растворов, также содержащих бикарбонаты железа, но обладающих высоким окислительным потенциалом.

Как сообщает Хинтце [4], впервые название кахолонг (в переводе с монгольского означает "прекрасный камень") появилось в литературе в 1801 г. при описании Гаюи кварц-агата. В 1812 г. этот термин Гоффман употребил для обозначения молочно-белого халцедона. Впоследствии термин "кахолонг" применялся к молочно-белым фарфоровидным образованиям как халцедона, так и опала.

В справочной и учебной литературе последних лет нет четкости в определении кахолонга. Он описан как опал [6, 7, 9, 19, 26] и как опал, частично перешедший в халцедон [27, 28, 29]. В справочнике "Минералы" [19] дано следующее определение морфологических свойств кахолонга: непрозрачный, фарфоровидный или эмалевидный, красновато-белый, светло-желтоватый, часто липнет к языку, иногда содержит немного Al.

Исследование непрозрачного белого эмалевидного и фарфоровидного скрытокристаллического кремнезема различных месторождений под микроскопом с применением рентгена и термического анализа показало, что среди макроскопически близких образцов оказались опаловые, халцедоновые и сложенные метакolloидным кварцем.

Так как определение модификаций кремнезема с помощью указанных методов производится достаточно просто и точно, то авторы предлагают применять название "кахолонг" для непрозрачных фарфоровидных (но не цветных) разновидностей опала и халцедона с непрямым указанием принадлежности их к определенной модификации: кахолонг опаловый, кахолонг халцедоновый или опалово-халцедоновый.

Примером кахолонга халцедонового являются образцы: 29034 из Нерчинского округа, 39029 из Ставропольского края, 70189 и 70190 из Армении, характеристика которых приведена в статье Г.П. Барсанова с соавторами [3]. Они молочно-белого цвета, фарфоровидные с содержанием воды от 0 до 0,96% и с потерей при прокаливании 0,28–1,42%. Ни по содержанию воды, ни по величине потери веса при прокаливании, ни по составу и количеству элементов примесей кахолонг халцедоновый не отличается от обычного халцедона (см. табл. 1 в [3]).

Под микроскопом при одном никеле образцы обладают буровой окраской, вызванной обильным количеством мельчайших пустот, распределение которых бывает как сравнительно равномерное (рис. 18, а), так и кучное (рис. 18, б). В иммерсионных жидкостях буровая окраска исчезает. Это позволяет считать, что в данных образцах преобладают сообщающиеся пустоты. В более ранней работе авторы [3] высказывали предположение о том, что непрозрачность и белый цвет кахолонга халцедонового связаны с интенсивной открытой пористостью, вызывающей разрыхленность материала. Эта точка зрения подтверждается микротвердостью кахолонга, которая оказалась значительно ниже, чем у обычного халцедона.

Кахолонг опаловый в нашем исследовании представлен образцами с месторождения Джетыгора КазССР (обр. 78894). Он непрозрачный, белого и слегка желтоватого цвета со стеклянным блеском. Под микроскопом, без анализатора, имеет бурую окраску, вызываемую большим количеством мельчайших "включений" размером менее 0,5 мкм, которые, как нам представляется, являются порами. Показатель преломления включений значительно меньше опалового, отвечающего 1,446. Опал изотопный. На дифрактограммах образцов хорошо проявлены отражения опалового кристобалита (4,11 Å оч. сильн., 2,49 хор.; 3,13; 2,56; 1,61; 1,44; 1,37–1,36 слаб.); слабо — α -тридимита (4,31 Å) и иногда присутствует слабое отражение, характерное для α -кварца (3,33 Å).

Полуколичественным спектральным анализом кахолонга опалового установлены примеси по 0,2% — Mg, Fe; 0,1 — Na, Al; 0,05 — Ca; 0,02 — Ni, Cr и 0,002% — Mn, Cu, Ti. Кроме того, присутствует примесь битуминозных веществ, составляющих 0,001% и вызывающих неравномерную голубовато-белую люминесценцию в ультрафиолетовом микроскопе ($\lambda \sim 3600$ Å).

На дериватограмме образца отражена потеря веса в интервале 50–300°C, равная 2,4%, и в интервале 300–900°C — 0,7%. Всего потеря веса составляет 3,1%.

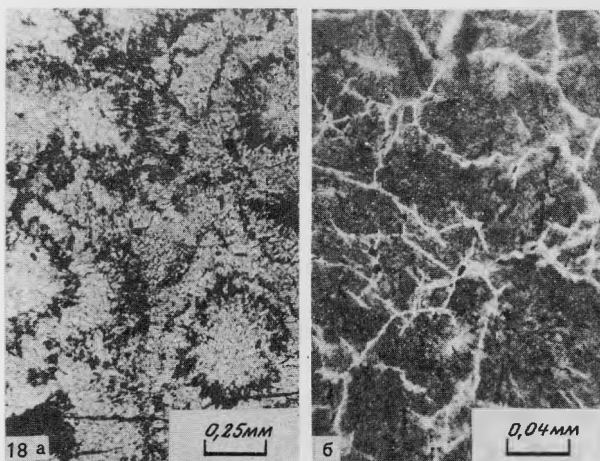
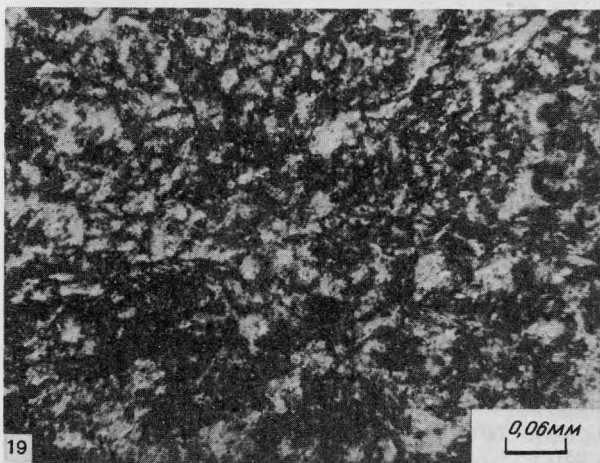


Рис. 18. Характер распределения мельчайших пустот в кахолонге халцедоновом, без анализатора

а — Нерчинский округ (обр. 29034), белые нитевидные участки — трещины залечивания; *б* — Армения (обр. 70190)

Черные участки — наиболее плотное скопление пор

Рис. 19. Микрокриптокристаллическая структура метаколлоидного кварца, Тасказган, УзССР (обр. 78898); без анализатора



Необходимо подчеркнуть тот факт, что кахолонг опаловый в отличие от кахолонга халцедонового не теряет своей буровой окраски в иммерсионных жидкостях. Это, по-видимому, объясняется тем, что содержащиеся в нем поры являются закрытыми и очень мелкими. Как установлено В.А. Забелиным [30], размер пор в опалах колеблется от 5 до 45 Å. С характером пористости, вероятно, связана характерная особенность кахолонга опалового, заключающаяся в том, что он при погружении в воду не стано-

вится прозрачным в противоположность гидрофану и кахолонгу халцедоновому.

Таким образом, белый цвет кахолонга опалового связан с обилием и достаточно равномерным распределением мельчайших пор в прозрачном опале, вызывающих рассеяние света.

Наконец, целесообразно привести пример метаколлоидного кварца, на который среди минералов и любителей камня распространилось, как нам кажется, необоснованно название кахолонга. Конечно, в преобладающих халцедоне и опале может присутствовать α -кварц, но количество его должно быть подчиненным и не влиять на облик камня. В нашем исследовании он представлен образцами с месторождения Тасказган (Узбекская ССР, обр. 78895). Образцы непрозрачные белого цвета с шероховатым изломом — более зернистым, чем излом у кахолонга опалового и халцедонового. В шлифе микрозернистый (рис. 19). По данным, полученным на дифрактограммах (отношение интенсивности отражений 102 и 111 равно 1,3) и ИК-спектрах, образцы сложены α -кварцем. Размер зерен кварца колеблется от 5 до 60 мкм. Спектральным анализом в метаколлоидном кварце установлена примесь 0,5% — Na; 0,1 — Al, Ca; 0,02% — Ni, Mg, Cr; тысячными долями процента представлены Mn, Cu, Ti, V.

Дериватограммы и ИК-спектры метаколлоидного кварца отличаются от таковых халцедона, что отмечено авторами ранее [3].

Так как исторически название "кахолонг" связано только с халцедоном и опалом, то в дальнейшем следует сохранить его за ними и не распространять на другие минеральные образования только потому, что они обладают белым цветом и скрытокристаллическим строением.

Плазма и гелиотроп

Плазмой, по А.Е. Ферсману [7], назван зеленый халцедон. "Цвет его обыкновенно темный, луково-, реже яблочно-зеленый. Окрашивающим веществом плазмы является "зеленая веронская земля" — селадонит, чешуйки которого, равномерно распространенные по всей массе минерала, придают плазме ее однородную окраску. Плазма просвечивает гораздо слабее других видов халцедона и по виду вполне приближается к зеленой яшме, сходство с которой увеличивается еще характером излома, не занозистого, а почти гладкого. "По наружному же виду их часто невозможно различить" (с. 263).

В самом начальном периоде исследования яшм нами также было обращено внимание на то, что как по внешним признакам, так и по минералогическому составу зеленая яшма и плазма неразличимы [31]. В настоящей работе мы исследовали вновь образец яшмы № 11194 с р. Онон (Восточная Сибирь). Макроскопически он обладает однотонной темно-зеленой окраской. Слабо просвечивает в тонких сколах. Под микроскопом окраска распределена неравномерно. В преобладающей криптокристаллической изотропной массе присутствуют слабо анизотропные участки, представляющие агрегат субпараллельных тончайших чешуек бледно-зеленого цвета. Так как по данным рентгена минералами описываемого образца являются группа халцедона и селадонит, то последний, следовательно, слагает анизотропные участки. Чешуйки селадонита имеют прямое погасание, положительное удлинение и слабый плеохроизм, по *Ng* — бледно-зеленый, по *Np* — бесцветный. На дифрактограмме образца селадонит проявлен очень четко (отражения 4,48; 3,61; 3,08; 2,88; 2,66; 2,56; 2,38; 1,50 Å). Химический анализ приведен в табл. 3.

Так как образец сложен только двумя минералами, то все окислы, кроме кремнезема, принадлежат только селадониту, в составе которого много глинозема, что позволяет отнести его к сколиту [32].

Приближенный пересчет химического анализа на минералогический состав показывает, что образец состоит на 2/3 из халцедона и 1/3 из селадонита. Элементы примеси, как показал спектральный анализ, присутствуют в образце в пределах, установленных для халцедона [2].

Гелиотроп отличается от плазмы только тем, что в зеленую основную массу вкраплены красивые кроваво-красного цвета точки и пятнышки [7].

Нами исследованы два образца гелиотропа однотонного темно-зеленого цвета, просвечивающего в тонких сколах. Один обр. 3305 из Чехословакии (гора Казакова) содержит редкие округлые и неправильной формы включения гематита размером до 3 мм. Другой (одна из мелких вставок обр. 6669 ПДК, без месторождения) содержит большое количество крапинок гематита размером до 0,1–0,15 мм в диаметре, образующих иногда скопления размером до 3 мм.

Из обр. 3305 были выделены для химического анализа участки, лишенные гематита. Результаты анализа приведены в табл. 3. Под микроскопом образец представляет собой микрокриптокристаллический агрегат с размером зерен от 50 мкм и менее. Среди более крупных зерен различим кварцин. В проходящем свете четко проявлен глобулярный характер кремнезема с величиной глобулей 30–80 мкм. Промежутки между глобулями заполнены зеленым минералом, подчеркивающим их очер-

Таблица 3
Химический анализ плазмы (1) и гелиотропа (2)

Окислы	Вес. %		Окислы	Вес. %		Примечание
	1	2		1	2	
SiO ₂	84,54	89,30	MgO	1,30	0,91	1-обр. 1194
TiO ₂	0,02	0,02	CaO	0,36	0,35	плазма;
Al ₂ O ₃	5,17	1,84	Na ₂ O	0,16	0,10	2-обр. 3305–
Fe ₂ O ₃	2,75	2,90	K ₂ O	2,37	1,50	гелиотроп;
FeO	0,56	0,79	H ₂ O	2,28	1,06	Ст 0,1%
MnO	0,03	0,02	П.п.п.	0,45	1,02	Р 0,1
			Сумма	100,03	99,81	Сп 0,08

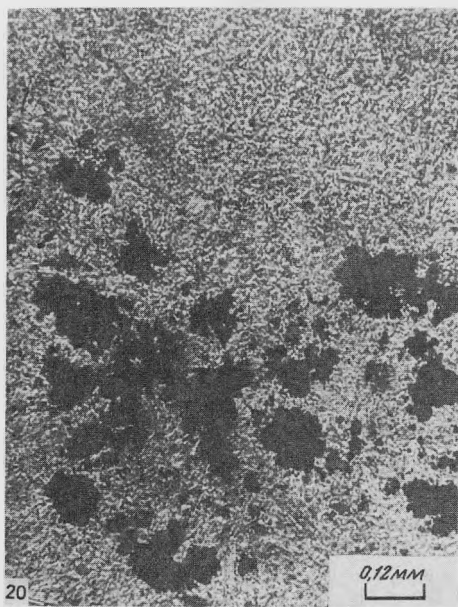


Рис. 20. Характер выделений гематита (черное) в гелиотропе; месторождение неизвестно (обр. 6669 ПДК); без анализатора

тания. Наибольший показатель преломления зеленого минерала отвечает 1,627–1,636. По данным рентгеновского и химического анализов, он принадлежит сколит-селадонитовому ряду. Кремнезем в образце, как показывает соотношение интенсивностей рентгеновских отражений 102 и 111, равное 2,4, принадлежит группе халцедона. При очень приближенном пересчете химического состава на минералогический получилось, что халцедон составляет 4/5, а селадонит 1/5 образца. Спектральным анализом обнаружены 0,008% Cu; 0,1–Cr; 0,1% — P; остальные элементы присутствуют в пределах, установленных для халцедона [2].

Во втором образце гелиотропа (обр. 6669 ПДК) под микроскопом вид-

ны перовидные обособления халцедона величиной до 0,3 мм по длинной оси, между которыми располагаются резко от них отграниченные микрокриптокристаллически зернистые участки кремнезема, ближе не определимого, с размером зерен около 4–2 мкм. Величина таких участков до 1,5 x 1,1 мм, очертания извилистые. Гематит подставлен хлопьевидными выделениями, скопления которых достигают 0,2 мм и реже более (рис. 20).

Красящий минерал основной массы не виден под микроскопом и присутствие его сказывается в очень слабом зеленоватом нацвете шлифа. По данным химического анализа в составе образца содержится 0,37% K_2O , что при очень приближенном пересчете на селадонит составляет около 6%. Количество красящего минерала невелико в сравнении с образцом из Чехословакии, однако тонкая дисперсность его создает однородное темно-зеленое окрашивание изделия.

Изложенное подтверждает [7] халцедоново-селадонитовый состав плазмы и гелиотропа, отличием которых друг от друга является вкрапленность гематита в последнем. Однако Дж. Дэна с соавторами [9] считают, что зеленая окраска плазмы может вызываться, кроме селадонита, также хлоритом, амфиболом и др. В нашем распоряжении были образцы только с селадонитом, и о других примесях мы данными не располагаем.

Встает вопрос, как же отличить плазму от зеленой яшмы. А.Е. Ферсман [7] считает, что лишь микроскоп может обнаружить их различие: плазма имеет, как все халцедоны, волокнистое строение халцедонита, яшма же мелкозернистое — агрегатов кварца. Однако этот критерий не может быть принят, так как, во-первых, в зеленой яшме может присутствовать халцедон, как и в плазме, а во-вторых, — в гелиотропе халцедон не всегда бывает волокнистый. Он может быть зернистый, микрокриптокристаллический (обр. 3305).

Мы предлагаем принять за критерий определения плазмы халцедоново (или кварцево)-селадонитовый состав, и тогда к зеленым яшмам будут отнесены все образования тонкозернистого кремнезема, содержащие хлорит, амфибол, пумпеллиит, аналогично яшмам кушкульдинским и тащауловским [33, 34].

Моховики

Наиболее обстоятельно моховики, или моховые агаты, охарактеризованы в "Системе минералогии" Дж. Дэна с соавторами [9]. Ими дано определение мохового агата как халцедона обычно серого, голубоватого или молочно-белого цвета, слегка просвечивающего до полупрозрачного, с включениями, причудливо ветвящимися и напоминающими деревья, кустарники, мхи, водоросли; иногда включения имеют сетевидное, перистое, цепочковидное, цветкообразное или веерообразное строение,

а также бывают в виде трубок, волосков или тонких прожилочек. Включения чаще размещены во всех трех измерениях в содержащем его халцедоне, но могут располагаться и по плоскостям. Обычно эти включения черного цвета и относятся к окислам марганца, но они могут быть буровато-красного, красного, оранжево-красного и желтовато-красного цвета и тогда, несомненно, представлены окислами железа; реже встречаются зеленые, серые или желтовато-белые включения (с. 266).

Аналогичные по форме включения встречаются также и в опалах, которые при этом носят название моховых опалов.

К приведенному исчерпывающему определению моховиков следует добавить, что включения в них должны быть различимы невооруженным глазом. Это существенно потому, что нередко причудливые по формам включения бывают различимы только под микроскопом и при большом количестве их образцы оказываются макроскопически однородно-окрашенными и непрозрачными. Примерами являются желтые яшмы Крыма [35], содержание иголки и нитевидные образования гетита, и карнеол, описанный в данной статье, в котором (рис. 17) развиты коротковолокнистые включения гематита.

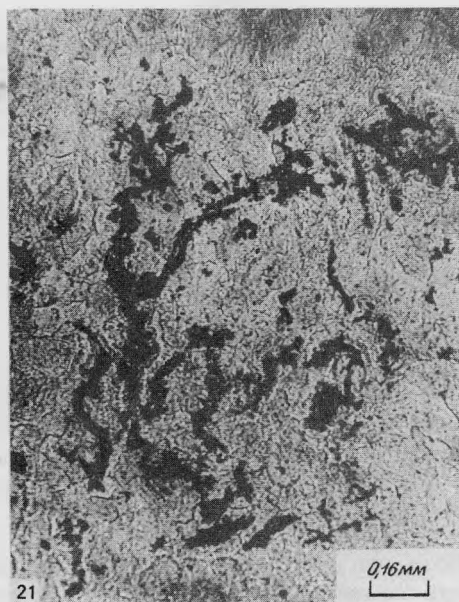
Ниже мы приводим описание некоторых моховиков с включениями бурого, красновато-бурого, вишнево-красного, зеленого и черного цвета.

Моховики с включениями бурого (обр. 413, м-ние неизвестно, обр. 78896 из Чехословакии), *красновато-бурого* (обр. 3465, м-ние неизвестно) и *вишнево-красного* (обр. 72998, Монголия, Их-Джагалан) цвета сложены смесью халцедона и обычного α -кварца. Халцедон представлен сферолитами, перовидными образованиями и чешуевидными зернами с очень колеблющимися размерами в одном и том же шлифе. Сферолиты полные и неполные имеют величину от 0,05–0,08 до 0,4 мм (обр. 78896, 413), чешуевидные зерна — 0,01 до 0,03, а перовидные выделения до 0,8 мм (обр. 3465) в длину. Кварц образует кучные скопления изометрических зерен размером не более 0,16 мм, заполняющих пустоты в халцедоновом агрегате. Величина кучных скоплений кварца не более 1,5 мм². Как видно под микроскопом и подтверждено дифрактограммами, количество халцедона в исследованных образцах существенно преобладает над кварцем. Характер морфологии пигмента под микроскопом отражен на рис. 21–23, которые, хотя и не показывают всего многообразия, дают представление о преобладающих формах, имеющих вид веточек, гусениц, коротких волокон и хлопьевидных выделений.

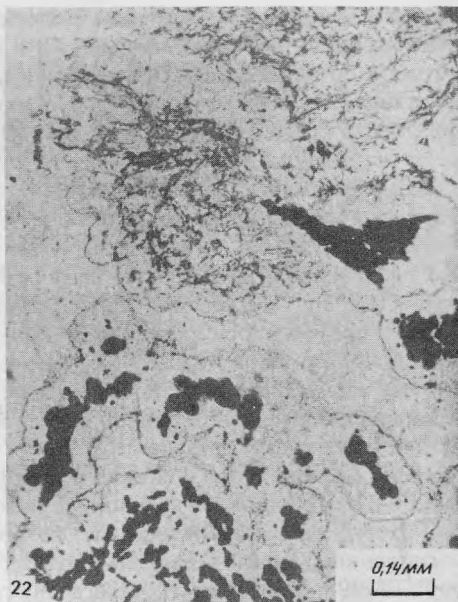
Спектральный полуколичественный анализ двух образцов моховика с бурыми включениями показал повышенное содержание в них железа (обр. 413 — около 1–3%, обр. 78896 — более 5%). Содержание других элементов примесей соответствует пределам, отмеченным для обычного халцедона [2], за исключением несколько повышенного количества Mg (0,1% в обр. 78896) и Cr (0,08% в обр. 413). Кроме того, присутствуют Р (0,05–0,2%) и Sb (0,1%), не встречавшиеся в халцедоне. На дифрактограммах описываемых моховиков только в обр. 78896 проявлены небольшие, но четкие пики, принадлежащие примеси. Они соответствуют отражениям 2,67 и 1,71 Å и могут быть отнесены к гетиту. Это соответствует тому, что под микроскопом при боковом освещении прозрачных и полированных шлифов бурого, а также красновато-бурого моховиков включения показывают преимущественно светло-желтую и бурую окраску, свойственную гетиту. Однако в них наблюдаются также небольшие участки с ярко-красной окраской, характерной для гематита. Количество последнего в красновато-буром моховике больше, чем в бурых. Он заполняет внутренние участки включений (черные на рис. 23) и окружен ворсинками светло-желтого цвета, принадлежащими гетиту.

Из вышеизложенного следует, что в бурых и красно-бурых агатовых моховиках в кварцево-халцедоновом агрегате содержатся включения, состоящие из смеси окислов и гидроокислов железа, причем в бурых моховиках преобладает гетит, а в красновато-буром наряду с гетитом ощутима примесь гематита. В моховике, содержащем преобладающее количество включений гематита (обр. 72998), последний под микроскопом при боковом освещении имеет ярко-красную окраску, макроскопически же свет его волокнистых образований, четко выделяющихся на сероватоголубоватом фоне халцедона, ближе к вишнево-красному.

Опаловые моховики с включениями бурого цвета встречаются на месторождении в Казахстане (обр. 78897). Матрицей моховиков является кахолонг опаловый.



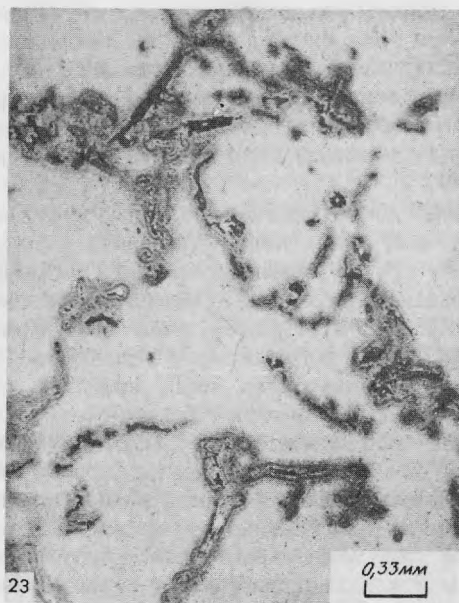
21



22

Рис. 21. Моховидные выделения бурого пигмента в моховике бурого цвета, месторождение неизвестно (обр. 413); без анализатора

Рис. 22. Формы выделений бурого пигмента в моховике бурого цвета, Чехословакия (обр. 78896); без анализатора



23



24

Рис. 23. Формы выделений красновато-бурого пигмента в моховике красновато-бурого цвета, месторождение неизвестно (обр. 3465); без анализатора

Рис. 24. Нитевидные выделения селадонита в моховике зеленого цвета, месторождение неизвестно

Он молочно-белого цвета, не просвечивает. Под микроскопом опал содержит большое количество мелких включений размером не более 1 мкм, относимых нами к порам. Показатель преломления опала 1,440. На дифрактограмме опала четко проявлены отражения α -кristобалита (4,07 Å сильн.; 2,49—ср.; 2,88, 2,07, 1,61 — слаб.) и слабо (4,23 Å) α -тридимита. Дендриты бурого цвета распределены в опале очень неравномерно и нередко они связаны с мелкими неровными трещинами.

Наблюдается также совместное присутствие бурых и макроскопически черных дендритов, о которых будет сказано ниже.

Моховики с включениями зеленого цвета, находящиеся в нашем распоряжении, можно подразделить на кварцево-халцедоновые и опалово-халцедоновые.

Представителем кварцево-халцедонового моховика является обр. 1504 ПДК неизвестного месторождения, очень похожего на моховики из Индии. Макроскопически он сложен в основном светло-серым полупрозрачным длинно-волокнистым халцедоном с подчиненным количеством агрегатов тонкозернистого кварца, размером до 3×2 мм. Последние нередко имеют белесоватый нацвет, вызванный тем, что халцедон по границам со скоплениями прозрачного кварца обогащен очень мелкими порами, отчего создается впечатление тончайшей белой вуали, окутывающей агрегаты кварца.

Включения макроскопически представлены темно-зеленым "мохом" (рис. 24), на веточках которого иногда в лупу различимы мелкие глобулы красного гематита. Под микроскопом включения имеют форму травинок, веточек и округлой формы чешуек-глобулей темного желтовато-зеленого цвета. Толщина веточек чаще всего около 30 мкм, и при большом увеличении в них различима сердцевина, имеющая вид тонкой нити, от которой во все стороны отходят тончайшие чешуйки, создающие впечатление колючек.

Показатель преломления включений $n_{\text{ср}} \sim 1,63$. Чешуйки с прямым погасанием и положительным удлинением. Плеохроизм неразличим. При сопоставлении полученных данных с нижеизложенными мы считаем, что включения представлены селадонитом.

В опалово-халцедоновом моховике (обр. 78898) с месторождения Иджеван АрмССР соотношения опала и халцедона изменчивы. Опал преобладает над халцедоном вблизи контакта моховика с вмещающей породой, представленной зелено-каменными порфиритами. По мере удаления от контакта содержание халцедона постепенно увеличивается до преобладания его над опалом.

В участках с преобладающим развитием опала матрица моховика молочно-белого цвета, непрозрачна. Под микроскопом видно, что опал раскристаллизован. По нему развиваются сферолиты тонковолокнистого α -кristобалита (рис. 25) с размером волокон до 0,1–0,13 мм в длину, обладающим прямым погасанием и положительным удлинением. Сферолиты нередко обладают концентрически слоистым строением. Показатель преломления раскристаллизованного опала $n = 1,419\text{--}1,451$ свидетельствует о том, что он не полностью превращен в α -кristобалит. Халцедон заполняет промежутки между сферолитами. Он макроскопически полупрозрачный и нередко имеет тонкополосчатое строение, но в скрещенных николях ведет себя как монокристалл со слабо выраженным волнистым погасанием.

По мере увеличения содержания халцедона образования его становятся длинно-волокнистыми и макроскопически моховики приобретают просвечиваемость до прозрачности в тонких пластинках.

Моховидные включения голубовато-зеленого цвета. В шлифе они представлены желтовато-зелеными глобулами размером до 50 мкм в диаметре и длинными тонкими волокнами. Оптически изотропны. Те и другие окружены торчащими во все стороны очень тонкими, бледно-зеленоватыми до бесцветных чешуйками, что придает им сходство с ежами и волосатыми гусеницами. В участках с преобладающим развитием опал-кristобалитового агрегата желтовато-зеленые глобулы нередко составляют ядра сферолитов последнего, а иглообразные чешуйки пронизывают сферолиты во всех направлениях. В концентрически полосчатых опал-кristобалитовых сферолитах бледно-зеленые чешуйки иногда слагают отдельные слои. В участках с преобладающим развитием халцедона моховидные включения окружены как чехлом молочно-белым кристобалитом.

На дифрактограмме матрицы моховика, у которого опал преобладает над халцедоном, хорошо проявились следующие отражения α -кristобалита: 4,09 Å — очень сильное, 2,49 — среднее, 3,09–3,15, 2,83, 2,03, 1,60–1,61, 1,49, 1,43 — слабые. Зеленый субстрат моховидных включений не проявился. Но аналогичные образования, слагающие зеленую корочку по границе моховика и вмещающей породы, как показал рентген, принадлежат селадониту, дающему следующие четкие отражения: 4,51 Å и 2,56 — средней интенсивности и 3,07, 2,38; 2,12; 1,50 — слабой.

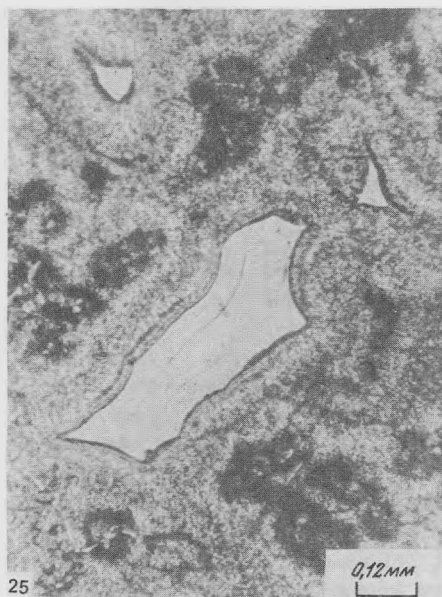


Рис. 25. Микроструктура селадонитсодержащего моховика зеленого цвета, Иджеван, АрмССР (обр. 78898); без анализатора

Серое поле — опалово-кristобалитовые сферолиты, черное — агрегаты тончайших чешуек селадонита

Рис. 26. Формы выделений черного пигмента в опаловом моховике, Джетыгора, КазССР (обр. 78899)

В химическом составе селадонитсодержащей корочки присутствует 1,08% Fe_2O_3 и 0,79% FeO . Спектральным анализом в ней установлены в количестве первых единиц процентов Al , Mg , K , а также (в %) 0,5 Ca , 0,3 Na , по 0,2 Zr и Sr , по 0,1 Ti и Ba .

Селадонит в корочке ассоциируется с оптически изотропным опалом, в котором по данным рентгена так же, как в моховике, развит α -кristобалит. Кроме того, присутствует примесь гидратов глинозема, о чем свидетельствует окрашивание порошка спиртовым раствором ализарина.

Интересным представляется относительно высокое содержание Zr в корочке, состоящей из опала и селадонита. Это свидетельствует о химической возможности концентрации Zr в поствулканических растворах, дающих отложения опалов и халцедонов, на что обращалось внимание при описании сапрофирина (см. с. 14), и косвенно подтверждает высказанные соображения о природе окраски последнего.

Таким образом, моховик из Иджевана представляет собой промежуточную опалово-халцедоновую разновидность с включениями, принадлежащими селадониту.

К изученным нами моховикам, содержащим включения черного цвета, принадлежат следующие.

1. Полупрозрачная серого цвета галька из Северной Америки (обр. 39652), состоящая под микроскопом преимущественно из тонкого чешуевидного халцедона с примесью тонкозернистого кварца и объемных буровато-черного цвета дендритов размером 3–10 мм, представляющих собой скопления тончайших веточек. При сравнении полуколичественного спектрального анализа моховика с содержанием элементов примесей в обычном халцедоне [2] установлено несколько повышенное количество в первом Mn (0,1%), Fe (0,5), B (0,03), V (0,05), Be (0,002) и присутствие P (0,05%). Эти данные позволяют считать, что дендриты состоят из окислов Mn и Fe .

2. Серовато-белая просвечивающая в тонких сколах матрица моховика из месторождения Джетыгора в Казахстане (обр. 78899, 78904) состоит в основном из опала, местами обогащенного равномерно рассеянным тонкозернистым магнезитом, и подчиненной примеси халцедона. На дифрактограмме опала хорошо проявлен α -кristобалит. Объемные и плоские (приуроченные к трещинам) макроскопически черные дендриты (рис. 26) имеют форму веточек и тончайших прожилков, скопления которых

иногда бывают настолько обильными, что макроскопически выглядят как отдельные зерна блестящего черного цвета размером до 1 x 0,5 см и реже более. Под биноклем черные участки обладают темным серо-буроватым цветом. Спектральный анализ моховика, обогащенного дендритами, показал содержание в нем около 3,5% Mg за счет тонкодисперсной примеси магнезита. Кроме того, присутствует около 0,8% Mn, 0,3—0,5 Fe, 0,02 Sb, а по 0,01% Cu и As. Сера в составе включений не обнаружена. Органический углерод составляет 0,2%. По границам черных включений наблюдается белесовато-голубоватая люминисценция, свойственная битумам. При прокаливании образца при 1000°C черный цвет включений не изменился. Приведенные данные свидетельствуют о том, что дендриты состоят из тонкой смеси окислов марганца, окислов железа и углерода.

Изложенные материалы позволяют сделать вывод, что основными минералами, слагающими матрицу моховиков, могут быть халцедон, опал и смесь их в разных соотношениях. Минеральными примесями, определяющими общее название "моховики", могут быть окислы железа и марганца, силикаты — селадонит, углеродистое вещество, образующие характерные для моховиков, описанные выше морфологические формы.

Кремни

Кремнями называют, по М.С. Швецову [36], кремнистые включения или конкреции в осадочных породах иного состава. Последними чаще всего являются мел и мергелистые известняки. Кремни обладают большой крепостью, раковистым или занозистым изломом с остроорежущими краями. Просвечивают (не всегда) в тонких сколах.

Цвет серый, черный, желтый, бурый, красный и др. Окраска кремней как однотонная, сравнительно равномерная, так и многоцветная — пятнистая. В последнем случае образуются рисунчатые кремни, у которых сочетания окрашенных участков иногда создает впечатление пейзажа или портрета, а в случае тонкозональной и тонкополосчатой текстуры — своеобразного узора, напоминающего агат.

По минералогическому составу наиболее распространены халцедоновые кремни. Реже встречаются опаловые и кварцевые [36]. Генезису кремней и их составу посвящено большое количество исследований. Наиболее полные сведения можно найти в трудах М.С. Швецова [36], Ф.В. Чухрова [22], Дж. Дэна с соавторами [9], Г.А. Смирнова с соавторами [37], в методическом указании [39].

Характеристика окраски, текстуры и состава примесей исследованных нами кремней приведена в табл. 4.

Под микроскопом однотонные кремни серого (обр. 57020), черного (обр. 25239, 78900) и светлого лиловато-коричневого цвета (обр. 78902) сложены микрокриптокристаллической массой минералов группы халцедона с колеблющимися соотношениями микро- и криптокристаллических составляющих. Величина чешуевидных зерен достигает 10 мкм, преобладают зерна 3—8 мкм. Близкий к приведенному размер преобладающих зерен отмечается в кремнях Украины [39] и в темном кремне Дании [40]. В криптокристаллической массе черных и серых кремней встречаются редкие сферолиты халцедона размером от 50—80 мкм до 0,6 x 0,3 мм, редкие мельчайшие зерна кальцита и постоянно присутствуют псевдоморфозы SiO₂ по микроорганизмам, выполненные более крупными зернами и поэтому резко выделяющиеся на тонкозернистом фоне.

Черный кремнь (обр. 25239) при прокаливании около 1000°C приобретает однородную белую окраску, что связано с выгоранием углеродистого вещества, содержание которого C_{орг} 0,23%. Включением углистого вещества объясняли черный цвет кремней и ранее [9].

Однотонные кремни красного цвета также сложены микрокриптокристаллической массой SiO₂ группы халцедона как однородной (обр. 39772), так и неоднородной зернистости (обр. 78901). В последнем беспорядочно перемежаются участки с преобладающим размером зерен менее 2 мкм, около 8 и около 30 мкм, а также присутствуют участки величиной до 1,3 мм по длинной оси, сложенные волокнистыми выделениями халцедона, кварцина и агрегатами микрозернистого кварца. В мик-

Таблица 4
Характеристика исследованных кремней*

Образец	Месторождение	Цвет, текстура	H ₂ O	Газовая составляющая	Fe ₂ O ₃	FeO
57020	Изм., СССР	Серый, однородная	1,24	0,21	0,10	0,20
25239	Курская губерния	Черный, однородная	1,48	0,33	0,10	0,10
78900	Бодрак, Крым	Черный, однородная	0,72	0,11	0,77	0,41
39772	Дорогомиллово, Москва	Красный, однородная (прокал.)	1,09	—	0,42	0,16
78901	Ступино, Московская обл.	Красный, пятнистая	0,59	0,11	1,15	0,09
78902	Там же	Светлый лилово-коричневый, зональная	0,77	0,42	0,38	Нс обн.
45515	Ахалцих, ГССР	Бурый, однородная	1,01—0,76	0,48—0,14	0,18	0,18
3574	р. Нил, Египет	Бежевый, пятнистая	—	—	—	—
71739	Арзамас, Горьковская обл.	Грязновато-серый, тонкополосчатая	0,45	0,19	Нс обн.	0,37
6600ПДК	Дмитров, Московская обл.	Буро-белый, тонко-зональная	—	—	—	—

* Содержание H₂O определено методом Пенфильда; газовая составляющая получена как разность между потерей при прокаливании и количеством воды.

рокриптокристаллической массе кремнезема рассеян гематит (красный при боковом освещении шлифов) то в виде округлых и чешуевидных выделений величиной до 10 мкм и редко более (рис. 27, а), то в виде пыли, рыхлые комочки которой достигают 60 мкм (рис. 27, б). Содержание окиси железа в обр. 39772, составляющее 0,42% и полностью отнесенное нами к гематиту, свидетельствует о том, что образование интенсивной красной окраски кремней может быть вызвано менее чем полупроцентным содержанием минерала красителя.

Однотонный кремнь нежного бежевого цвета (обр. 3574) обладает микрокриптокристаллическим сложением с наибольшим размером редких чешуевидных зерен до 15 мкм. Удлиненные чешуйки имеют и положительный и отрицательный знак удлинения. Это в совокупности с данными дифрактограмм, о которых будет сказано ниже, дает основание считать, что кремнезем, слагающий кремнь, представлен смесью халцедона и кварца (рис. 1, з). Характерной особенностью структуры кремня является его пористость, в участках с высокой пористостью размеры пор в среднем около 10—20 мкм, форма бывает округлой, каплевидной и причудливой, но преобладает квадратная и ромбовидная (рис. 28, а, б). Такая необычная форма пор дает основание высказать предположение о том, что они возникли на месте растворенных зерен карбоната. В участках менее пористых размеры пор около 1—3 мкм и распределены они кучными скоплениями.

В микрокриптокристаллической массе кремнезема присутствуют зерна с более высоким, чем у халцедона, показателем преломления. Это бесцветные и слегка буроватые изотропные и слабоанизотропные зерна размером 0,16 × 0,08 и 0,3 × 0,1 мм (рис. 28, а), а также более мелкие бесцветные зерна с двупреломлением, близким к халцедоновому, величиной около 10—15 мкм, иногда квадратной и ромбовидной формы, рассеянные среди крупных пор или собранные в скопления.

Ближе определить состав этих минералов оптическим методом не удалось, но на дифрактограмме кремня (рис. 1, з) проявились 3 четких отражения франколита (наиболее сильное — 2,79 Å, более слабые — 2,67 и 2,61). Присутствие фосфата подтверждено спектральным полуколичественным анализом, по данным которого в образце содержится около 1% Р и 1% Са, что в пересчете составит (если исходить из содержания кальция) около 2,5% франколита. По всей вероятности, все образования с более высокими показателями преломления, присутствующие в кремне,

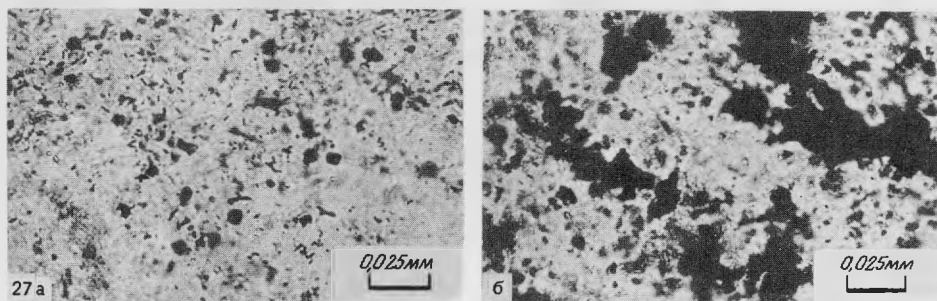


Рис. 27. Формы выделений гематита (черное) в кремнях красного цвета; без анализатора
 а — Ступино, Московская обл. (обр. 78901), б — Дорогомилово, Москва (обр. 39772)

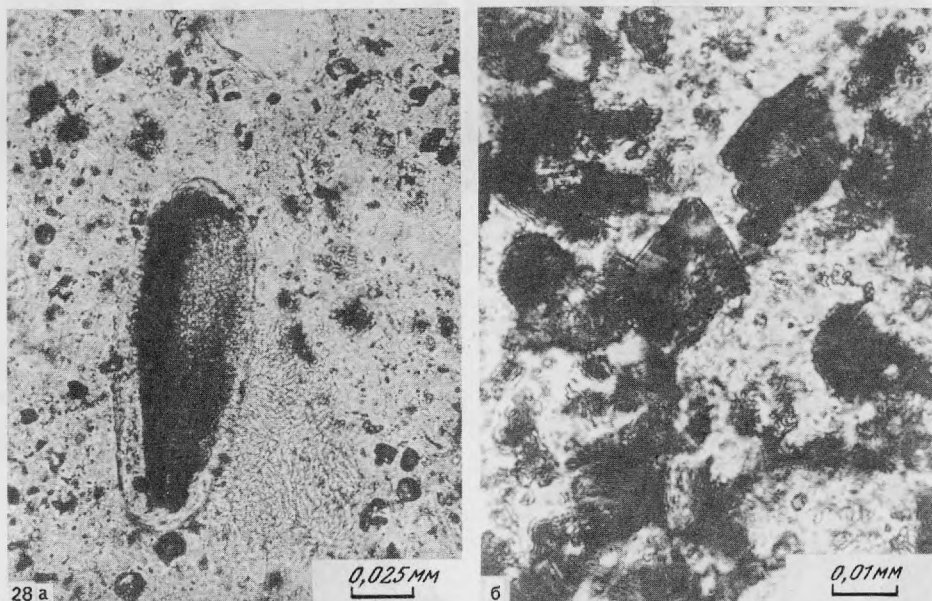


Рис. 28. Кремь, р. Нил, Египет (обр. 3574); без анализатора
 а — форма пор — черные участки по всему полю; агрегат франколита — черное в центре;
 б — ромбовидная форма пор вследствие выщелачивания карбоната

принадлежат франколиту, но мелкие зерна развились по карбонату, а крупные по органическим остаткам.

Встречаются редкие скопления мельчайших округлых зерен красных окислов железа.

Однотонный кремь бурого цвета (обр. 45515) микрокристаллический с размером зерен 8—160 мкм. Преобладает изометрическая форма зерен, в массе которых выделяются более крупные, достигающие 0,3 мм в длину перовидные образования кварца (положительное удлинение) и реже вытянутые и сферолитоподобные выделения халцедона (отрицательное удлинение) размером до 50 мкм в длину.

Бурая сердцевина кремня окружена желтовато-белой зоной — "патиной", особенностью которой является повышенная пористость. Форма пор неправильная, размеры некоторых достигают 23 мкм. На снимке патины под электронным микроскопом (метод реплики, поверхность травлена HF) видны изометричные по форме зерна группы халцедона размером 0,3—1 мкм [2]. Граница между кремнем и патиной неровная, но четкая (рис. 29). Из опубликованных исследований тонкой структуры патины кремней в сканирующем электронном микроскопе [41] известно, что существует два типа состава и структур: кремнисто-карбонатный и кремнистый. Первый тип образован каркасом из чешуек и глобул кремнезема, окружающих альвеолы, заполненные в разной степени разрушенными кокколитами. Аналогичные альвеолы наблюдаются и во внутренней части кремней. Граница пати-

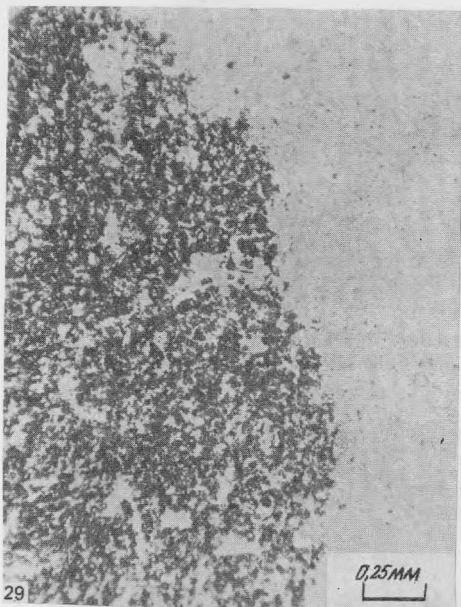
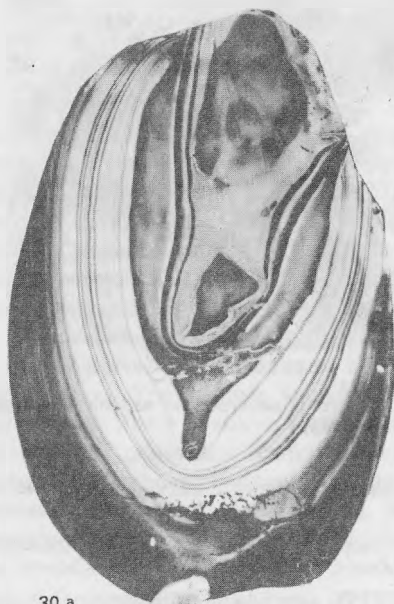


Рис. 29. Контакт кремня (светлое поле) и патины, содержащей большое количество пор (черные пятна); без анализатора

Рис. 30. Рисуноччатые кремни (уменьшено)

а — Дмитров, Московская обл. (обр. 6600 ПДК), чередование белой и бурой окраски; *б* — Арзамас, Горьковская обл. (обр. 71739), чередование белой и серой окраски



30 а



б

на — кремень резкая, подчеркнутая обильными глобулами. Второй тип образован кремнистыми глобулами, плотность упаковки которых постепенно возрастает от периферии патины в глубь кремня.

Тонкополосчатые агатоподобные кремни (рис. 30, *а, б*) сложены, как и все вышеописанные однотонные разновидности, группой халцедона. Слагающие их полосы шириной 0,3–5,0 мм под микроскопом показывают различное содержание пор размером 1–3 мкм (рис. 31). Полоски, обогащенные порами, постепенно сменяются полосками, в которых пор содержится значительно меньше. В скрещенных николях в обр. 71739 наблюдается микрокристаллическое сложение, независимое от полосчатости, присутствуют микроорганизмы, агрегаты кварца и волокнистого кварца. В обр. же 6600 ПДК отмечается чередование полосок (0,4–3,0 мм шириной) разной зернистости (рис. 32, *а, б*). Границы полос разной пористости и разной зернистости параллельны, но не совпадают, а перекрывают друг друга. По размеру зерен чередующиеся слои делятся на микрокриптокристаллические и микрокристаллические.

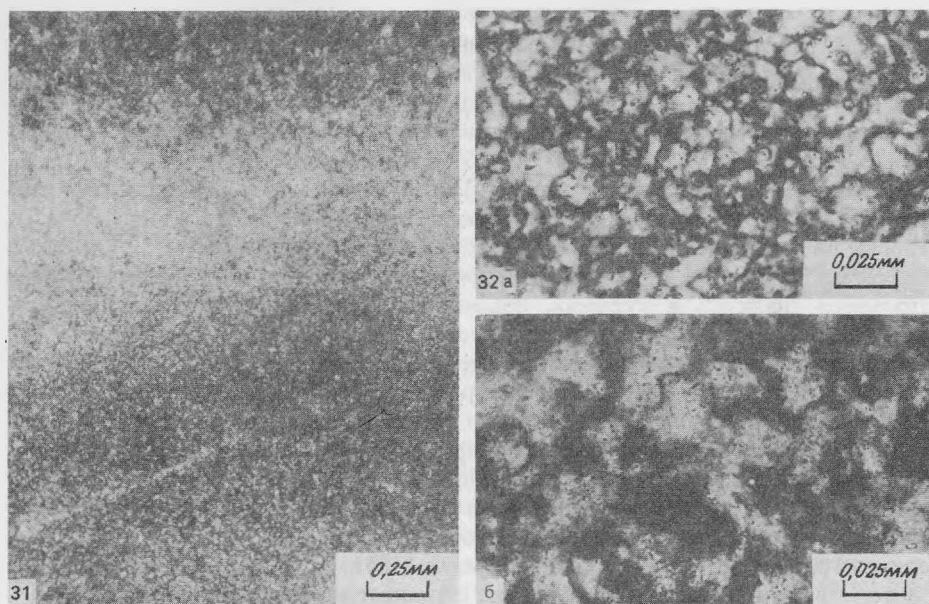


Рис. 31. Различная пористость полосок в рисунчатом агатовом кремне, Арзамас, Горьковская обл. (обр. 71739); без анализатора

Средняя полоска (светлое поле) содержит меньше пор, чем боковые (темные поля)

Рис. 32. Форма и размеры зерен группы халцедона, слагающего чередующиеся полосы в кремне, Дмитров, Московская обл. (обр. 6600 ПДК); николи скрещены

а — микрокриптокристаллическая структура, *б* — микрозернистая структура

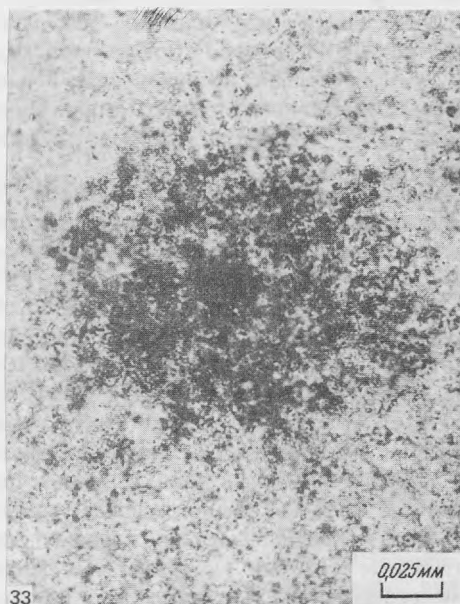


Рис. 33. Пятна гидроокислов железа в полосах бурого цвета полосчатого кремня, Дмитров, Московская обл. (обр. 6600 ПДК); без анализатора

В первых преобладающая величина зерен меньше 20 мкм. Во вторых 20–50 мкм; форма зерен то чешуевидная, то удлиненно-волокнистая (у халцедона). В полосах с повышенным содержанием пор присутствуют агрегаты (до 0,2 мм в диаметре) пылевидных частиц буровато-желтого цвета при боковом освещении (гидраты окислов железа?). Иногда с бурым более крупным зерном в центре (рис. 33). За счет этих включений полосы окрашены в буроватый цвет. Встречаются редкие рассеянные зерна кальцита.

Исследование кремней с помощью рентгена⁵ показало, что для всех вышеперечисленных образцов характерно преобладающее развитие кремнезема группы халцедона разной степени кристалличности. Этот вывод основан на сравнении интенсивностей отражений 110, 102 и 111, из которых интенсивности 110 на дифрактограммах равны или меньше интенсивностей 102, а отношение интенсивностей 102 и 111 колеблется

⁵ Геологический факультет МГУ.

в пределах 2,2–3,3. Типичные отношения интенсивностей указанных отражений представлены на рис. 1, г. Приведенные данные, как установлено [1, 2], свойственны группе халцедона (собственно халцедон и кварцин), но по ним можно судить также и о том, что наблюдающийся под микроскопом собственно α -кварц имеет подчиненное развитие. Кроме пиков группы халцедона, иногда на дифрактограммах проявлены слабые, но четкие пики α -тридимита (4,35 Å) или α -кristобалита (2,49 Å).

Согласно рентгеновским исследованиям Г.М. Ковнурко [42], в зональных кремнях Крыма ядра сложены только халцедоном (отношение 102 к 111 равно 3,0), к которому во внешних зонах присоединяется примесь α -кristобалита.

Количество элементов примесей, установленное методом полуколичественного спектрального анализа⁶, в кремнях, лишенных ощутимой минеральной примеси, составляет 1,5–2%, т.е. соответствует количеству примесей в халцедоне [2].

Отличительной особенностью состава элементов примесей в кремнях является присутствие фосфора, ни разу не зафиксированного в халцедоне. Кроме того, наблюдается повышенное содержание железа и иногда более высокое алюминия, кальция, магния и хрома. Остальные элементы присутствуют в одинаковых количествах как в халцедоновых кремнях, так и в халцедоне.

Окрашивание спиртовым раствором ализарина [14] показало присутствие гидратов глинозема почти во всех исследованных образцах кремней.

Дериватограммы четырех образцов кремней (45515, 78902, 25239, 57020) показали потерю веса от 1,06 до 1,6%, которая протекает от начала нагревания до 900–1000°C, при этом на кривых ДТГ и ТГ четко выражены две ступени: первая – от начала нагревания до 250° с максимумом при 120–130°, вторая – от 250 до 615–700° с максимумом при 445–550°, после чего кривые ТГ плавно понижаются до 900–1000°. На второй ступени происходит наибольшая потеря веса, которая в 1,8–3,2 раза превышает потерю веса на первой ступени. Наименьшая потеря веса отвечает третьему плавному этапу. Таким образом, термические особенности кремней (рис. 2, в) полностью отвечают таковым халцедона, составляющего вторую группу [3].

На дериватограммах кремней обр. 78902, 25239, 57020 на кривых ДТГ и ДТА отражены четкие небольшие остановки при 340–375°C (рис. 2, в), которые по-видимому, вызваны окислением органической примеси, так как они не проявились при нагревании образцов в азоте.

Сопоставление дериватограмм обр. 45515 из внутренней части, представленной бурым кремнем, и из внешней желтовато-белой "патины" показало, что в кремне потеря веса на второй ступени (250–700°) более чем в три раза превышает потерю на первой ступени (до 250°), тогда как у "патины" зафиксирована одинаковая потеря на обеих ступенях. Общая потеря веса кремня составляет 1,05%, а "патины" – 1,6%. Эти данные свидетельствуют о том, что "патина" в отличие от кремня содержит больше открытых крупных пор и, следовательно, является более рыхлой, чем сам кремень, что подтверждается наблюдениями в шлифах и отражено на рис. 29.

Подводя итог вышеизложенному описанию различных типов кремней, следует отметить, что они сложены чаще микрокристоллическизернистым и реже микрозернистым кремнеземом, относящимся к группе халцедон – собственно халцедоном и кварцином. В качестве примеси могут присутствовать обычный α -кварц; α -тридимит, α -кristобалит, кальцит, гематит, бурые окислы железа, франколит, битумы.

Тонкополосчатая структура кремней характеризуется чередованием слоев разной пористости. Большей пористостью, чем кремни, обладает встречающаяся на них "патина".

Заключение

Основные фактические данные, определяющие минералогическую природу и характерные морфологические особенности описанных выше скрытокристаллических разновидностей кремнезема, установленные в результате нашего исследования и анализа имеющихся литературных сведений, сведены в таблице 5. Прежде всего следует отметить, что все описанные выше разновидности являются в той или иной степени

⁶ Спектральная лаборатория ИГЕМ, аналитик Р.В. Кортман.

Таблица 5
Особенности минералогического состава, морфологии и текстуры изученных
скрытокристаллических разновидностей семейства кремнезема

Название	Главные минералы (разновидности) матрицы	Минералы-примеси			Окраска и морфолого-текстурные особенности
		матрицы	создающие окраску матрицы и текстуру включений	Не определяющие окраски и рисунка	
Хризопраз	Халцедон + кварцин; реже — зернистый α-кварц	Микрозернистый α-кварц, α-тридимит	Бунзенит	Тальк, серпентин, гидраты глинозема, битумы, Ni-сапонит (?), гарниерит (?)	Зеленая до яблочно-зеленой, равномерная. Равномерно- и неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая
Сапфирин	Халцедон	Микрозернистый α-кварц	Циркон и его разновидности	—	Сине-голубая с фиолетовым нацветом, равномерная и неравномерная — полосчатая; неравномернозернистая, микрозернистая
Карнел-сердолик	Халцедон	—	Гетит (гидрогетит), гематит (гидрогематит)	Битумы	Желто-бурая, буро-красная и красно-бурая, равномерная и неравномерная (пятна; струи, хлопья); равномерно- и неравномерно-микрозернистая
Кахолонги:					
1) халцедонный	Халцедон	—	—	—	Белая, фарфоровидная равномерная; редко слоновой кости; равномернозернистая, микрокриптокристаллическая, субмикропористая
2) опаловый	Опал	α-кристобалит, α-тридимит, халцедон	—	Битумы	Зеленая разной интенсивности с включениями красных пятен, хлопьев. Неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая
Плазма	Гр. халцедона	Нет данных	Селадонит	—	Зеленая до желтовато-зеленой, равномерная; равномернозернистая, микрокриптокристаллическая
Гелиотроп	Халцедон	Кварцин	Селадонит, гематит	—	Зеленая разной интенсивности с включениями красных пятен, хлопьев. Неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая
Моховики:					
халцедонный	Халцедон	Микрозернистый α-кварц	Гематит, Гетит		Голубовато-белая, молочно-белая, красноватая, зеленоватая; обильные дендритовидные, моховидные, волокнистые и другие включения зеленого, буро-красного или черного цвета. Матрица неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая
	Опал + халцедон		Оксиды Fe, Mn		
опаловый	Опал	α-кристобалит, α-тридимит	Углеродистое вещество. Селадонит	Магнезит, битумы	Белая фарфоровидная, серая, желто-бурая, буро-черная, черная, равномерная, иногда — полосами, пятнами. Равномерно- и неравномернозернистая, микрокриптокристаллическая; неравномернопористая
Кремень	Халцедон, Халцедон + кварцин	Микрозернистый α-кварц, α-кристобалит, кварцин, α-тридимит	Гемати, гетит (гидрогетит), Углеродистое вещество	Кальцит, франколит, гидраты глинозема	

полиминеральными образованиями. Однако главными слагающими их минералами, образующими матрицу камня на 90% являются: для одной группы α -кварц, представленный структурной разновидностью — халцедоном, с варьирующими количественно примесями кварца (редко), криптокристаллического собственно α -кварца, α -кристобалита (опала) и очень редко α -тридимита. В другой группе матрица состоит существенно из структурной разновидности α -кристобалита — опала с примесями халцедона и редко криптокристаллического α -кварца и α -тридимита. Систематическое положение их должно определяться ведущим минералом матрицы. — Представители первой группы (хризопраз, сапфирин, карнеол-сердолик, плазма, гелиотроп, кремни) должны рассматриваться как разности, относящиеся к структурной разновидности α -кварца-халцедону. Что касается кахолонга и моховиков, то, как показали исследования, они могут относиться к разностям первой группы, а также представлять вторую группу, относящуюся к разностям опала (опаловый кахолонг и опаловый моховик).

Собственные названия в каждой из двух групп определяются общим цветом окраски камня, текстурой и морфологической формой включений и отчасти их минералогической природой (например, гелиотроп). Все эти признаки определяются минералогической природой рассеянных микровключений или формой их агрегатных скоплений. Установленными нами при исследовании минералами примесей являются: гематит (гидрогематит), гетит (гидрогетит), окислы марганца, селадонит, циркон и его разновидности, бунзенит, углеродистое вещество. К часто присутствующим примесям, иногда являющимся типоморфными, но не влияющими на облик камня, относятся тальк, гр. серпентина, гидраты глинозема, аллофаны (редко), франколит, кальцит (два последних часты в кремнях). Количество минералов примесей сильно варьирует — от десятых и сотых долей процента (сапфирин, карнеолы) до 30–20% (плазма, гелиотроп). В структурно-текстурном отношении, определяющем рисунок описанных поделочных и полудрагоценных камней, ведущую роль играет характер распределения примесей и морфология их агрегатов, что проявляется в сердоликах-карнеолах, гелиотропе, моховиках, рисунчатых кремнях. Важное значение имеет также характер и количество микропор, что проявляется в кремнях, кахолонге и некоторых карнеолах.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Е. Яковлева, О.Л. Свешникова, Т.С. Бут. О рентгеновской диагностике кварца и халцедона. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
2. Г.П. Барсанов, И.И. Плюснина, М.Е. Яковлева. Особенности состава некоторых физических свойств и структуры халцедона. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978, вып. 28.
3. Г.П. Барсанов, М.Б. Чистякова, М.Е. Яковлева. Термические особенности халцедона. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978, вып. 27.
4. C. Hintze. Handbuch d. Mineralogie. Leipzig, 1915.
5. Г. Лебедев. Учебник минералогии. С-Пб., 1907.
6. E.S. Dana. The system of mineralogy. London, 1911.
7. А.Е. Ферсман. Драгоценные и цветные камни России. Пг., 1920–1922. Т. 1.
8. И.И. Гинзбург, А.И. Рукавишникова. Минералы древней коры выветривания Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1951.
9. Дж.Д. Дэна, Э.С. Дэна, К. Фрондель. Система минералогии. Минералы кремнезема. М.: Мир, 1966. Т. 3.
10. М.Д. Дорфман, П.В. Самородов, П.В. Осипов, Л.В. Никольская, М.И. Самойлович. О хризопразе месторождения Сарыкул-болды. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975, вып. 24.
11. Л.В. Никольская, Я.П. Самсонов, Ю.В. Гусельников, М.И. Самойлович. О природе окраски и структурных особенностях хризопраза. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1975, т. 104, № 1.
12. G. Drzymala, G. Serkies. On the Lechoso Opals and Chrysoprases in the Weathering Zone of Serpentinities from a Szklary (Lower Silesia). — Bull. Acad. polonaise Sci. Ser. terre, 1973, v. 21, N 2.
13. М.Е. Яковлева. Минералогический состав и причина окраски яшм красного цвета. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1977, вып. 26.
14. Л.В. Шмелев. Способ определения свободной окиси алюминия в силикатных смесях. — Труды Керамического ин-та, 1928, вып. 14.
15. Matorolite — new mineral found in Rhodesia after 2 years search. — Chamber Mines J., 1967, v. 9, N 7; Р Ж, 1968, 6B207.
16. H.C. Dake. The agate book Mineral Publishing Comp. Oregon, 1951.
17. J.C. Leitner. Agates, again. — Lapidary J., 1976, v. 30, N 5.
18. И.Н. Щелов. О голубом кварце базальных горизонтов нижней свиты Курской серии КМА. — В кн.: Вопросы геологии

- КМА. Изд-во Воронеж. ун-та, 1977, вып. 1.
19. Минералы. М.: Наука, 1965. Т. 2. Вып. 2.
 20. Минералы. М.: Наука, 1972. Т. 3. Вып. 1.
 21. Е.И. Семенов, М.Е. Казакова. Циркониевые опалы из щелочных пегматитов. — Труды ИМГРЭ. 1961, вып. 7.
 22. Ф.В. Чухров. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
 23. З.А. Носова. Циркониевые глазури. М.: Стройиздат, 1965.
 24. В.И. Финько. Тулдунское месторождение технического и ювелирного агата. — В кн.: Драгоценные и цветные камни как полезное ископаемое. М.: Наука, 1973.
 25. C. Doelter. Handbuch d. Mineralchemie. Dresden—Leipzig, 1914, Bd. II/1.
 26. А.Г. Бетехтин. Минералогия. Гостехиздат, 1950.
 27. Х. Штрунц. Минералогические таблицы. Изд-во Научно-технической литературы. 1962.
 28. Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, Э.А. Струве. Петрографический словарь. М.: Гостехиздат, 1963.
 29. Е.К. Лазаренко. Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1971.
 30. В.А. Забелин. Исследование пористой структуры опалов и опалсодержащих пород. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1967, ч. 96, вып. 6.
 31. М.Е. Яковлева, Л.С. Путолова. О минеральном составе некоторых яшм и о причине их окраски. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1971, вып. 20.
 32. К.М. Малкова. О селадоните Побужья. — Минерал. сб. ЛГУ. 1956, № 10.
 33. М.Е. Яковлева. О минералогическом составе Мулдакаевской, Аушкульской Ташауловской яшмы Башкирской АССР. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1973, вып. 22.
 34. М.Е. Яковлева. О Наурузовском месторождении яшмы. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1974, вып. 23.
 35. М.Е. Яковлева. Минералогический состав и структура некоторых разновидностей яшм, связанных с основными эффузивами. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
 36. М.С. Швецов. Петрография осадочных пород. М.: Гостехиздат, 1958.
 37. Г.А. Смирнов, Г.Г. Федорова, А.М. Пумпянский. Условия образования кремнистых тел в карбонатных породах. — Литология и полезные ископаемые, 1969, № 3.
 38. Методические указания по поискам и перспективной оценке месторождений цветных камней: Окаменелое дерево и рисунчатый кремнь. 1976, вып. 14.
 39. Т.М. Агафонов, Г.К. Гутниченко, О.В. Комарова, В.В. Назаренко, Л.А. Попугаева. Нові дані про українські кремені. Вісник Київського унів-ту. Сер. геології, 1971, N 12.
 40. H. Micheelson. The structure of dark flint from Stevens, Denmark. — Medd. Dansk geol. foren 1966, vol. 16, N 3; Р Ж, 1967, 1B194.
 41. М.Р. Aurby. Nannopetrographie des silex de la craie la patine. 4 éme Réunion Sci. Terre. Paris, 1976, vol. 21; РЖ, 1977, 2B223.
 42. Г.М. Ковнурко. Кальцит, α -кристобалит и кварц в зональных конкрециях кремня. — ДАН СССР, 1970, т. 195, № 4.