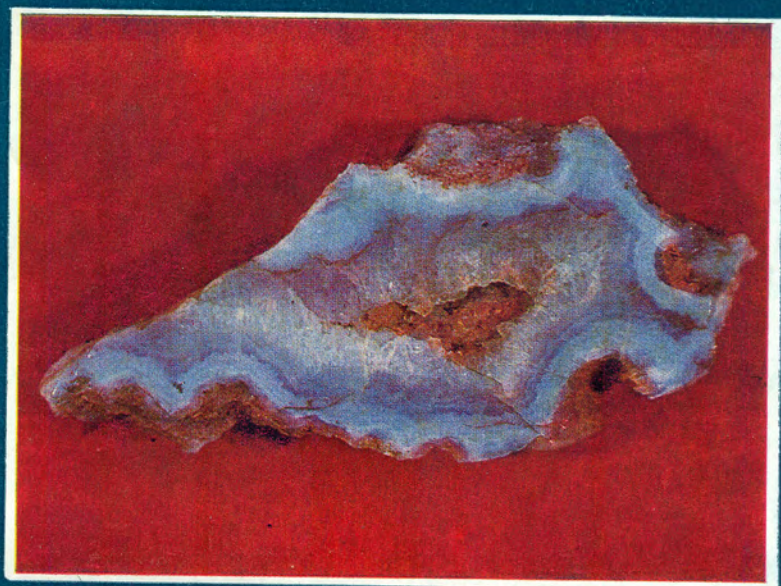




Г. П. БАРСАНОВ, М. Е. ЯКОВЛЕВА

**МИНЕРАЛОГИЯ
ПОДЕЛОЧНЫХ
И ПОЛУДРАГОЦЕННЫХ
РАЗНОВИДНОСТЕЙ
ТОНКОЗЕРНИСТОГО
КРЕМНЕЗЕМА**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ ИМ. А. Е. ФЕРСМАНА

Г. П. БАРСАНОВ, М. Е. ЯКОВЛЕВА

МИНЕРАЛОГИЯ
ПОДЕЛОЧНЫХ
И ПОЛУДРАГОЦЕННЫХ
РАЗНОВИДНОСТЕЙ
ТОНКОЗЕРНИСТОГО
КРЕМНЕЗЕМА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА, 1984

ВВЕДЕНИЕ

Г. П. Барсанов, М. Е. Яковлева. **Минералогия поделочных и полудрагоценных разновидностей тонкозернистого кремнезема.** М.: Наука, 1984. 144 с.

Основой монографии является детальное минералогическое исследование халцедона, некоторых разновидностей скрытокристаллического кремнезема и агата, широко применяемых как поделочное и полудрагоценное сырье в ювелирной и камнерезной промышленности как в прошлом, так и в настоящее время.

Табл. 14, ил. 57+11 цв., библиогр. 105 назв.

Ответственный редактор
В. П. ПЕТРОВ

Тонкозернистые текстурно-структурные агрегаты криптокристаллического или волокнистого микростроения, существенно состоящие из α -кварца, в настоящее время в минералогии объединяют в группу минеральных образований под общим названием халцедоны. Однако точные минералогические исследования показали, что в состав микроагрегатов халцедона могут входить не только собственно волокнистый α -кварц — халцедон (удлинение по [1120 21], знак «—»), кварцин (удлинение по [0001], «+»), лютецит (удлинение по [2113] ?, «+»), но и микрозернистый обычный α -кварц. Были обнаружены также и другие низкотемпературные полиморфные модификации SiO_2 -, например, тетрагональный кристобаллит, его неупорядоченная структурная водосодержащая разновидность опал и ромбический низкотемпературный α -тридимит. Агрегаты этих минералов (главнейшие — α -кварц и халцедон) и составляют тот красивый, разной окраски и рисунков текстуры материал, который называют халцедоном, сердоликом, ониксом, агатом и многими другими исторически сложившимися названиями.

Внешняя красота этих материалов, их твердость, вязкость, способность хорошо принимать полировку привели к тому, что они с древнейших времен привлекали к себе внимание человека и вошли, наряду с кремнем (одной из криптокристаллических разновидностей α -кварца), в материальную культуру и искусство человеческого общества. Широко известны найденные в древних могильниках сердоликовые, халцедоновые, агатовые бусы, вставки и другие украшения, кремневые орудия труда. Античные греческие и восточные печати, геммы, инталии с высокохудожественной резьбой по различным халцедонам, сердоликам, слоистым агатам, также как работы европейского ренессанса и последующего времени являются непревзойденными образцами камнерезного искусства.

Великолепное собрание этих изделий, а также столешниц с мозаикой из халцедонов и агатов, различных панно, декоративных вставок, вазочек, кубков и других художественных предметов материальной культуры работы мастеров Европы, Китая и других народов находится в Государственном Эрмитаже в Ленинграде, вызывая восхищение как красотой и разнообразием рисунка халцедоновых материалов, так и искусством мастеров. В Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана АН СССР собрана специальная коллекция поделочных и полудрагоценных разновидно-

стей халцедонов и агатов, образцы которой поражают разнообразием цвета и рисунка камня. Исторически это привело к тому, что в практике камнерезного и ювелирного дела, а затем и в минералогической литературе появились многочисленные названия, связанные с цветом, характером рисунка, наличием цветных включений, их формой и т. д., часто являющиеся по существу синонимами, не отражающими минералогической природы халцедоновых материалов и объективных критериев их сходства или различия. Поэтому так важны и интересны вопросы, связанные с познанием халцедоновых материалов и выяснение причин, которые вызвали ту или иную окраску, связь последних с чисто физическими явлениями или с присутствием минеральных, органических и других примесей в халцедонах и их поделочных разновидностях. Микро-неоднородность в структуре халцедонов различных месторождений, минералогический состав, форма нахождения примесей в халцедонах и агатах, микроструктура и состав микрослоев — все эти критерии также немаловажны для характеристики технического качества этих поделочных камней.

Необходимость дальнейшего углубленного изучения всех изложенных вопросов, а также возросший за последнее время в СССР и зарубежом интерес к поделочному и полудрагоценному камню и, как следствие этого, необходимость упорядочения на минералогической основе номенклатуры халцедоновых материалов и их главных поделочных разновидностей, стали поводом для постановки соответствующих исследований.

В предлагаемой книге обобщены материалы, полученные и частично опубликованные авторами в течение почти десятилетнего периода работы.

Первым этапом исследования было изучение на микроскопическом (включая электронно-микроскопический) уровне микро- и субмикроструктуры халцедоновых агрегатов и волокон, а также многообразной и сложной микротекстуры. Как оказалось, она нередко сложена из субмикрослоев или веерообразных и пламеобразных агрегатов неоднородной структуры и минералогического состава. Хотя в составе микроагрегатов халцедонов, агатов и других разновидностей преимущественно развита халцедоновая разновидность α -кварца, отличить ее от криптокристаллического микрозернистого α -кварца и других его разновидностей только по известным оптическим и морфологическим особенностям в световом микроскопе очень трудно, а подчас и невозможно. Поэтому прежде всего необходимо было выяснить имеются ли и каковы физические, структурные и химические типоморфные особенности собственно халцедона, позволяющие по сумме типоморфных свойств достаточно уверенно отличать его от обычного α -кварца, других его разновидностей и низкотемпературных полиморфов кремнезема. Для этого, кроме световой микроскопии, были применены методы электронной микроскопии, дифрактометрии, ИК-спектроскопии, спектрального анализа, термического анализа (дериватография) люминесценции и др. В результате выявлены некоторые

типоморфные отличия халцедона криптокристаллического от обычного α -кварца, позволяющие устанавливать присутствие последнего, а также других его разновидностей и низкотемпературных полиморфов кремнезема в составе микроагрегатов, слагающих структуру и текстуру халцедоновых материалов. Этими же методами исследовалась и устанавливалась химико-минералогическая природа примесей или физические особенности, являющиеся причиной разнообразной окраски, цветовых рисунков и других внешних признаков, характерных для поделочных и ювелирных халцедоновых материалов.

Наши исследования были проведены на образцах из коллекций Минералогического музея АН СССР¹, представленных собственно халцедонами и их разновидностями — хризопразом, сапфирином, сардером (сердолик), карнеолом, плазмой, кахолонгом, гелиотропом, моховиками, различного типа агатами, а также некоторыми кремнями из месторождений СССР и ряда зарубежных стран. Мы ставили своей задачей выявить характерные текстурно-структурные особенности каждой разновидности, дать для каждой из них минералогическую характеристику главных минералов и минералов-примесей, так как с ними в сумме и связаны внешние отличия их окраски, рисунка и т. д. На основе полученных данных и критического обобщения литературного материала, мы попытались предложить и обосновать минералогически номенклатуру поделочных и полудрагоценных разновидностей собственно халцедонов и агатов.

¹ Номера исследованных образцов и шлифов соответствуют номерам фондовых коллекций и коллекций шлифов, принятых в Минералогическом музее.

ХАЛЦЕДОН

К ИСТОРИИ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАЛЦЕДОНА

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

Кристаллоструктурные исследования во всех случаях показывают [48], что халцедон обладает структурой α -кварца, обнаруживая, однако, ряд отличий, вызванных главным образом неупорядоченностью. В связи с этим, а также рядом других причин, рассматриваемых в настоящей главе, халцедон отличается от α -кварца оптическими и физическими свойствами, характером химической неоднородности, а также морфологией слагающих его кристаллов, в частности, отрицательным оптическим удлинением волокнистых кристаллов, вытянутых перпендикулярно оси c .

В начальной стадии изучения халцедонов ряд отличий объясняли присутствием в нем фазы аморфного кремнезема [101] или опала [76]. Соответственно халцедон рассматривался как смесь кварца с аморфным кремнеземом или кварца с опалом. Это позволяло объяснить более низкое светопреломление и удельный вес халцедона в сравнении с кварцем. Позднее, при определении легко растворимого кремнезема (предположительно опала) в кремнистых халцедоновых породах установлена примесь его, не превышающая 4,8% [55]. Присутствие кристобалита в прокаленном халцедоне, который мог развиться, согласно мнению автора [87], только по опалу, позволило высказать предположение об опаловой природе халцедона, т. е. о кристаллизации его из коллоидной, гелевой фазы.

Затем утвердилась точка зрения на халцедон как на каркас субмикрокристаллического кварца с большим количеством пор [93], что позднее нашло подтверждение при исследовании его методом реплики под электронным микроскопом [83]. Представление о халцедоне как о субмикроскопическом кварце с порами позволило объяснить коричневый цвет халцедона в проходящем свете эффектом светорассеяния Тиндала, а также дезинтеграцию его при замораживании.

Более объемлющее объяснение аномальных свойств халцедона, в том числе растворимости и поведения при нагревании, возникло на основе применения теории искажений структуры, возникающих на границах зерен сростающихся кристаллитов [97]. В соответствии с этой теорией волокна халцедона рассматриваются как состоящие из очень мелких кристаллитов α -кварца, оси с которых ориентируются перпендикулярно границам волокон, но при этом часто отклоняются от перпендикулярности вследствие нарушения кристаллографической точности сростания кристаллов. Различие в ориентировке зерен кварца на границах примыкающих друг к другу волокон вызывает напряжения, сопровождаемые «аморфизацией» и появлением дефектов в кристаллическом строении, с чем автор связывает изменение всех упомянутых свойств кварца. Высказаны также мнения о халцедоне как об α -кварце с дефектным кристаллическим строением [72] и о том, что степень кристалличности его является функцией от размера кристаллов (до 1 мкм), а возможно, зависит от деформации решетки, вызванной внешними механическими напряжениями¹ [96]. Оба суждения основаны на исследованиях методом рентгеновской дифрактоскопии, показавших, что при одинаковых дифрактограммах обоих минералов интенсивности отдельных рефлексов у них разные.

Искусственное получение халцедона из твердого кремнезема под действием гидротермальных растворов при обычных температуре и давлении [104] привело к представлению о халцедоне как о вторичной метастабильной переходной фазе, особые свойства которой, отличающиеся от свойств обычного кварца, появились, вероятно, в результате метасоматической зародышевой кристаллизации и роста в твердом веществе.

Сканированием в сочетании с рентгеноструктурным исследованием обнаружено [85], что халцедон сложен мельчайшими дендритными зернами α -кварца. Волокнистый халцедон представляет собой агрегат разрозненных кремневых частичек размером от сотен ангстрем в диаметре, постепенно переходящих к первичным структурным кристаллитам в несколько микрон в диаметре. Внутренняя организация субмикронных частиц при собирательной кристаллизации и степень уплотнения пустот определяют тип роста кристаллов, удельный вес и светопреломление.

Условия, которые способствуют предпочтительному появлению в природе халцедона, а не кварца, при кристаллизации кремнезе-

¹ Последнее маловероятно ввиду характера генезиса халцедонов.

ма, связывают с природой раствора, главным образом со значением его РН и с механически захваченными примесями [104, 34].

Что касается пористости, то по данным электронной микроскопии [83, 94, 55], в халцедоне, агате и опале развиты микропоры с очертаниями, близкими к сферическим, величиной в диаметре от 0,3 до 0,01 мкм и менее при среднем размере около 0,01 мкм. Количество пор колеблется от 50 до 150 на 1 мкм². Они беспорядочно рассеяны, но чаще собраны в виде фестончатых или цепочечных агрегатов, близко соприкасаются друг с другом и иногда сообщаются. Открытые поры образуют ряд от 0,02 до 0,28 мкм в диаметре [85]. Минимальное содержание пор в халцедоне при их размере 0,01 мкм составит около 2,5%.

Поры в халцедоне, по мнению одних авторов [83], заполнены водой, другие авторы [55] допускают, что многие поры являются газовыми образованиями; по данным [3], поры бывают заполнены только водой, только газом, но чаще одновременно водой и газом.

Приведенный краткий обзор литературных данных, касающихся рассмотрения структур, природы вещества, ряда микроморфологических и других особенностей, характерных для халцедона, показывает, что во многих случаях нет достаточно обоснованных однозначных ответов на связь особенностей с рядом физических свойств, отличающих халцедон от зернистых агрегатов обычного α -кварца. Так, в частности, неясна природа волокнистости, постоянно наблюдаемой в халцедоне, неясны причины сложного погасания их в скрепленных николях, механизм и морфология роста волокон халцедона, причина их удлинения по оси a α -кварца и соответственно отрицательный характер удлинения, неясна сама тонкая структура волокнистых образований, причины и характер неупорядоченности в кристаллической структуре халцедона и т. д. Все сказанное выше побудило авторов провести работу по сравнительному изучению халцедонов разного облика и генезиса, имеющих в коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЙ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Как известно, к группе халцедона относят также кварцин и лютецит (с положительным удлинением волокон α -кварца), однако наиболее распространен в природе халцедон. Значительно реже встречается кварцин и еще реже — лютецит. Ниже излагаются результаты исследования собственно халцедона, в значительно меньшей степени кварцина, лютецит не рассматривается в связи с тем, что достоверно мономинеральных его масс в нашем распоряжении не было. Кратко результаты исследований сведены в табл. 1².

² Определение удельных весов и химические анализы выполнены Г. А. Осолодкиной.

Собственно халцедон обычно бледно окрашен в серые, желтоватые, буроватые, серовато-голубоватые, серовато-беловатые, желтовато-беловатые тона, реже — бесцветный и густо молочного-белый. Полупрозрачен, но встречается также прозрачный, просвечивающий и непрозрачный — матовый. Блеск слабый «восковый». Излом неровный до занозистого. Удельный вес колеблется в пределах от 2,573 до 2,642. Величина удельного веса халцедона ставится в зависимость от количества и состава примесей, пористости и содержания в нем воды [18].

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

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

Волокнистый халцедон образует параллельные, субпараллельные, радиально-лучистые (полные сферолиты и неполные, имеющие вид в разной степени раскрытого веера) и перовидные сростки (рис. 2).

Границы срастания сферолитов, ровные и четкие при малом увеличении, оказываются слабоволнистыми при большом. Радиально-лучистые сростки, развивающиеся нормально к поверхности ранее выделившегося халцедона или к стенке вмещающей породы, переходят в длинные параллельные или субпараллельные сростки, при длине которых около 1,5 см они различимы невооруженным глазом. Пучки волокон под микроскопом имеют прямое погасание, но по отношению друг к другу они несколько повернуты, поэтому погасают неодновременно. Волокна халцедона огнесены Д. П. Григорьевым [15] и М. Н. Малеевым [34] к нитевид-

Таблица 1
Характеристика исследованных образцов халцедона

Образец	Месторождение	Цвет	Прозрачность
Халцедон			
4	Забайкалье	Бледно-сероватый	Полупрозрачный
6	р. Зея	Бледно-желтоватый	»
71270	Московская обл.	»	»
3385	Исландия	»	»
3435	о-в Шри Ланка	Бледно-сероватый	»
17841	Фаррерские о-ва	»	»
35905	Ахалцих, Грузия	»	»
20172	Читинская обл.	Бледно-желтоватый	»
63966	гора Карадаг, Крым	Бледно-розовый	»
41995	Гумбейка, Южный Урал	Светло-бурый	»
34385	Айвазлар, Армения	Светло-серый	»
34385а	Там же	Бледно молочно-белый	Просвечивает
34377	Зангезур, Армения	»	»
2	Кавказ	Молочно-белый	Слабо просвечивает
3391	Исландия	»	»
Халцедо-новый кахолонг			
29034	Нерчинский округ	Густо молочно-белый	Не просвечивает
39029	Ставропольский край	»	»
70189	Армения	»	»
70190	Там же	»	»
Халцедо-новый кремнь			
45515а	Ахалцих, Грузия	Бурый	Слабо просвечивает в тонких краях
45515	Там же	Густо желтовато-белый	Не просвечивает

ным кристаллам, пучки которых нередко спирально закручены, что при скрещенных николях проявляется в чередовании вдоль оси удлинения изотропных и анизотропных участков с постепенными переходами друг в друга. В. М. Тимофеевым [51] обстоятельно описан спирально закрученный халцедон с о-ва Суисари. Шаг винта в исследованных нами видимых под микроскопом волокнах халцедона колеблется от 20 мкм до 0,4 мм (рис. 3) и редко до 1 мм.

Уд. вес	102/111	n_e	n_o	Потери при прокаливании, %		Сумма элементов примесей, %
				H ₂ O	Газовая составляющая	
—	3,4	1,542—1,534	1,538—1,531	—		
2,610	—	1,542	1,538	0,62	0,55	0,756
2,573	4,6	1,536—1,534	1,534—1,531	0,68	1,18	1,432
—	3,6—3,0	1,538—1,536	1,534	1,09	2,31	1,926
2,602	4,2	1,542—1,532	1,536	1,06	0,35	0,620
2,621	3,8—3,5	1,536	1,533	1,71	Не обн.	0,743
2,605	3,7	1,542—1,536	1,538—1,533	1,20	0,47	0,941
2,597	4,3—4,2	1,542	1,534	1,31	0,21	1,315
—	2,3	1,547	1,542	0—0,39	0,42	0,744
—	3,6	1,537	1,534	1,38	0,26	1,482
2,631	2,9	1,545	1,541		0,68	0,668
2,624	3,0	1,543	1,539		0,77	0,678
2,637	2,5	1,546	1,542	0,46	Не обн.	0,398
—	2,7	1,544	1,541	—	—	0,453
2,614—2,611	3,7	1,539	1,534	0,68	0,49	0,866
—	2,5	1,545	1,541	0,24	0,04	0,939
2,642	2,6	1,545	1,541	0,96	0,46	1,231
—	2,6	1,544	1,540	0,23	0,41	1,023
—	2,5	1,544	1,541	Не обн.	0,62	0,999
2,616	2,8	1,540	—	0,76	0,48	0,961
—	3,0	1,543	—	1,44	0,67	0,942

Однако видимые в световом микроскопе волокна, как показывают проведенные нами многочисленные электронно-микроскопические исследования, состоят из отдельных зерен — неделимых — и собственно вискеро-неделимых, в виде тонких волокон ни в одном случае не наблюдалось. Субмикроскопическая структура их иная. Скрученность волокон, вероятно, имеет место, но это скрученность не монокристаллов-усов, а субмикроагрегата из от-

дельных кристаллитов α -кварца, срastaющихся друг с другом с поворотом на некоторый угол. Они образуют мозаику, вытянутую вдоль суммарной оси a агрегата α -кварца, подобно макрокристаллам «скрученного» кварца, описанного Г. Г. Леммлейном [28, 29] и другими авторами. Более подробно это описывается ниже при характеристике электронно-микроскопических структур халцедона.

Для зернистого халцедона характерны пластинчатые и чешуевидные формы индивидов. Волокнистость у них не различима даже при сильном увеличении микроскопа. Зернистый халцедон, как

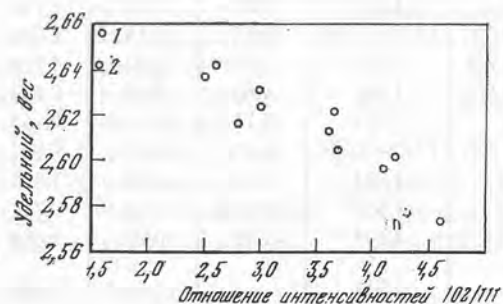


Рис. 1. Зависимость удельного веса от отношения интенсивности отражения 102 и 111 халцедона

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

и волокнистый, образует субпараллельные, лучистые, радиально-лучистые срastания, а также неоднородно-зернистые (гетеробластовые) агрегаты с преобладающей величиной зерен 15–60, редко — до 100 мкм и очень редко — 300 мкм (рис. 2, б). Очертания пластинок халцедона бывают как четкие, так и расплывчатые. Последние объясняются налеганием друг на друга индивидов с разной оптической ориентировкой.

Две формы выделений халцедона под микроскопом отметили также Морикава с соавторами [95]. Обе формы, волокнистая и зернистая, нередко встречаются нами в одном и том же шлифе, при этом отмечается нарастание первой — волокнистой на вторую — зернистую (рис. 4).

Под микроскопом в проходящем свете халцедон бывает бесцветным и окрашенным в буроватый цвет разной интенсивности. В литературе [33] отмечается также слегка голубоватое окрашивание. Серовато-голубая окраска, иногда опалесцирующая, нередко наблюдается в халцедоне. Интересно, что Н. Н. Шефтал в своем предисловии к книге [12] отмечает, что такой окраской обладают кристаллы кварца, выращенные из гелей.

Как установили Фолк и Вивер [83], светопреломление буроватого халцедона всегда ниже бесцветного и окраска его связана с присутствующими в нем порами, заполненными водой; различие в показателях преломления воды и халцедона вызывает дисперсионный эффект Тиндала. Величина светопреломления халцедона находится в обратной зависимости от количества заполненных во-

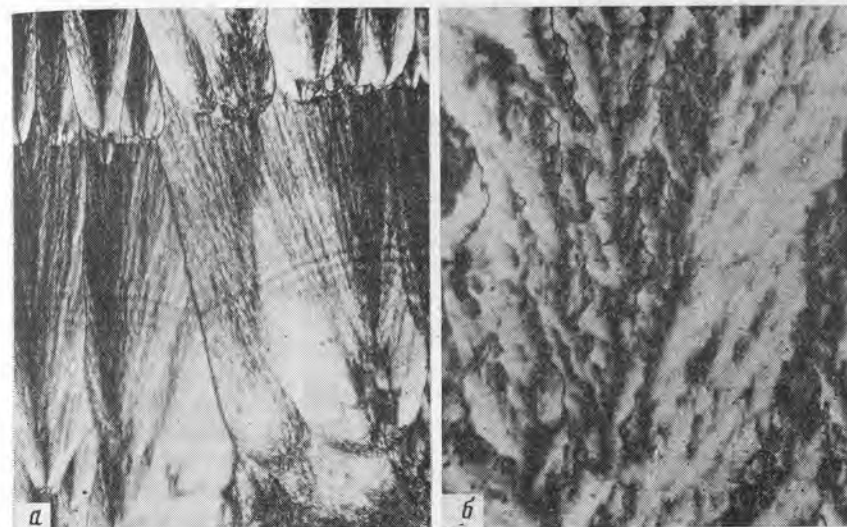


Рис. 2. Формы выделений халцедона

а — длинноволокнистая в веерообразных сростках. Обр. 71270, увел. 100, николи скрещены; б — чешуйчатая в перовидных сростках. Обр. 3391, увел. 160

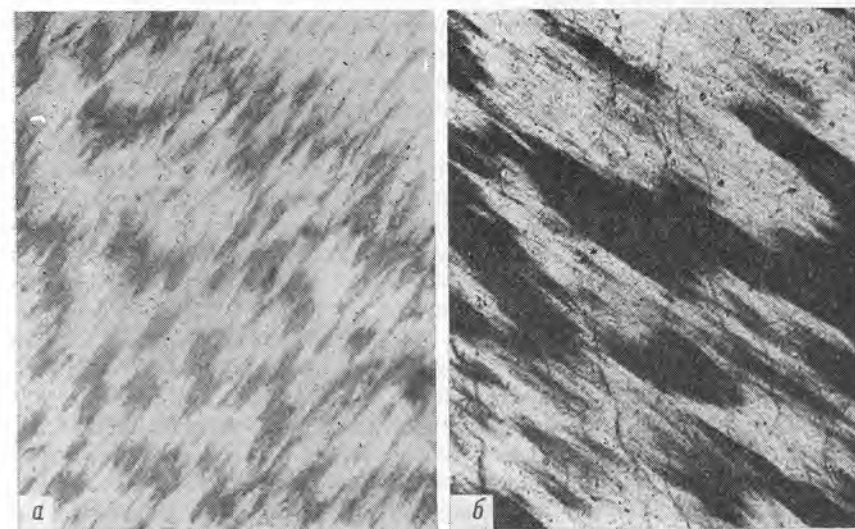
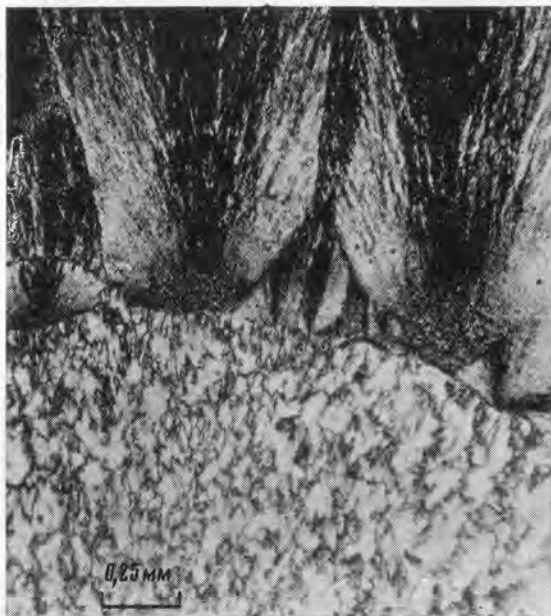


Рис. 3. Геликоидальная закрученность волокон халцедона

а — тонкая, переходящая в параллельные сростки. Обр. 3391, увел. 40, николи скрещены; б — грубая. Шл. 1280, увел. 80, николи скрещены



Р и с. 4. Чешуевидная (внизу) и волокнистая (вверху) формы выделений халцедона

Обр. 17841, увел. 40, николи скрещены

дой пустот, а интенсивность бурого цвета — в прямой зависимости от количества пор в нем.

Наши наблюдения подтверждают вывод о том, что при сопоставлении в шлифах бурых и бесцветных участков халцедона первые всегда имеют относительно более низкое светопреломление. Однако при погружении порошка бурого халцедона в иммерсионную среду он становится бесцветным в результате пропитывания жидкостью, и светопреломление его оказывается таким же, как и соседствующего бесцветного халцедона (обр. 39029). Осветление бурого халцедона протекает в одних образцах мгновенно, в других — медленно от периферии зерен к центру, а в третьих зерна очень медленно осветляются по краям, оставаясь бурыми в середине.

Разное поведение халцедона можно объяснить его различной пористостью, т. е. в тех случаях, когда преобладают поры, сообщающиеся между собой, они быстро заполняются жидкостью, а в случаях преобладания закрытых пор или очень мелких пор их заполнение протекает медленно и в центральных частях зерен они могут оставаться в своем первоначальном состоянии. Продолжительная обработка перекисью водорода кремня, коричневого в проходящем свете, привела к исчезновению этого цвета [103]. Бурая окраска халцедона хорошо проявляется, когда преобладают поры размером около 0,1 мкм [83].

Показатели преломления халцедона, замеренные на 50 образцах, отвечают $n_e=1,548-1,534$ (преобладают от 1,543 до 1,541); $n_o=1,543-1,531$ (преобладают 1,534 и 1,538); $n_e-n_o=0,002-0,006$

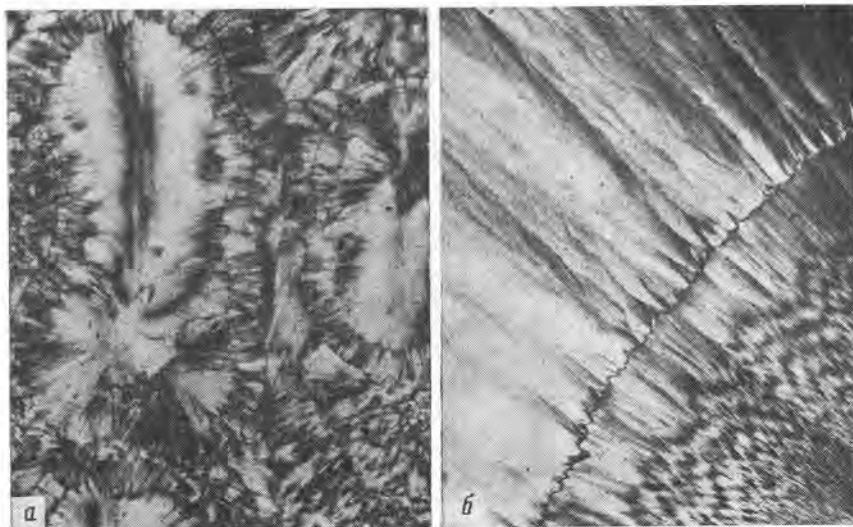
(по литературным данным [88] двупреломление поднимается до 0,008—0,011). Приведенные нами величины не претендуют на большую точность, так как получены на агрегатах, но они свидетельствуют о значительном колебании показателей преломления халцедона и о том, что величины их всегда ниже, чем у кварца. Как уже отмечено выше, в литературе это объясняется присутствием пор, заполненных водой. На 15 образцах халцедона мы попытались увязать величины показателей преломления с содержанием воды, при этом строгая зависимость не установлена, но подтвердилась общая тенденция уменьшения показателей преломления с увеличением количества воды.

Существует также мнение о связи показателей преломления с размерами и взаиморасположением отдельных волокон, составляющих халцедоновые агрегаты [75], и с механическим натяжением во взаимно сросшихся зернах [18]. Наша попытка увязать показатели преломления халцедона с данными по различной степени «кристалличности», полученными при изучении дифрактограмм [72] (см. табл. 1), не выявила строгой связи между ними, как в случае сравнения с удельным весом, но отмечена тенденция уменьшения показателей преломления с увеличением разницы соотношения интенсивностей отражений 102 и 111, т. е. с увеличением степени отличия халцедона от α -кварца.

Показатели преломления подвергнутого нагреванию халцедона как содержащего воду (обр. 3385), так и почти безводного (обр. 63 966) остаются без изменения до 300° С. Дальнейшее повышение температуры сопровождается у первого постепенным понижением показателей преломления до 900° С, а у второго — снизившиеся при 400° С остаются неизменными до 900° С. Показатели преломления после прокаливания в течение 1 ч при температуре около 1000° С у водосодержащего образца снизились до 1,528—1,525 наибольший и 1,523—1,518 наименьший (исходные 1,538 и 1,534), а у почти безводного соответственно до 1,541 и 1,538 (исходные 1,547 и 1,542).

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

В литературе [88, 37, 18] отмечается, что халцедон, как правило, является одноосным минералом, но иногда может быть двuosным, что часто проявляется на агрегатах, состоящих из волокон, вытянутых по различным кристаллографическим направлениям. Нами двuosного халцедона не встречено. Во всех случаях в шлифах на спирально закрученном халцедоне на участках с хорошо сохраняющейся при вращении столика микроскопа темнотой соблюдалась одноосная фигура с положительным знаком. Ранее одноосность халцедона была подробно и, на наш взгляд, вполне убедительно доказана В. М. Тимофеевым [51]. Расхождение кре-



Р и с. 5. Формы выделений кварца

а — сферолитовые и перовидные сростки кварца в массе тонкошелушчатого халцедона. Обр. 400 ПДК, увел. 68, николи скрещены; *б* — длиноволокнистый кварц нарастает на халцедоне. Обр. 73514, увел. 35, николи скрещены

ста, напоминающее двуосный минерал, он объяснил аномалией, вызванной наложением разноориентированных зерен друг на друга и спиральной закрученностью волокон.

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

Разновидностью халцедона, обладающей положительным удлинением, является кварцин³. Цвет кварца молочный и молочно-серый. Блеск матовый и стеклянный. В некоторых агатах полосы кварца, обладающего стеклянным блеском, отчетливо выделяются на фоне матового халцедона. Непрозрачный или слабо просвечивает. Под микроскопом у кварца наблюдаются те же формы развития, что и у халцедона (рис. 5). Показатели преломления $n_e=1,546-1,542$, $n_o=1,538-1,536$; $n_e-n_o=0,004-0,008$; оптически одноосный, положительный. На хорошо сохраняющихся при вращении столика микроскопа изотопных сечениях в коноскопе виден

крест, четкость которого хуже, чем у кварца, но лучше, чем у халцедона. Разрезом двуосного характера нами не встречено. Однако в литературе описан двуосный кварц [32, 20] с углом оптических осей +60 и +87°, с показателями преломления, опускающимися до $n_e=1,540$, $n_o=1,530$, двупреломлением, поднимающимся до 0,011, с погасанием прямым или косым от 5 до 32°; косое погасание рассматривается как срастание с лютцитом [32; 20, 59], удельный вес 2,606–2,614.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Халцедон обладает также несколько отличным от α -кварца поведением при нагревании. Для кварца при температуре около 573° характерен $\alpha \rightleftharpoons \beta$ переход, который на кривой ДТА выражается эндотермическим пиком. Четкость пика такова, что позволила А. И. Цветкову [56] разработать метод, с помощью которого можно определять процентное содержание кварца в горных породах. На термограммах халцедона эндотермический пик, соответствующий переходу в β -кварц, в одних случаях отсутствует, а в других выражен слабо и растянут.

Это явление Пельто [97] объясняет тем, что на границах соприкасающихся волокон халцедона возникают напряжения, вызываемые разной их ориентировкой, и нивелирующие проявление термоэффекта. При этом чем больше разница в ориентировке, тем сильнее напряжения и их маскирующее и сдвигающее действие на тепловой эффект. Тончайшее измельчение халцедона — до величины зерна, равного приблизительно размерам индивидуальных зерен минерала, приводит к появлению термического эффекта [97].

В термографической лаборатории ИГЕМ были получены дериватограммы 20 образцов халцедона из навесок от 1,135 до 3,000 г. Исследованные образцы генетически связаны с эффузивными породами и только образец из Московской области — с окремненными известняками. Среди подобранных образцов присутствует халцедон, образующий самостоятельные выделения, халцедон, слагающий агат и кремь, а также разновидность халцедона — кварцин. Для сопоставления полученных результатов с микрокриптокристаллическим кварцем исследованы три образца последнего.

Характеристика изученного материала сведена в табл. 2, а дериватограммы представлены на рис. 6. Ниже приводится анализ полученных данных.

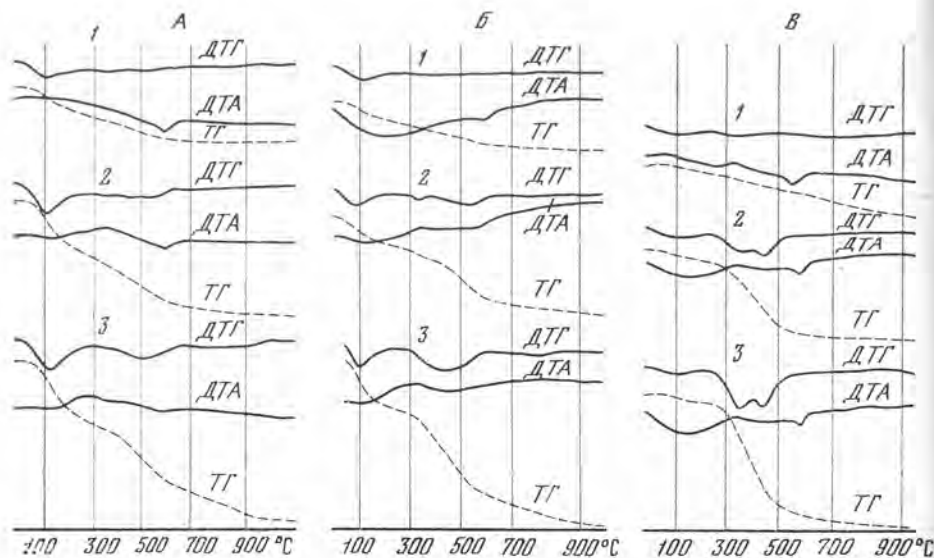
В исследованных образцах халцедона потеря веса колеблется от 0,35 до 3,4%. По типу кривых ДТГ и ТГ, характеризующих динамику изменения веса, халцедоны можно разделить на две группы: с малой и большой потерей веса. Первая группа объединяет образцы с потерей веса, не превышающей 1%, третья часть или половина которой приходится на интервал от начала нагревания до 200–250° (максимум колеблется в пределах 70–110°). Эта потеря хорошо фиксируется на кривой ДТГ. Остальная потеря

³ Исследованы образцы из мономинеральных образований и из слоев в агатах.

Т а б л и ц а 2
Характеристика исследованных образцов

Обра- зец	Название	Месторождение	Характеристика макрофото- графическая
63966	Халцедоновый агат	Крым, Карадаг	Полупрозрачный, бледно-розовый
34377	Халцедон	Армения	Просвечивает, бледно-молочно-белый
2	Халцедоновый агат	Кавказ	Просвечивает, молочно-белый
4	Халцедон	Забайкалье	Полупрозрачный, бледно-сероватый
3391	Халцедон	Исландия	Просвечивает, молочно-белый
45515a	Халцедоновый крем- ень	Кавказ	Просвечивает, бурый
6	Халцедон	Забайкалье, р. Зея	Полупрозрачный, бледно-сероватый
3435	»	о-в Шри Ланка	Полупрозрачный, бледно-сероватый
17841	»	Фаррерские о-ва	Полупрозрачный, бледно-сероватый
41995	»	Урал, Гумбейка	Полупрозрачный, светло-буроватый
71270	»	Московская обл., Ступино	Полупрозрачный, светло-буроватый
3385	»	Исландия	Полупрозрачный, бледно-желтоватый
29034	Халцедоновый ка- холонг	Нерчинский округ	Не просвечивает, белый
70190	То же	Армения	То же
39029	»	Северный Кавказ	»
70189	»	Армения	»
45515	Халцедоновый кре- мень (корка)	Кавказ	Не просвечивает, желто- вато-белый
73514b	Кварцин	Московская обл., Ступино	Просвечивает, светло- молочно-белый
35	Кварц тонкозерни- стый	Забайкалье, Адун-Чолон	Непрозрачный, белый
45061	Кварц микрокрипто- кристаллический	Кольский п-ов	Непрозрачный, белый
7	Кварцевый кахолонг	Казахстан	Непрозрачный, белый

Потеря веса, ТГ	Потеря прокала		Интервалы потери веса (ДГТ, °С)		Отношение потери веса 2 : 1 (ТГ)	Температура инверсии (максимум), °С
	газ	H ₂ O	1	2		
0,4	0,42	Не обн.	до 200	до 1000 полого	2	579
0,5	Не обн.	0,46	200	650	1,3	581
0,7	—	—	200	610	2	≈ 580
1,0	—	—	200	625	2	Слабо перегибается
1,2-1,3	0,49	0,68	225	700-750	3-4,5	≈ 580
1,06	0,48	0,76	250	700	3,7	Слабо растянут
1,2	0,55	0,62	250	700	около 3	≈ 574
1,6	0,35	1,06	250	700	2	Нет
1,6	Не обн.	1,71	250	625	2,3	»
1,9	0,26	1,38	250	650	2,5	»
1,9-2,1	1,18	0,68	250	600-650	1,6-2	»
3,4	2,31	1,09	250	625	2,7	»
0,35	0,04	0,24	250	800 полого	1	584
0,47	0,62	Не обн.	260	650	1	577
0,54	0,46	0,26	250	625	1	577
0,74	0,41	0,23	250	600	1	580
1,5	0,67	1,44	300	700	1	Слабо, ≈ 575
1,38	—	—	250	670	2,8	Слабо перегибается
0,3	—	—	полого до 1000			554
0,83	0,13	0,38	200;	410; до 600		571
1,3	0,21	1,02	до 200;	до 400; до 600		577



Р и с. 6. Дериватограммы халцедона и кварца

- А** — белый непрозрачный халцедон: 1 — нахолонг, обр. 29034, навеска 3 г, потеря веса 0,35%; 2 — нахолонг, обр. 70189, навеска 3 г, потеря веса 0,74%; 3 — желтовато-белая оторочка кремня, обр. 45515, навеска 2 г, потеря веса 1,5%;
Б — полупрозрачный халцедон: 1 — бледно-молочно-белый, обр. 34377, навеска 2 г, потеря веса 0,5%; 2 — бледно-сероватый, обр. 4, навеска 1 г, потеря веса 1,0%; 3 — бледно-бураватый, обр. 71270, навеска 1,5 г, потеря веса 2,1%;
В — кварц: 1 — микрокристаллический, обр. 35, навеска 2,9 г, потеря веса 0,3%; 2 — микрокриптокристаллический, обр. 45061, навеска 2 г, потеря веса 0,83%; 3 — микрокристаллический, обр. 7, навеска 1,6 г, потеря веса 1,3%

происходит постепенно до 600° и более, при этом либо никак не отражается на ДТГ, либо проявляется в виде очень слабого растянутого прогиба.

Во второй группе объединены халцедоны с потерей веса от 1 до 3,4%, на кривой ДТГ которых также хорошо фиксируется прогиб в интервале от начала нагревания до 250° (отклонения до 200—300°; с максимумом от 75 до 125°). Но для халцедона этой группы в отличие от первой характерна также потеря веса в интервале от 200—300 до 625—750° (максимум 410—580°). Второй прогиб кривой ДТГ более растянут, чем первый. Меняется также конфигурация кривых ТГ. Они приобретают отчетливо выраженную ступенчатость с пологим наклоном от 650 до 1000°.

При выяснении особенностей двухступенчатой потери веса халцедона второй группы установлено, что исследованные образцы в свою очередь можно подразделить на две группы. Для группы, которую составляет непросвечивающий халцедон белого цвета, отмечается одинаковая или очень близкая потеря веса на обеих ступенях. У второй группы потеря веса на второй ступени (200—

750°) всегда больше, чем на первой (до 300°) и превышает первую в 1,3—4,5 раза. Эти халцедоны полупрозрачны или просвечивают в тонких сколах. Кроме описанных выше явлений, у всех исследованных халцедонов происходит потеря веса при еще более высоких значениях температуры от 700 до 1000° (исключение составляет обр. 29 034 с самой низкой потерей веса — 0,35%). Высокотемпературную потерю веса отражает пологий наклон кривой ТГ, наибольшая величина ее составляет около 0,4%. Намечается прямая зависимость третьей высокотемпературной потери от общей потери веса.

Изложенный выше анализ поведения халцедона при нагревании вполне согласуется с существующим мнением, что в халцедоне имеются закрытые и открытые поры. Это ранее было установлено при исследовании халцедона под электронным микроскопом [83] размеры пор колеблются от 1—2 до 0,1 мкм. Кроме того, с помощью электронного микроскопа также доказано [94], что в халцедоновом агате с губчато-пористой текстурой закрытые поры имеют форму, близкую к сферической; размеры их около 0,1—0,01 мкм в диаметре, количество — от 50 до 150 на 1 кв. мкм; наблюдалось линейное расположение пор, возможно, соответствующее границам волокон.

Термографические исследования халцедона показали, что при нагревании открытые поры теряют заполняющее их вещество в более узком температурном интервале, т. е. до 250°, а при закрытых порах, постепенно разгерметизирующихся, процесс потери веса растягивается до 600—700 и даже 750°. Четкая граница между этими интервалами на кривых ДТГ свидетельствует о резком разделении двух видов пор. Третий этап потери веса, протекающий при высоких значениях температуры, возможно, связан с разгерметизацией наиболее мелких пор, присутствующих в халцедоне в подчиненном количестве и хорошо улавливаемых лишь при больших навесках исследуемого материала.

Как уже отмечено, нагревание халцедона до 300° С, ведущее к удалению вещества, заполняющего в нем открытые, сообщающиеся между собой поры, не влияет на величину показателей преломления. Потеря же веса при дальнейшем нагревании сопровождается понижением показателей преломления. Это дало основание считать, что после 300° происходит не только разгерметизация закрытых пор, но и удаление воды в виде (ОН), входящей в структуру халцедона [18, 3].

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

Термическое исследование кварца (обр. 73 514 в), состоящее из отдельных мономинеральных слоев в крупнополосчатом агате,

показало двухступенчатую потерю веса: в интервале 50–250° С потеряно 0,18%, а в интервале 250–670° С — 0,86%. Эффект ($\alpha \approx \beta$) — превращения очень растянут со слабо проявленным максимумом около 600° С. С помощью дериватограммы в исследуемом образце кварца обнаружена примесь кальцита, составляющего около 0,74%. Последний не обнаруживается под микроскопом. Таким образом термические особенности кварца аналогичны таковым халцедона.

Как сказано выше, для сопоставления полученных дериватограмм халцедона с кварцем были сняты три образца последнего, характеризующиеся микро- и микрокристоллической зернистостью. Исследованные образцы отнесены к кварцу на основании характерных для него интенсивностей отражения (110, 102 и 111) на дифрактограммах [72] (см. ниже). Общая потеря веса их составляет от 0,30 до 1,3%. При небольшой потере веса (обр. 35–0,3%) кривая ТГ имеет плавный наклон от начала нагревания до 1000°. Она отличается от кривой халцедона с такой же потерей (обр. 29 034–0,35%) тем, что не имеет ступенчатости до 600°, характерной для халцедона. Кроме того, кривая ДТГ кварца не имеет прогибов.

При более значительной потере веса (0,83, 1,3%) кривые ДГТ и ТГ кварца еще резче отличаются от кривых халцедона с аналогичной потерей. Дериватограммы кварца свидетельствуют об очень слабо развитой открытой пористости и о присутствии двух совершенно обособленных этапов потери веса: один наблюдается в интервале 200–400° с максимумом при 350–360°, другой — в интервале 400–700° с максимумом при 535–550°. Четко выраженные на ДТГ два этапа потери веса кварца сливаются в одну крутую ступень на кривой ТГ в интервале 300–500°. Кроме того, у кварца отсутствуют высокотемпературная потеря веса, наблюдаемая у халцедона.

Из изложенного следует, что потеря веса при нагревании халцедона и тонкозернистого кварца, который часто отождествляется с халцедоном, протекает по-разному.

Наконец, на исследованных образцах халцедона хорошо прослеживается связь интенсивности реакции превращения его в β -модификацию с величиной потери веса.

При потере веса до 0,7% эндотермический эффект перехода халцедона в высокотемпературную β -модификацию кварца выражен так же, как у микрокристоллического кварца. Последний, как уже известно [100], в отличие от обычного кварца, не дает резко выраженного эндотермического эффекта и на кривой ДТА наблюдается широкий плавно растянутый прогиб, иногда трудно различимый. Температура инверсии не зависит от размера кристаллов при величине их более 0,05 мкм [100]. Температура максимума инверсионного пика исследованных нами образцов халцедона колеблется от 574 до 584°. У халцедона с потерей веса от 1 до 1,2% наблюдается еще большее выполаживание кривой, и иногда переход в β -модификацию на ней трудно различим. При потере веса

от 1,6 до 3,4% инверсионный переход халцедона на кривой не фиксируется.

Как считают М. Л. Кейт О. Ф. Туттл [22], отсутствие термического эффекта в поликристоллическом теле следует объяснять тем, что во время нагревания возникает дифференциальное одностороннее давление (стресс) в отдельных кристаллах нераздробленного материала, который представляет собой мозаику из мелких различно ориентированных зерен. Такого рода дифференциальный стресс вызывает, по-видимому, возрастание температуры превращения некоторых индивидуальных кристаллических частиц, что приводит к растягиванию термического эффекта на значительный интервал температур.

Наши исследования позволяют предположить, что дифференциальное одностороннее давление вызывается увеличением давления при нагревании в закрытых порах за счет расширения газов и воды, заполняющих их. При инверсии кварца, сопровождаемой изменением его объема, происходит также вскрытие большого количества закрытых пор и освобождение их от содержимого. При большом количестве газов и воды во включениях их вскрытие сопровождается сглаживанием инверсионного эффекта. При низком содержании закрытых пор дополнительное увеличение давления за счет расширения вещества, заключенного в порах, не возникает, и инверсия халцедона в β -модификацию проявляется достаточно четко. Что же касается микрокристоллического кварца, то в нем основная масса закрытых пор освобождается от «наполнителя» до 500° и поэтому не оказывает влияния на инверсионный переход в β -модификацию, который проявляется четко.

Таким образом, мы не прослеживаем связи инверсионного эффекта со степенью измельчения материала. Вероятно, наблюдаемая М. Л. Кейтом и О. Ф. Туттлом [22] зависимость между интенсивностью инверсионного эффекта и степенью измельчения материала объясняется тем, что при более тонком истирании пробы происходит разрушение закрытых пор.

На вопрос о том, чем заполнены поры в халцедоне, в литературе нет однозначного ответа. Одни исследователи считают, что их заполняет вода [93; 83; 103], которая, по данным Е. В. Искюль [21], при нагревании халцедона выделяется из него постепенно, начиная с 50°, а при 350–400° выделение идет в 4–6 раз быстрее, чем при низких температурах. Считается также [18], что вода в халцедоне не кристаллизационная, а удерживается капиллярными и адсорбционными силами; значительная часть ее теряется при высушивании халцедона при комнатной температуре или при нагревании до температуры около 100°. Эта вода находится в микроскопических или субмикроскопических открытых, связанных между собой каналах или между волокнами. Вода может также находиться в закрытых порах, тогда она выделяется при температуре порядка 350–800°. Вместе с ней выделяется вода, связанная в виде группы (ОН), входящая в структуру халцедона и замещающая кислород в тетраэдрах SiO₄, расположенных в деформирован-

ных, и неупорядоченных участках между соседними смыкающимися волокнами. Присутствие в халцедоне небольшого количества молекулярной (цеолитной) воды доказано методом инфракрасной спектроскопии [43].

И. В. Хворова и А. Л. Дмитрик [55] допускают, что многие мельчайшие (0,05 мкм и менее) сферические образования (пузырьки) в халцедоне содержат газы, что, по их мнению, доказывалось обилием в некоторых образцах таких пузырьков при очень низком 0,4–0,5% содержании воды.

Для выяснения этого вопроса нами было произведено определение потери при прокаливании и содержания воды в 15 образцах халцедона и двух образцах микрокриптокристаллического кварца. Оба определения производились из одной и той же усредненной пробы.

Если пренебречь потерей газов, происходящей при растирании материала во время подготовки его к анализу, а также присутствием органического вещества в нем, то разницу от вычитания воды из прокала можно принять за содержание газовой фазы в исследуемых образцах. Из полученных таким образом данных, отражающих содержание воды и газа в халцедоне и кварце (см. таблицу 2) видно, что содержание воды достигает 1,71%, а газа—2,3%, при этом имеются халцедоны, у которых поры заполнены только водой или только газом, однако преобладают халцедоны, в которых присутствуют в порах и вода и газ. Мы не располагаем данными о том, заполнены ли поры последних газовой-водной смесью или присутствуют отдельно поры с газом и водой.

Среди исследованных халцедонов с порами, заполненными газом и водой, чаще встречаются такие, у которых воды по весу в 1,1–6 раз больше газа, но присутствуют также и образцы, у которых вес газа почти вдвое больше, чем воды.

Сопоставление весового количества газа и воды с прозрачностью халцедона позволило установить следующее: 1) в полупрозрачном бледно-розовом и непрозрачном белом халцедонах отсутствует вода и содержится примерно равное количество газа—0,42 и 0,62% (обр. 63 966 и 70 190); 2) в полупрозрачном почти бесцветном и просвечивающем молочно-белом халцедонах не обнаружен газ, содержание воды соответственно 1,71% и 0,46% (обр. 34 377 и 17 841); 3) в бледно-желтоватом полупрозрачном халцедоне газа больше в 2,1 раза (обр. 3385), в белом непрозрачном—в 1,8 раза (обр. 70 189) при пятикратном преобладании суммы газа и воды в первом по сравнению со вторым; 4) в полупрозрачном бледно-сероватом (обр. 3435) и светло-буроватом халцедонах (обр. 41 995) содержание воды в 3–5,3 раза больше, чем газа, как и в непрозрачном белом криптокристаллическом кварце воды больше газа в 3–5 раз при сравнении с непрозрачным кварцем.

Все приведенные сопоставления свидетельствуют об отсутствии связи между прозрачностью халцедона и весовым содержанием в нем воды и газа, заполняющих поры. По-видимому, прозрачность и просвечиваемость халцедона не зависят от того, заполнены в

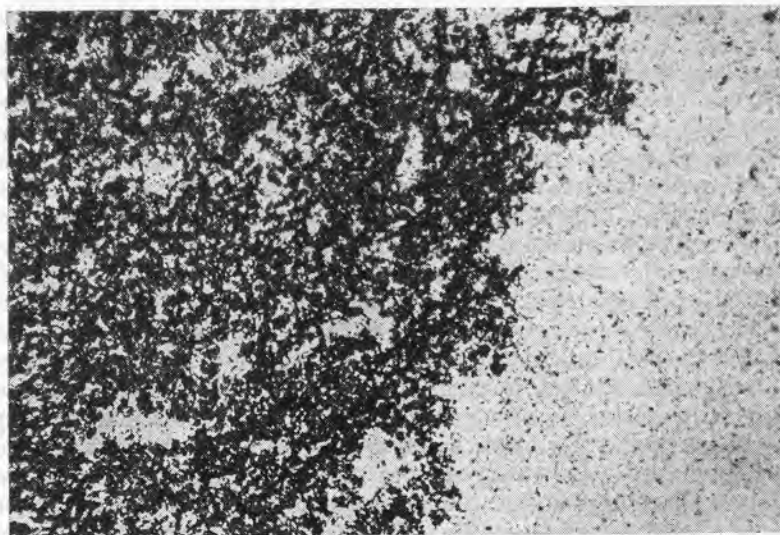
нем поры водой, газом или тем и другим, а зависят от размеров закрытых пор, количества их и равномерности распределения. При исследовании стекла было показано, что наиболее сильное помутнение его связано с бесчисленными мельчайшими газовыми пузырьками, при этом наибольшая дифракция возникает в том случае, когда размеры включений немного больше длины волны красного света, т. е. по диаметру равны 1 или 2 мкм [66].

По аналогии со стеклом связать белый цвет с размером закрытых пор и их равномерным распределением мы можем только для молочнобелого халцедона, просвечивающего в тонких краях. Однако мы не располагаем данными, какой оптимальной величины должны быть эти поры. Нам известно только, что у них (обр. 34377, 3391 и 2) потеря веса, связанная с закрытыми порами, превышает потерю веса для открытых пор. К непрозрачным белым халцедонам—кахолонгам с одинаковой потерей веса при открытых и закрытых порах приведенное выше объяснение неприложимо, так как обломочки их при погружении в жидкость (спирт, глицерин, кедровое масло, иммерсионные жидкости, вода) впитывают ее с различной скоростью и становятся прозрачными, чего не происходит с просвечивающим молочно-белым халцедоном. Следовательно, непрозрачность и белый цвет халцедона-кахолонга связаны с хорошо развитой открытой пористостью, вызывающей разрыхленность материала. Происходит то же явление, которое наблюдается, если истереть прозрачное стекло в порошок, когда каждая отдельная крупинка стекла прозрачна, а в массе крупинки имеют белый цвет.

Эта аналогия вполне применима к непрозрачному белому халцедону еще и потому, что в шлифах он прозрачный. Прозрачность халцедона, обладающего значительным преобладанием потери веса, связанной с закрытыми порами, над потерей, связанной с открытыми порами, можно предположительно объяснить тем, что размеры пор в них отклоняются от оптимальных, т. е. они не вызывают надлежащей дифракции света⁴. Характер пористого непрозрачного халцедона отражен на рис. 7.

Наконец, следует отметить присутствие слабого экзотермического эффекта на кривых ДТА некоторых образцов халцедона, которому соответствует потеря веса, отраженная на кривой ДТГ. Температурный интервал этих эффектов отвечает 300–400° с максимумом около 350°. На термограммах таких халцедонов, полученных при нагревании в токе азота, указанные эффекты не проявились. Это дает основание считать, что они связаны со сгоранием присутствующего в халцедоне органического вещества. Аналогичные эффекты, но более резко выраженные, проявились в микрокриптокристаллических образцах (обр. 7 и 45061) кварца в интервале 200–400°. В образце кварца, снятого в токе азота, экзотер-

⁴ Предварительные измерения микротвердости халцедона показали, что непрозрачный белый халцедон обладает значительно меньшей микротвердостью, чем полупрозрачный и просвечивающий молочно-белый.



Р и с. 7. Контакт просвечивающего бурого халцедонового кремня (белое поле) с непросвечивающей желтовато-белой внешней зоной, содержащей открытые сообщающиеся поры (черные участки)

Обр. 45515, увел. 40, без анализатора

мический эффект также отсутствует, но потеря веса, характерная для данного интервала, сохраняется. Образцы, содержащие органику, имеют в ультрафиолетовом микроскопе белесовато-голубоватое свечение, свойственное битумам.

Таким образом, подводя итог изложенному, следует подчеркнуть, что потеря веса, исследованных термическим методом халцедонов, колеблется от 0,35 до 3,4%. Она протекает в два или три этапа: от начала нагревания до 200–300° за счет удаления содержимого открытых пор, от 200–300 до 700–750° за счет закрытых пор и от 700–750 до 1000° также за счет закрытых пор, но более мелких, чем во втором этапе, а также возможно за счет (ОН), входящей в структуру халцедона.

По соотношению потерь веса за счет открытых и закрытых пор, выделяются халцедоны, у которых эти потери близки по весу, и халцедоны, у которых потери за счет закрытых пор больше, чем за счет открытых. К первым принадлежат непрозрачные халцедоны, ко вторым — полупрозрачные и просвечивающие.

Модификационное превращение халцедона в β -кварц при низкой потере веса имеет такой же характер на кривых ДТА, как у микрокриптокристаллического кварца, но, начиная с потери веса от 1,6% и выше, инверсия на термограммах не проявляется. Предположительно это можно объяснить тем, что напряжение, связанное с расширением газа и воды в порах при нагревании, снимается при вскрытии пор в момент перехода халцедона в β -кварц, что ведет к сглаживанию инверсионного эффекта.

Непрозрачность и белый цвет халцедона, вероятно, связаны с широко развитой открытой пористостью, вызывающей рыхлость материала, тогда как молочный цвет у просвечивающего халцедона вызывается закрытыми порами оптимального размера и количества. Состав вещества, заполняющего поры (вода или газ) не оказывают влияния на белый цвет и прозрачность.

Поры в халцедоне бывают заполнены только газом, только водой, но чаще и водой и газом.

Характер кривых потери веса (ДТГ и ТГ) на дериватограммах позволяет отличать микрозернистые образования халцедона от кварца.

СОСТАВ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ

Элементы-примеси в халцедоне, определенные полуколичественным спектральным анализом, чаще составляют 0,6–1%, но отклоняются до 0,4–1,5% и даже до 1,92%. Состав их и пределы колебания приведены в табл. 3.

Таблица 3
Элементы-примеси в халцедоне, в % *

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

* Выполнены в спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР.

Как установлено [18, 37], элементы примеси, входящие в решетку α -кварца, представлены Al, Li, Na. Кристаллохимически возможно вхождение в решетку также Ge, Be, B, Mg, Fe и Ti. Однако в качестве структурной примеси в α -кварце, а следовательно, и в халцедоне, перечисленные элементы составляют очень небольшое количество в сравнении с содержаниями, приведенными в табл. 3. Отсюда напрашивается вывод о том, что основная масса элементов входит в халцедон в качестве аструктурной примеси. Они могут образовывать минеральную примесь (Al, Ca, Mg) или входить в состав раствора, выполняющего поры (Na, Fe, Ca, Mg и др.). Постоянное высокое присутствие Na дает основание

предполагать, что растворы имеют щелочной характер. Что касается примеси железа, то по дополнительным химическим анализам оно в восьми исследованных образцах халцедона присутствует преимущественно в двухвалентном состоянии, составляя 0,20—0,34% FeO. Окисное железо обнаружено не во всех образцах, и содержание его составляет не более 0,03% Fe₂O₃.

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

Спектральному анализу (метод просыпки из малых навесок) были подвергнуты пять образцов: один с Тимана, один с Кавказа и три образца из Московской области; при этом Г. Е. Белоусов (ИГЕМ) установил, что Cr и Ni присутствуют в халцедоне в большем количестве, чем в кварце и кварцине. Так, в трех образцах из Московской области халцедон (слагает периферические части жеод) содержит 0,029—0,030% Cr и 0,025—0,032% Ni; кварцин (нарастает на халцедон) 0,019% Cr и 0,016% Ni; кварц (самый поздний) — 0,016—0,017% Cr и 0,015—0,016% Ni. В халцедоне из агатовой жеоды с Тимана (месторождение Чанчье) 0,05% Cr и 0,04% Ni, тогда как кварце (центр жеоды) — 0,022% Cr и 0,013% Ni. В жеоде с Кавказа халцедон содержит 0,023% Cr и 0,016% Ni, а кварц — 0,018% Cr и 0,011% Ni. Для образцов с Тимана и Кавказа присутствие Cr и Ni в халцедоне и кварце можно объяснить заимствованием их из вмещающих жеоды магматических пород среднего и основного составов. Присутствие Cr и Ni в таких же количествах в халцедоне Московской области, залегающих среди известняков, остается необъяснимым.

Минеральные примеси в халцедоне редки. Ими являются опал, α -тридимит, α -кристобалит, кальцит и гидраты глинозема. Опал встречается редко. Он различим в шлифах, но только вблизи контакта халцедона с его макроскопическими выделениями. Диагностика тридимита и кристобалита основана на данных рентгена и ИКС. Кальцит, как уже отмечено, обнаружен с помощью термического анализа в кварцине. Гидраты глинозема установлены методом окрашивания ализарином [63], при этом две трети исследованных образцов халцедона показали слабое окрашивание, треть образцов не окрасилась и только в одном отмечено интенсивное розовое окрашивание. При тех максимальных содержаниях алюминия, которые дает полуколичественный спектральный анализ, можно предположить, что количество гидрата глинозема не превышает 1,5—2%.

Молочно-белые непросвечивающие разновидности халцедона нередко издают сильный запах, присущий глине, однако примеси глинистых минералов в них нет, а содержание Al не превышает значений, указанных в табл. 3. Природа запаха неизвестна.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ

Рентгеновские данные халцедона и кварцина близки к таковым α -кварца. Однако в процессе изучения минералогического состава яшм и других богатых кварцем и халцедоном микро- и криптокристаллических пород было замечено [72], что дифрактограммы кварца и халцедона, вопреки существующему в литературе мнению об их полной идентичности [34] обнаруживают заметные различия. Это наблюдение основано на большом количестве образцов, среди которых специально подобранные для исследования кварцы и халцедоны из различных природных образований (табл. 4), а также богатые этими минералами породы.

Съемка проводилась на дифрактометре УРС—50 ИМ на Си-излучении в режиме 35 кВ—12 мА. Значительная часть образцов была продублирована на ДРОНЕ (Си-излучение, режим — 35 кВ—20 мА). Для уменьшения ошибок, связанных с условиями эксперимента, степень измельчения материала и плотность набивки кюветы создавались для всех образцов одинаковыми. Интенсивность рефлексов на дифрактограммах определялась путем измерения высоты пика с учетом фона.

Сопоставление всех полученных дифрактограмм позволяет сделать следующие выводы. Дифракционные кривые кварца и халцедона весьма близки (рис. 8). Для них характерно, как правило, одинаковое число максимумов и неизменность их положения на рентгенограммах (табл. 5). Различие заключается главным образом в интенсивностях этих максимумов, обычно более слабых у халцедона. Кроме того, некоторые рефлексы иногда могут вовсе отсутствовать на дифрактограммах халцедона.

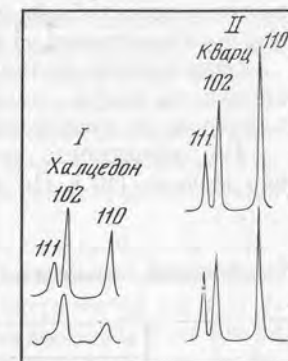
Остановимся подробнее на анализе тех рефлексов, которые могут быть использованы в диагностических целях. Такими являются отражения 110, 102 и 111. Обращает на себя внимание различие в соотношении интенсивностей этих отражений на рентгенограммах кварца и халцедона. Характер описываемых соотношений отчетливо виден на рис. 9, а величины соотношений даны в табл. 6.

Как видно из таблицы, величины соотношений интенсивностей не остаются постоянными, что, однако, не изменяет общего характера этих соотношений. Так, на рентгенограммах халцедона отражение 110 почти всегда слабее отражения 102 (изредка равны), в то время, как на дифрактограммах кварца наблюдается обратная картина: отражение 110 — интенсивнее отражения 102. Самым слабым из трех рассматриваемых рефлексов как у кварца, так и у халцедона, является рефлекс 111. У халцедона этот рефлекс в отличие от кварца может быть очень плохо проявлен, а если и является достаточно четким, то всегда значительно более слабым, чем отражение 102 (высота пика 111 меньше половины высоты пика 102). У кварца разница в интенсивностях отражений 111 и 102 обычно меньше (высота пика 111 не меньше, а, как правило, больше половины высоты пика 102).

**Характеристика образцов кварца, халцедона и кварцина,
подвергшихся исследованию ***

* Четырех- и пятизначные номера принадлежат образцам из фондов Минералогического музея АН СССР.

Особенно характерны соотношения высот пиков 102 и 111; у халцедона они колеблются в пределах 2,3—4,2, а у кварца 1,2—



Р и с. 9. Интенсивности отражений 110, 102 и 111 у кварца и халцедона

Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов кварца (обр. 1)
и халцедона (обр. 71270)

Таким образом, ослабление отдельных рефлексов халцедона вплоть до исчезновения некоторых из них, а также то, что по конфигурации пики на дифрактограммах халцедона имеют более широкие очертания, чем таковые у кварца, составляют отличительные постоянно проявляющиеся особенности его по сравнению с кварцем. Однако рентгеновский метод надежен лишь при условии, что в образце присутствует один из минералов: кварц или халце-

дон. При совместном нахождении этих минералов по дифрактограммам может быть установлено лишь относительное преобладание того или иного из них.

Отмеченные различия в дифракционных картинах кварца и халцедона могут свидетельствовать о несовершенстве структуры халцедона по сравнению со структурой кварца.

На дефектность кристаллического строения халцедона указывал Пельто [97]. По его мнению, эта дефектность может быть

Таблица 6

Соотношение интенсивностей рефлексов 110, 102 и 111 на дифрактограммах кварца и халцедона

Образец	Отношения интенсивностей		Образец	Отношения интенсивностей	
	110 : 102	102 : 111		110 : 102	102 : 111
Кварц			Халцедон		
1	1,5	1,4	4	0,5	4,8
2	1,5	1,9	5	0,7	4,0
7	1,1	1,4	3	0,8	2,4
9	1,0	1,3	11	0,8	2,5
10	1,2	1,6	3385	0,5	3,6
8	1,2	1,3—1,5	34377	0,9	2,7
73514a	1,3	1,6	735146	0,5	3,8

вызвана напряжениями, возникающими на границе волокон халцедона вследствие незначительной разницы в их ориентировке. С дефектностью строения Пельто связывал присутствие в халцедонах воды. Полученные им данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о вхождении этой воды в структуру халцедона ($\text{Si}-\text{OH}+\text{OH}-\text{Si}$).

Характер кристалличности минералов кварца исследовали с помощью рентгена Мюрата и Норман [96], принявшие за основу степень расщепления на дифрактограммах рефлекса d (212) при 1,3820 Å. Они установили, что хорошо окристаллизованный кварц обладает максимальной степенью кристалличности, равной 7—10 по условной, разработанной авторами, шкале замеров, тогда как плохо окристаллизованный, слагающий хризопраз, кремь, халцедон имеет степень кристалличности от менее 1,0 до 4,7. Как отмечено выше, авторы считают, что степень кристалличности является функцией размера кристаллов (до 1 мкм в диаметре), но может также быть результатом деформации кристаллической решетки, вызываемой механическим напряжением.

При исследовании халцедона методом инфракрасной спектроскопии [74] установлена полоса поглощения при 555 см^{-1} , отсутствующая у кварца, что объяснено как кристаллическое разупорядочение. Чтобы выяснить, отражается ли кристалличе-

ское разупорядочение на ослаблении интенсивностей отдельных рефлексов кварца, необходимо дополнительное исследование. Не исключено также и то, что все эти отклонения дифрактограмм халцедона связаны также с текстуриванием материала, особенно наглядно проявляющимся в спиральной закрученности агрегатов тонковолокнистого халцедона. Эта особенность строения халцедона, вероятно, его неотъемлемая часть, но различима не всегда, что зависит от степени закрученности (шага винта) и от длины волокон.

Скручивание [18] присуще также и макроскопическим ограненным кристаллам кварца, среди которых наиболее распространено скручивание вокруг оси a и реже встречается по оси c . Обычно скрученные кристаллы кварца состоят из слившихся воедино индивидов размером от долей миллиметра до 1 см и более, последовательно смещенные вдоль оси скручивания [18]. Величина скручивания грубо пропорциональна толщине кристалла [28, 29]. Скручивание кварца происходит в процессе роста кристаллов, но причина скручивания не установлена.

В работах [18, 84] отмечается, что скрученные кристаллы кварца идентичны скрученным волокнам халцедона, а в своей последней очень обстоятельной работе [84], посвященной волокнистому кварцу, Фрондель еще раз подтверждает, что обычное направление удлинения микроскопических кварцевых волокон соответствует направлению, перпендикулярному оси c , они вытянуты по $[11\bar{2}0]$, т. е. вдоль перпендикуляра, к ребру тригональной призмы.

Изучение энантиоморфизма волоконца показало их принадлежность правым и левым формам, статистическое соотношение которых в общем такое же, какое известно для макроскопических кристаллов, т. е. примерно 50 : 50 %. Пьезоэлектрические исследования (проведенные на макрокристаллах такого же удлинения) позволили установить, что при сдавливании кристалла по оси удлинения полюс приобретает отрицательный заряд. Волокна (и их параллельные пучки) почти всегда обнаруживают эффект закручивания вдоль оси удлинения, при этом период закручивания определяется Фронделем (по многим данным) от 20 до 70 микрон. Для макрокристаллов — от 21 до 360 см (шаг закручивания относительно длины кристалла по оси закручивания) с углом закручивания, колеблющимся от 8,5 до $0,5^\circ$ на 1 см длины.

Интересно, что у агатов и халцедонов, в процессе образования различных слоев при отложении SiO_2 , угол закручивания может меняться; обычно по мере чередования полосок из волокон кварца, с увеличением длины волокна период закручивания становится меньше, вплоть до перехода в обычный α -кварц, образующий зерна без следов закручивания. Как считает Фрондель, в основном случаи закручивания и изменения периодов закручивания отражают, вероятно, температурную зависимость (т. е. ритмически — стадийное колебание температуры в растворе или размер участка раствора, замкнутого в процессе его кристаллизации — Г. Б.),

приводящую к изменениям упорядоченности решетки волокнистого кварца при колебаниях температуры его кристаллизации и возможно изменению направления давления (в микромасштабе, — Г. Б.) с созданием полярной ориентации (за счет пьезоэффекта положительного и отрицательного на разных пьезоосях и появления дефектов в структуре путем включения OH , вместо O в группе SiO_4 ; дефекты приводят к ориентировке дислокаций вдоль оси c , а также, вероятно, и к ориентировке дофинейского двойникового в волокнистом кварце вдоль $[11\bar{2}0]$, что отмечается Фронделем, Г. Б.).

Пространственно удлинение пучков волокон и отдельных кристаллов складывается из трех факторов: удлинения по $[11\bar{2}0]$, сопровождаемого пространственным закручиванием и связанными с ними винтовыми дислокациями с различными значениями вектора Бюргера, протягивающегося так же в направлении удлинения $[11\bar{2}0]$. Полярная ориентировка их закрепляет, но и сопровождается нормальными эффектами роста в блоках структуры с винтовыми дислокациями, распространяющегося в противоположные стороны от направления $[11\bar{2}0]$. Какой бы не был механизм закручивания и полярной ориентации волокон кварца — это эффект физический, он не зависит (в кварце) от структурно-химической внутренней природы. В этом отличие от полярной ориентации вытянутых молекул и длинных полимеров, содержащих (в химической структуре) гидрофильные и гидрофобные группы в противоположных молекулярных полях. Вместе с тем противоположные по знаку концы полярных (пьезополярных) кварцевых волокон хотя и химически идентичны их адсорбционное поведение в отношении к $(\text{OH})^-$ и H^+ (находящихся в минерализующих растворах) могут быть различны (т. е. может быть линейное чередование групп SiO_4 и групп $[\text{Si}(\text{O}_2\text{OH})]^-$ с дефектом в структуре. — Г. Б.).

Толщина закрученных кристаллов (в халцедонах, агатах и кремнях?) по данным Фронделя от 0,05 до 1 мкм, толщина волокнистого кварца в сланцах и кремнях также мала, но она достигает 10 мкм и более в некоторых гидротермальных прожилках, жилках и крустификационных образованиях, проявление которых происходило при относительно более высоких температурах. Период закручивания (отношение длины волокна к величине угла закручивания) возрастает с толщиной волокон и соответственно с увеличением температуры кристаллизации (т. е. с понижением температуры — уменьшается, Г. Б.), что может служить первичным контролем температуры кристаллизации. Индивидуальные волокна группируются в пучки толщиной от нескольких микрон до 50 мкм, которые показывают геликоидальную закрученность и в более грубых чешуях.

В жеодах агатов (халцедонов) длина волокнистых образований может достигать нескольких сантиметров. Наблюдающееся зигзагообразное погасание (в скрещенных николях под микроскопом) связано с различной величиной периода (и угла?) закручивания,

что наблюдалось в лентах высокополимерных органических соединений. Закручивание очень характерно для кварцевых волокон, удлиненных по $[11\bar{2}0]$ (наблюдающееся и в других твердых коллоидах), формирующихся из коллоидных систем закрытого типа путем инфильтрации (внутри самого как бы расслаивающегося раствора) при образовании радиально-лучистых жеод агата (и халцедона). Оно связано с периодическим варьированием режима температуры, состава и pH раствора, с внутренней дифференциацией раствора при образовании волокон в отдельных слоях (с этим же связано и образование мелкой ритмической пористости, разделяющей полосы волокон? Г. Б.). С этим же связано и ритмическое накопление мельчайших включений — посторонних веществ (вызываемое прерывистым адсорбированием при ритмической инфильтрации в растворах, отлагавших волокнистый кварц), таких, например, как гидроокислы железа и другие.

Резюмируя итоги своей работы, Фрондель говорит, что кварц в низкотемпературных условиях и соответствующих месторождениях (в сланцах, кремнях, разновидностях халцедона и агата) имеет определенную тенденцию кристаллизоваться в виде волокон, тогда как при более высоких температурах в гидротермальных месторождениях — в виде макроскопических кристаллов и зерен. Оба они могут быть закрученными, однако кристаллы и зерна кварца — редко. Предполагается, что полярная ориентация $[11\bar{2}0]$ волокон на матрице породы и на пограничных слоях вызвана условиями роста волокнистых агрегатов и что во время роста наибольшую роль играют температурные условия (факторы), ориентация дислокаций, пьезоэлектрические эффекты, разупорядоченность, возможно коллоидный характер растворов, а также кинетика кристаллизации и самого раствора.

Очень интересное объяснение механизма образования скрученных кристаллов с кристаллографических позиций впервые дано в работе Г. П. Литвинской и Н. В. Белова [31]. Авторы исходят из представления о том, что в процессе роста кристалла различного рода примеси, дислокации и другие дефекты концентрируются на внешних гранях растущего кристалла (по механизму «самоочищения»). При соответствующей концентрации таких примесей и дефектов нарушается развитие простых плоскогранных идеальных форм, и на них начинают формироваться «дочерние» реберные формы, образуя выступающие крыши (вместо плоскости), пирамиды или диэдры (в зависимости от симметрии зарастающей плоской грани простой формы).

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

ноэдр. Если примесей мало, вырастает весьма пологая крыша — диэдр с коньком, лишь немного отклоняющимся от параллельности ребру основной призмы.

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

Действительно, как увидим ниже, «волокна» при электронно-микроскопическом изучении оказываются состоящими из агрегата зерен, сросшихся и обнаруживающих цепочечную мозаику, которая, вероятно, и вскрывает субмикроструктуру «скрученного» волокна халцедона, представляющего собой закономерное срастание кварцевых индивидов по «коньку» косой крыши диэдра с малым угловым взаимным поворотом (в одну сторону для правых), дающим в сумме скрученное «волокно», видимое в обычном микроскопе.

Японские исследователи [95] установили, что очень мелкие зерна халцедона слабо удлинены в направлении, перпендикулярном оси c , и плохо прилажены друг к другу, что ведет к повороту кристаллов вокруг своих осей и по границам зерен. Ими же высказано мнение о том, что дофинейское двойникование может быть причиной волокнистости халцедона.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Исследования халцедона под электронным микроскопом методом реплики проводились неоднократно, начиная с 1952 г. [41, 55, 83, 87, 94, 98]. При этом в одних случаях волокнистое строение халцедона, видимое в световом микроскопе, не проявлялось, в других наблюдалась линейная ориентированность пор, которые, возможно, соответствуют границам волокон, в третьих — ориентированная волокнистая текстура проявилась в белом хорошо раскристаллизованном волокнистом халцедоне, а хорошо выраженная зернистость с локальным нагромождением идиоморфных кристаллов кварца — в плохо раскристаллизованном коричневом халцедоне.

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

Учитывая имеющиеся в литературе данные по электронной микроскопии халцедона, нами для аналогичного, но более широ-

кого исследования⁵ подобраны образцы, отличающиеся друг от друга макро- и микроскопически. К ним принадлежат халцедоны: очень бледно окрашенный полупрозрачный, молочно-белый слабо-просвечивающий, молочно-белый непросвечивающий, желтовато-белый непросвечивающий, представляющий собой внешнюю зону — патины халцедонового кремня⁶.

Два бледно окрашенных полупрозрачных образца (3435, 71 270) в шлифах представлены очень похожими тонкими длинными волокнами (рис. 2, а), но электронно-микроскопические снимки их не имеют ничего общего. Реплики обр. 3435 отражают сравнительно однородную зернистость, при этом очертания зерен нередко близки к квадратным, а размеры до 0,35 мкм. Реплики обр. 71 270 достаточно часто, хотя и не всегда, отражают параллельную ориентированность призм размером около 1×5 мкм (рис. 10, а); широко развиты сферические поры около 0,1 мкм в диаметре; при травлении HF (рис. 10, б) проявилось строение отдельных призм, для которых характерно расчленение по длине на четко ограниченные прямоугольные блоки размером от 1 до $1,5 \times 0,7$ мкм.

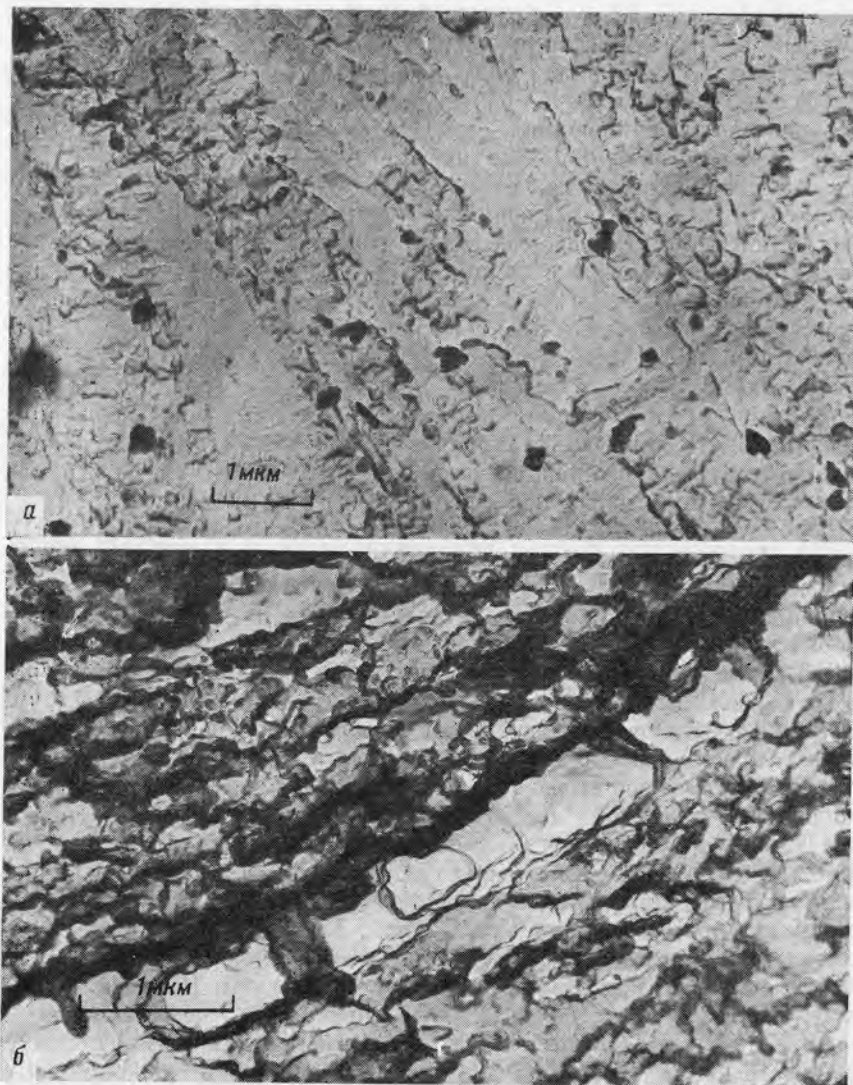
Молочно-белый слабо просвечивающий халцедон (обр. 3391) в шлифе волокнистый геликоидально-закрученный (рис. 3, а); на репликах волокнистость отсутствует, хорошо проявлена неоднородная зернистость с размером зерен от 0,1 до 2 мкм. Отдельные зерна хорошо огранены. Образцы молочно-белого непросвечивающего халцедона (70 189, 70 190) в шлифах чешуйчатой структуры с субпараллельным или сферолитовым расположением чешуй. Реплики их тождественны: на них отражено четкое зернистое сложение; форма зерен квадратная, размеры от 0,1 до 0,8 мкм (рис. 11).

Особый интерес вызывает обр. 29 034 молочно-белого непросвечивающего халцедона чешуйчатого сложения в шлифе, и с таким же характером зерен на репликах (размер 0,2—2,0 мкм), как на рис. 11. Но в нем, единственном образце из 7 исследованных под электронным микроскопом, присутствуют идиоморфные гексагональные призмы размером от 0,2 до $1,3 \times 0,3$ мкм, от которых отходят длинные тонкие прямые и закрученные усы толщиной 0,01—0,006 мкм при длине, превышающей 10 мкм [2]. Кристаллы и усы, по-видимому, более поздние образования, чем халцедон.

Внешняя желтовато-белая непрозрачная зона (патины) халцедонового кремня (обр. 45 515) обладает зернистым сложением и в шлифе, и на репликах с протравленных в HF сколах, форма зерен изометричная, величина около 0,3 мкм.

⁵ Снимки сделаны в лаборатории кафедры минералогии Геологического факультета МГУ Н. Е. Сергеевой методом одноступенчатых угольных реплик на просвечивающем электронном микроскопе ЭМБ—100Л при увеличении от 10 000 до 40 000. Реплики готовились как со свежих сколов образца, так и с подвергнутых в течение от 2 до 10 мин. травлению концентрированным HF. После травления исследуемые поверхности очищались с помощью раствора желатина. Отделение реплик от образца проводилось химическим путем в плавиковой кислоте.

⁶ Электронномикроскопические снимки более широко представлены в (2).

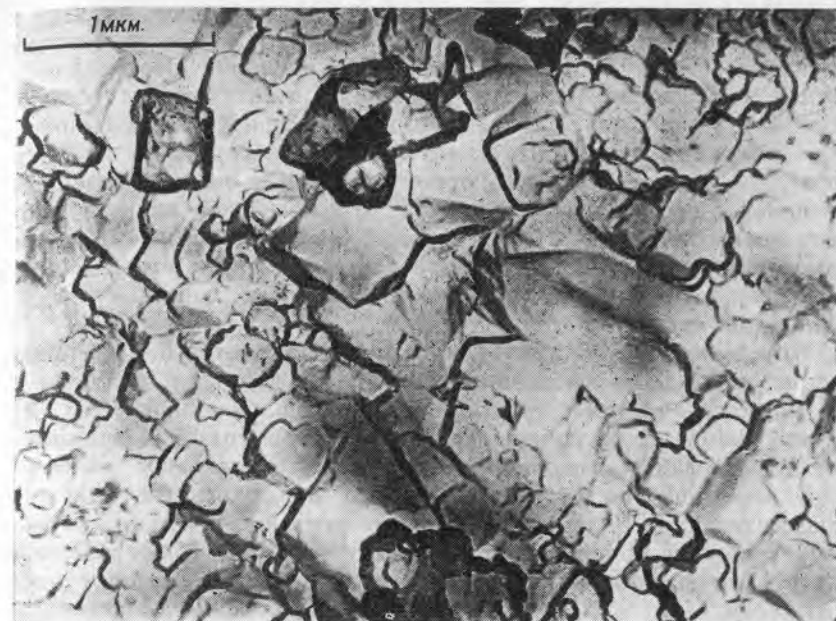


Р и с. 10. Реплика с халцедона. Обр. 71270

а — без травления, увел. 11 000; б — с травлением 10 мин в HF, увел. 17 000

Характерным признаком исследованных образцов является рыхлость агрегата халцедона, связанная с присутствием большого количества пор диаметром от 0,03 до 1 мкм.

Все приведенные данные свидетельствуют о том, что халцедон под электронным микроскопом не показывает (за редким исключением) волокнистости, а характеризуется изометричными, таблитчатыми и чешуйчатыми формами зерен размером от 0,03 до



Р и с. 11. Реплика с халцедона. Обр. 70189

Без травления, увел. 2000

4 мкм с различной степенью уплотнения и разным взаиморасположением.

Ранее рентгеновским методом установлено [76, 11, 10], что обычно у волокнистого халцедона наблюдается очень слабая взаимная ориентированность кристаллов и редко ориентировка выражена хорошо. Следовательно, отмечают К. В. Васильев и В. С. Веселовский [10], далеко не всегда волокнистое строение халцедона, видимое в световом микроскопе, обусловлено закономерной ориентировкой кристаллов.

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

Каковы же условия, при которых в одних случаях блоки укладываются так, что их оси совпадают и волокна имеют положительное удлинение (для кварца), тогда как в других — наиболее распространенных — блоки укладываются друг с другом в направлении, перпендикулярном оси с, и волокна обладают отрицательным удлинением. Этот вопрос разбирается Фолком и Питманом [82], которые, основываясь на приуроченности кварца

и лютецита к сульфатным эвапоритам и солончакам, пришли к заключению, что при средней концентрации кремнезема, быстрое осаждение его приводит к образованию халцедона в тех случаях, когда среда нейтральная или с низким pH, или в ней отсутствуют сульфаты, при этом $\text{Si}(\text{OH})_4$ -группы полимеризуются в спиральные цепочки, лежащие по касательной к поверхности силикатного геля и, таким образом, ориентирующиеся осью с перпендикулярно к направлению волокон. При высокой концентрации кремнезема, высоком pH или в среде, богатой сульфатами, кремнезем ионизирован, и осаждающиеся тетраэдры SiO_4 строят волокна с кварцевой оптической ориентировкой, т. е. с осью с, параллельной их длине.

Интересно также сопоставление наблюдающихся под световым микроскопом форм выделения халцедона с данными, полученными при исследовании кристаллизации расплавленной серы [9]. Затвердевание серы сопровождается одновременным возникновением двух разных типов сферолитов α -модификации с ромбической решеткой, но отличающихся по морфологии и кинетике кристаллизации. Волокна одних сферолитов значительно тоньше, и превращение монокристаллических зародышей в сферолиты в них происходит при меньших размерах и на более ранней стадии роста, чем у других. Количество сферолитов обоих типов зависит от температуры перегрева расплава, скорости охлаждения, наличия примеси. Одновременная кристаллизация сферолитов двух типов объясняется исследователями существованием в расплаве серы мономерных и полимерных молекул; из высокомолекулярной фракции кристаллизуются более тонкие волокна, и кристаллизация их начинается позднее начала кристаллизации из низкомолекулярной фракции.

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

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Для уточнения характера структурной неоднородности халцедона, неупорядоченности с возможным вхождением структурных элементов тридимита и кристобалита, структурного типа H_nO_m -группировок, постоянно присутствующих в халцедоне, а также степени его «кристалличности» И. И. Плюсниной [2, 44, 45] проведены исследования этих вопросов, в частности, методами ИК-спектроскопии. Эти исследования представляются весьма интересными, так как они позволяют в какой-то степени понять и объяснить отклонения ряда свойств халцедона (оптических, плотности и др.) от таковых для α -кварца. Известно, что такие свойства ряда модификаций SiO_2 как плотность, показатель преломления и не-

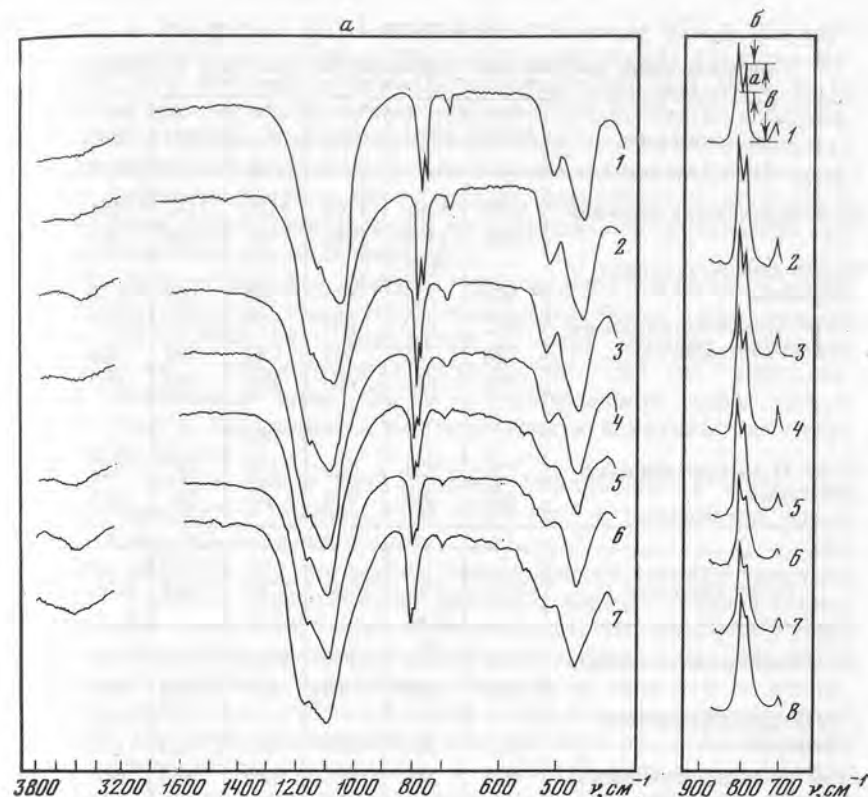


Рис. 12. Инфракрасные спектры халцедона

a — эволюция ИК-спектров халцедонов различной степени кристалличности: 1 — кварц высокой степени кристалличности, 2 — обр. 70190, 3 — обр. 63966, 4 — 45515а, 5 — обр. 41985, 6 — 3435, 7 — обр. 71270; *b* — зависимость вида дублетов полос в области 800—780 cm^{-1} от степени кристалличности: 1 — кварц высокой степени кристалличности, 2 — обр. 70190, 3 — обр. 34377, 4 — обр. 39029, 5 — обр. 3391, 6 — обр. 17841, 7 — обр. 3435, 8 — обр. 71270

которые другие, могут колебаться в разных минералах в некоторых пределах. Одной из наиболее существенных причин этого является наличие в их структуре одномерной неупорядоченности. Последнее означает, что структура наряду с элементами кристобалита (К-упаковка) содержит структурные элементы тридимита (Г-упаковка) или эти упаковки могут чередоваться с типами структурной упаковки α -кварца.

Известно также, что процесс образования тридимитовых элементов идет быстрее при наличии примесных элементов — ионов щелочных металлов и OH-групп, которые способствуют экранированию поля отрицательного заряда Si_2O_7 -групп [81]. По Келмеру и Пое [89] фазовый переход кварц — кристобалит идет по механизму: упорядоченный кварц → неупорядоченный кварц (дис-

Таблица 7

Частоты полос поглощения инфракрасных спектров халцедона

ν , см ⁻¹ , отнесение	70190	29034	70189	6	34377	63966	39029
Si-O-валентные колебания	1167 1080	1165 1108	1165 1095	1165 1095	1167 1080	1164 1095	1165 1090
Si-OH-деформационные колебания	960	1030 950	960	960	950	970	960
Si-O-Si-колебания связанных SiO ₄ тетраэдров	802 783 695	803 783 695	802 783 695	802 783 695	800 782 695	801 783 695	803 785 695
O-Si-O-деформационные колебания	523 465	523 467	525 465	560 525 465	517 461	522 467	525 487

ν , см ⁻¹ , отнесение	45515a	3391	41995	17841	45515	3435	71270
Si-O-валентные колебания	1165 1096	1165 1090	1170 1095	1165 1090	1165 1090	1165 1090	1167 1095
Si-OH-деформационные колебания	970	950	950	970	950	1030 970	950
Si-O-Si-колебания связанных SiO ₄ тетраэдров	802 783 695	802 783 695	801 785 695	802 785 695	800 781 695	800 785 695	801 783 695
O-Si-O-деформационные колебания	560 520 467	555 517 465	558 515 466	555 520 465	555 510 473	555 520 463	555 515 466

Примечание. Месторождения исследованных образцов см. табл. 1.

локации) → неупорядоченный кристобалит (дефекты наложения) → упорядоченный кристобалит. Все это указывает, по И. И. Плюсниной, на достаточную вероятность и возможность образования индивидов α -кварца, и в частности халцедона с неупорядоченной в указанном смысле структурой.

Инфракрасные спектры образцов халцедона были записаны И. И. Плюсниной на инфракрасном спектрофотометре UR-10 в диапазонах 1700—400 и 3800—3000 см⁻¹. Образцы были подготовлены в равных условиях и приблизительно равны по плотности. Исследованная серия образцов обнаруживает спектральную картину α -кварца: интенсивную полосу в области 1167—1080 см⁻¹, средней интенсивности дублет 803—780 см⁻¹, слабую полосу

695 см⁻¹ и две весьма интенсивные полосы около 525 и 465 см⁻¹ (рис. 12, а, табл. 7). Однако сравнительный анализ спектров показывает, что имеются некоторые существенные различия. Если в качестве эталона взять спектр наиболее совершенного кристалла кварца (степень кристаллического совершенства оценивалась по оптическим свойствам, по соотношению интенсивностей отражений диффрактограмм и по визуальной совершенной огранке и прозрачности кристаллов кварца), то очевидно, что изученный ряд халцедонов имеет ряд особенностей.

В целом спектральная картина к концу ряда постепенно меняется таким образом, что полосы становятся более диффузными; полоса 1167—1080 см⁻¹ уширяется за счет правого плеча до 1000—950 см⁻¹, интенсивность дублета 803—780 см⁻¹ уменьшается, в особенности пика 780 см⁻¹, интенсивность полос 525 и 465 см⁻¹ также уменьшается и в особенности «смягчаются» очертания пика 525 см⁻¹.

Кроме того, к концу ряда заметно увеличивается интенсивность поглощения в области 3600—3400 см⁻¹ и появляется новая полоса около 565—555 см⁻¹ (рис. 12, а).

Таким образом, все халцедоны независимо от степени кристалличности в общем обнаруживают спектр α -кварца. Анализ спектров образцов халцедона также обнаруживает, что наиболее существенные изменения происходят в области спектра 800—780 см⁻¹. Вид дублета меняется при понижении кристалличности от четкого резкого дублета до дублета с менее резко разделенными пиками 800 и 780 см⁻¹ при пониженной интенсивности последнего; далее дублет вырождается, в сущности, в основной единственный максимум около 800 см⁻¹ со слабым плечом около 786 см⁻¹ (рис. 12, б).

Изменения происходят и в других областях спектра (рис. 12, а), например существенное изменение претерпевают полосы 525 и 467 см⁻¹ за счет уменьшения интенсивности пика 545 см⁻¹ главным образом. Однако дублет 800—780 см⁻¹ представляется более удобным для получения полуколичественной оценки степени сравнительной кристалличности кварца и халцедонов по данным инфракрасного спектрального анализа. «Среднее» положение по спектру, средняя интенсивность дублета, отсутствие суперпозиции других полос и большая чувствительность к структурным изменениям обусловили причину использования полосы 780 см⁻¹ для получения полуколичественного критерия кристалличности кварца и халцедонов.

Для наиболее совершенного кварца и серии халцедонов измерены величины a и b (рис. 12, б). Далее берется величина отношения 10 a/b . Наибольшее значение величины 10 a/b было получено для хорошо ограненного совершенно прозрачного кристалла бразильского кварца. Для удобства оценки кристалличности была взята 10-балльная шкала. Для подсчета индекса кристалличности $K_{ик}$ кварца и халцедонов использовалось выражение $K_{ик} = f10a/b$, где $K_{ик}$ — индекс кристалличности; f — коэффициент пропорциональности, равный 2,5—2,8, найденный для использованного нами

Таблица 8. Зависимость физических свойств халцедонов от степени кристалличности

Образец	Уд. вес	Показатель преломления, n_o, n_e	Соотношение интенсивности отражений 102 и 111	ИК индекс кристалличности, $K_{ик}$	Размер зерен, мкм	Содержание H_2O , %	Особенности ИК-спектров, ν , $см^{-1}$
70190	—	1,544	2,5	8,25	4–0,5	Не обн.	Полосы 525, 467
29034	—	1,541	2,5	8,09	2–0,2	0,24	523, 467
70189	—	1,541	2,6	7,5	1–0,2	0,23	525, 465
6	2,610	1,540	—	7,5	—	0,62	560, сл. полоса тридимита, 525, 465
34377	2,637	1,538	2,5	7,5	—	0,46	517, 461 — неупоряд. α -кварц
62966	—	1,542	2,3	7,25	—	Не обн. До 0,39	525, 467
39029	2,642	1,542	2,6	5,25	—	0,96	525, 467
45515а	2,616	1,541	2,8	5,35	—	0,76	560, 520, тридимит, 467
3391	2,614–2,611	1,539	3,7	4,0	1,5–0,07	0,68	555, тридимит, 517, 465
41995	—	1,537	3,6	3,4	—	1,38	558, тридимит, 515, 465
17841	2,621	1,534	3,8–3,5	2,8	—	1,71	555, тридимит, 520, 465
45515	—	1,533	3,0	2,0	0,3–0,05	1,44	800, 781, 510, 473, диффузные полосы резко неупорядочены α -кварц, тридимит
3435	2,602	1,542	4,2	1,75	0,3–0,07	1,06	555, тридимит — много, 520, 463
71270	2,573	1,536	4,6	0,85	0,1–0,07 и менее	0,68	555, тридимит — много, 515, 466

Примечание. Места взятия образцов см. табл. 1.

эталонного кварца; величина коэффициента пропорциональности f , варьирующая в зависимости от применяемого типа спектрофотометра, может систематически определяться при исследованиях для хорошо ограненного прозрачного кварца.

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

На основании приведенных выше данных можно полагать, что для изученного ряда (рис. 12, а, б), построенного по принципу уменьшения кристалличности к концу ряда и фиксирующего изменения таких свойств, как удельный вес, показатель преломления, соотношения интенсивностей отражений на дифрактограммах, уменьшения инфракрасного индекса кристалличности, очевидно, отражены следующие взаимозависимости этих характеристик для ряда халцедонов (табл. 8).

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

а) уменьшением $K_{ик}$ по данным ИК-спектра поглощения (от 8 до 0,85 и ниже при 10 у кварца);

б) тенденцией падения удельного веса (от 2,63 до 2,57);

в) тенденцией падения показателя преломления (от 1,544 до 1,536);

г) некоторым увеличением содержания тридимитовой составляющей (полоса 565–555 $см^{-1}$), а как следствие этого — увеличением рыхлости структуры и соответственно уменьшением плотности;

д) как следствие усиления структурной рыхлости — увеличением содержания ОН-группы и в соответствии с этим уширением полосы около 970 $см^{-1}$, свидетельствующим о наличии большой водной компоненты;

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

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

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

Для получения полуколичественного критерия оценки кристалличности халцедонов была использована дублетная полоса в области 800–780 $см^{-1}$, что обуславливалось высокой чувствительностью полос, относимых к (Si—O—Si)-колебаниям, к структурному состоянию α -кварца. Эти спектральные изменения отражают характер структурных нарушений. Понижение кристалличности, по-видимому, оказывает особенно значительное влияние на мостиковые (Si—O—Si)-связи. Структурная неупорядоченность при-

водит к разрыву части (Si—O—Si)-связей с увеличением доли дискретности, к образованию (Si—OH)-связей. Поскольку с падением кристалличности увеличивается структурная доля тридимитовой составляющей, а интенсивность полосы 555 см^{-1} растет, то последнюю, вероятно, можно отнести к (Si—O—Si)-колебаниям Si_2O_7 -трансгруппы тридимита. Можно думать, что «исчезающая» полоса 783 см^{-1} характеризует (Si—O—Si)-колебания торондальных шестичленных колец в структуре кварца. Видимо, разрыв (Si—O—Si)-связей происходит с искажением и нарушением этих фрагментов структуры. Кроме того, отмечается, что увеличение тридимитовой составляющей происходит при наличии даже небольшого количества щелочных элементов, экранирующих положительного заряда «зеркальных» Si_2O_7 -групп, а химические анализы халцедонов (см. табл. 3) показывают постоянное присутствие в них натрия.

В одном из последних исследований халцедонов авторами [74], вероятно, в связи с недостаточно широким кругом исследованных образцов халцедона, не отмечен ряд существенных для них отличий от крупнокристаллического α -кварца, как, например, достаточно резкое различие интенсивностей рефлексов дифрактограмм [72]. Кроме того, основное различие инфракрасных спектров заключается в изменении интенсивностей, как это было показано выше, полос дублета $800\text{—}780\text{ см}^{-1}$. Далее, авторы рассматриваемой работы, по-видимому, недостаточно точно цитируют публикацию И. И. Плюсниной [43], где она отмечает полосу 560 см^{-1} в спектрах ряда скрытокристаллических разновидностей кремнезема не как «чужую» и являющуюся атрибутом опала [74, 105], а как признак существования в кристаллической постройке тридимитовой составляющей, которая является обычным спутником понижения кристалличности кремнезема. Необходимо отметить, что спектр халцедона обнаруживает полосы молекулярной воды около 3440 и 1630 см^{-1} . Смещение полосы 525 см^{-1} к более низким частотам обусловлено увеличением неупорядоченности α -кварцевой структуры. Полоса 555 см^{-1} может не быть достаточно хорошо диагностируемой в спектре халцедона, основу которого составляет кварц высокой кристалличности.

В соответствии с литературными источниками и анализом имеющихся в нашем распоряжении данных можно предположить, что халцедоны составляют совокупность — ряд образований кремнезема, которые характеризуются некоторыми особенностями физических свойств и внутреннего строения. «Основой» халцедонов по данным различных методов исследования является α -кварц. Ряд халцедонов составляет некоторую область кристалличности α -кварца и включает как представителей с внутренним строением, почти полностью приближающимся к обычному α -кварцу (при высокой кристалличности), так и представителей с пониженной кристалличностью, проявляющейся в неупорядоченности α -кварцевой структуры, с большей рыхлостью, включением компонента тридимита и т. д. При понижении кристалличности про-

исходит увеличение содержания (Si—OH)-связей, увеличение содержания молекулярной воды, понижение удельного веса, понижение показателя преломления.

Халцедон можно рассматривать как разновидность модификации кварца [44].

ВЫВОДЫ

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

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

Данные по электронно-микроскопическому изучению халцедона дают основание предположить, что степень кристалличности является функцией размера слагающих его зерен (см. табл. 8) [44].

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

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

- 2) беспорядок, вызванный поворотом атомных групп, безусловно имеет место, так как скрытокристаллические образования кремнезема, кристаллизующиеся при низких температурах, возможно коллоидальных масс, содержат вещество в состоянии, близком к стеклообразному. Стеклообразное состояние, как известно,

ДЕКОРАТИВНО-ХУДОЖЕСТВЕННЫЕ И ЮВЕЛИРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ХАЛЦЕДОНА, ИХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

ХРИЗОПРАЗ

Согласно данным, приведенным в капитальном труде Хинтце [86], 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 мелкозернистый кварц и отделил «истинный» хризопраз от применявшегося в ювелирном процессе халцедона, искусственно окрашенного раствором никеля в зеленый цвет.

В учебнике по минералогии Г. Лебедева за 1907 г. [26] хризопразом также назван роговой камень, окрашенный солями никеля. В «Системе минералогии» Э. С. Дана за 1914 г. [78] сказано, что хризопраз — это халцедон, окрашенный окисью никеля. А. Е. Ферсман в монографии «Драгоценные и цветные камни России» 1922 г. [52] назвал хризопразом просвечивающую разновидность халцедона и кремня, окраска которого вызвана соединениями никеля. Более конкретное минералогическое определение мы находим в труде «Минералы коры выветривания Урала» И. И. Гинзбурга и И. А. Рукавишниковой (1951 г.) [13], 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 [18], 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 — Сарыкульболды, Казахской ССР. В статьях М. Д. Дорфмана с соавторами [17] и Л. В. Никольской с соавторами [39] 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 уча-

характеризуется неупорядоченной ориентацией SiO_4 -тетраэдров, отчетливо проявляющейся в диффузности полос спектров;

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

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

стками. Кроме того отмечено присутствие α -тридимита и большого количества гелеобразных включений, напоминающих аморфный аллофан [39]. Содержание окиси никеля в луково-яблочно-, травяно- и голубовато-зеленом хризопразе колеблется от 0,29 до 0,61% [17]. Отмечено, что в хризопразе из Шкляр (Нижняя Силезия, ПНР) содержание NiO достигает 4,11% [80].

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, основные характеристики которого сведены в табл. 9. Ниже изложены результаты изучения образцов в световом и электронном микроскопах, а также с помощью рентгеновского, термического, спектрального и химического методов [5].

Исследование шлифов показало, что различными в световом микроскопе минералами кремнезема, слагающими 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 крип-токристаллической ближе не определенной 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 (см. рис. 9). В изучаемых образцах хризопраза она соответствует микроскопическим наблюдениям, но при этом, как видно на рис. 13, применение рентгена позволило установить, что в смесях, состоящих из кварцина, халцедона и кварца (образцы из Сарыкуль-болды, рис. 13, а), последний присутствует в подчиненном количестве и не оказывает ощутимого влияния на интенсивности тех отражений, которые отвечают халцедоновой группе; что в образце 6334 ПДК крип-токристаллический кремнезем также принадлежит группе халцедона (рис. 13, б); что для хризопраза, состоящего из кварца (обр. 3345 ПДК, рис. 13, в), характерно соотношение интенсивностей отражений 102 и 111, равное 2, ранее отмеченное для красных яшм Урала [70] и объясненное как структурно — промежуточное состояние кремнезема между кварцем и халцедоном. В обр. 3902 ПДК, сложенном кварцином и халцедоном, по дифрактограмме установлено присутствие α -тридимита.

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

Таблица 9
Характеристика исследованного хризопраза

Образец	Месторождение	Цвет и прозрачность	Рентген (дифрактограммы)		Термика (дериwаtограммы)		Световая микроскопия (шлифы, иммерсионные препараты)
			Отношение интенсивностей 102/111 вступивших минералов	Отражения (А) микралоов-примесей	Потеря веса, % до 1000° С	Остатки за счет минералов-примесей (t, °С)	
30214 М	Сарыкуль-болды, КазССР	Грязновато-зеленый, темный, полупрозрачный	2,4–2,6 гр. халцедона	4,62 } гр. сер- 4,59 } пентина 4,48 }	1,9–2,1	360 – органика 830 – тальк или гр. серпентина	Кварцин, Халцедон. Кварц, тальк (n_g 1,581). Структура неоднородно-зернистая
30215 М	Там же	Голубовато-зеленый, полупрозрачный		3,10 – тальк	1,2	940 – тальк	
3345 ПДК	Силезия	Желтовато-зеленый, светлый, просвечивает	2,0 кварц	3,07 – тальк	1,3–1,7	350 – органика 850 – тальк	Кварц. Структура микрозернистая
3902 ПДК	Месторождение неизвестно	Голубовато-зеленый, неоднородный, полупрозрачный	2,3 гр. халцедона	4,39 – тридим. 3,07 тальк	1,7	850 – тальк	Кварцин, Халцедон. Тальк (n_g 1,593). Структура неоднородно-зернистая
6334 ПДК	Кимперсай, КазССР	Желтовато-зеленый, оч. слабо просвечивает	3,4 гр. халцедона	4,60 } тальк 3,11 } 2,49 }	2,7 3,2	370 – органика 900 – тальк	Тальк (n_g 1,568, n_p 1,547) Органика. Структура крип-токристаллическая
74805	Шкляр, Польша	Голубовато-зеленый, полупрозрачный	2,24 гр. халцедона	Нет	1,3	850 – тальк или гр. серпентина	Кварцин, Халцедон. Структура неоднородно-зернистая

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. 13, а, в). Кроме того, они хорошо фиксируются на дериватограммах, полученных из больших навесок, отражающих также при термическом исследовании присутствие органического вещества (рис. 14, а).

Порошок хризопраза из Казахстана окрасился спиртовым раствором ализарина. Это дает основание предполагать в нем примесь

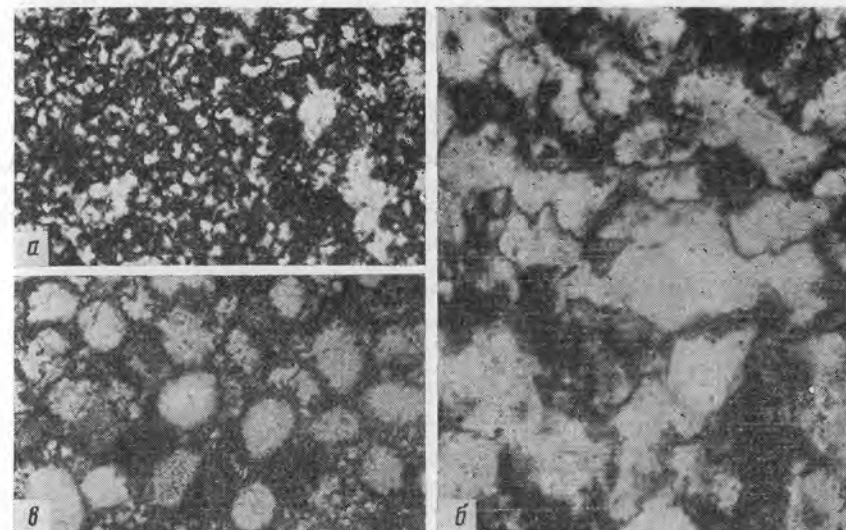
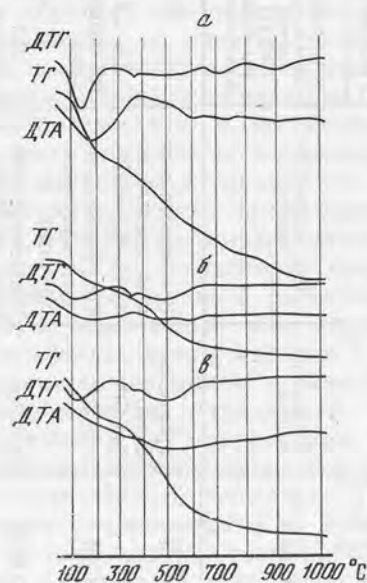


Р и с. 13. Дифрактограммы хризопразов

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

Р и с. 14. Дериватограммы хризопраза (а), сердолика (б) и кремня (в)

а — обр. 3345, Силезия, ГДР; б — Бурятия, р. Тулдун; в — Изюм, УССР. Двуступенчатая потеря веса на кривых ДТГ и ТГ характерна для группы халцедона; прогиб кривых ДТГ при 340—375°С отвечает примеси органического вещества



Р и с. 15. Неоднороднозернистая микроструктура хризопраза

Обр. 76844, Сарыкульболды, КазССР, увел. 400, николи скрещены а — микрокриптокристаллическая, б — микрозернистая, в — глобулярная

гидратов глинозема [63], что согласуется с высказанным предположением [39] о присутствии аллофана. Максимальное содержание гидрата глинозема, если исходить из данных химических анализов [17] достигает 4% (при 2,73% Al_2O_3).

Микроструктура полупрозрачного в основном кварцин — халцедонового хризопраза (образцы 30214 М, 30215 М, 3902 ПДК, 74805) в скрещенных николях характеризуется неоднородной зернистостью, выражающейся в перемежаемости участков микрокриптозернистых (размер зерен 10—1,5 мкм или 30—5 мкм и менее) с микрозернистыми (60—30 мкм), что отражено на рис. 15, 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. 15 в), в других — теряют их и при этом конфигурация зерен, видимая в скрещенных николях, совершенно иная, чем при одном поляризаторе.

Различимые под микроскопом чешуйки талька достигают 30—80 и редко 120 мкм, причем в обр. 6334 ПДК тальк равномерно

распределен в крипнокристаллической, не действующей на поляризованный свет, массе халцедона.

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

Неполный химический состав некоторых образцов хризопраза приведен в табл. 10. По данным полуколичественного спектраль-

Таблица 10
Неполный химический состав хризопраза *, в 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 **	0,23	0,09	1,21	Не обн.
74805	0,70	0,23	до 1,11 ***	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

* Содержание всех окислов, кроме NiO в хризопразе Польши (74805) и Сарыкульболды (30315М), получены в Минералогическом музее, аналитиком Г. А. Осолодкиной;

** Данные статьи [17]. *** Данные статьи [80].

ного анализа¹, во всех исследованных образцах присутствуют десятые 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, B, Y и от тысячных и меньше — Be.

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

Учитывая обнаруженное микроскопически и по дифрактограммам постоянное и относительно значительное содержание талька (реже серпентина) и установленное химическими анализами количественное отношение между Mg и Ni трудно согласиться с выводами [13, 17, 39], 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)

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

² Выполнены в Московском Институте нефтехимической и газовой промышленности им. Губкина, на кафедре промышленной геофизики.

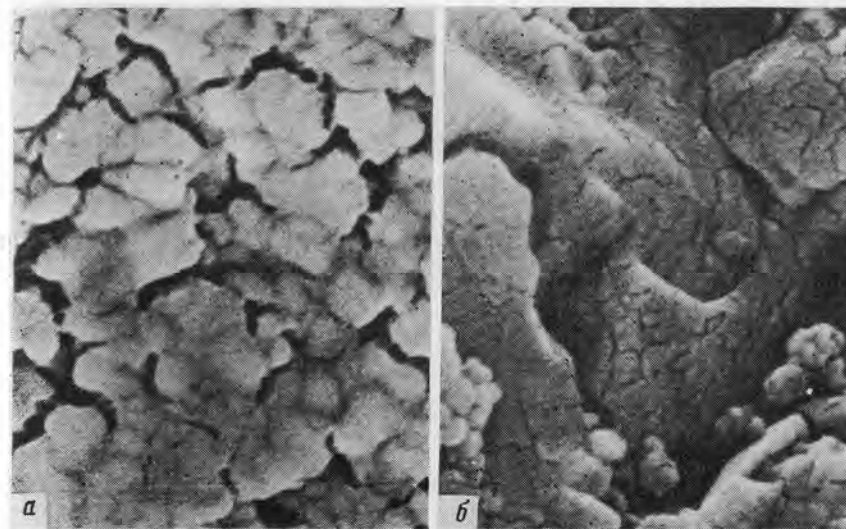


Рис. 16. Глобулярная структура хризопраза в сканирующем электронном микроскопе

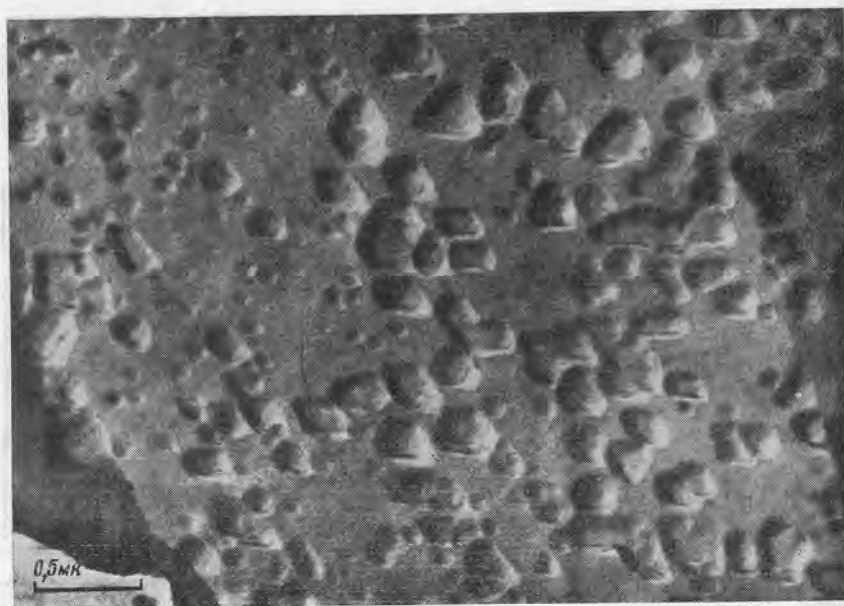
а — обр. 74805, Шкляри, ПНР, с травлением в HF, напылением углем и серебром; б — обр. 30214 М, Сарыкульболды, КазССР, без травления и напыления

был предварительно протравлен HF, а затем подвергнут напылению углем и серебром. Полученная фотография (рис. 16а) 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. 16, б) 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.

Исследованием под электронным микроскопом методом реплики³ обнаружено в хризопразе большое количество выделений округлой формы размером не более 0,1–0,2 мкм, которые хорошо различимы 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.

Кроме того, на репликах обр. 6334 ПДК четко проявлены кристаллики октаэдрического габитуса размером до 0,4 мкм (рис. 17). При трехкратном исследовании образца рентгеном только в одном случае на дифрактограмме проявился слабый, но четко выражен-

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



Р и с. 17. Реплика с хризопраза

Обр. 6334 ПДК, Кимперсай, КазССР, без травления, увел. 25 000. Хорошо проявлены кристаллы бунзенита

ный пик $2,39\text{\AA}$ (рис. 13, б), который вполне может соответствовать одному из сильных отражений ($2,41\text{\AA}$) бунзенита, тогда как два других ($2,09$ и $1,47\text{\AA}$) 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 также иногда различимы включения октаэдрического габитуса величиной $0,1\text{--}0,14\text{ мкм}$, но чаще их трудно отличить от мелких глобул кремнезема⁴.

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

Окись железа, как видно из табл. 10, 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 не обработанных образцов хризопраза темного цвета и мы исследовали два кабошона из коллекции поделочных камней. Оба окрашены в интенсивный темно-зеленый цвет. Месторождения их неизвестны. Полуколичественный спектральный анализ одного из них показал присутствие $0,3\%$ Cr и только $0,03\%$ Ni при содержании других элементов в пределах, характерных для бесцветного халцедона (см. с. 27). В другом кабошоне установлены 1% Cr , 2% Fe , $0,7\%$ Cu , а также около 4% Na , Ca , 3% Al и $0,1\%$ Ni .

Как видно из изложенного, окраска исследованных темно-зеленых кабошонов является искусственной и вызвана главным образом хромом. При этом состав раствора, который применялся для окрашивания второго кабошона, был, по-видимому, очень сложный. Состав кристаллов, образовавшихся на поверхности второго кабошона нам неизвестен, но на дифрактограмме первого кабошона проявились слабые, но четкие пики $3,59$ и $2,49\text{\AA}$, 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, по-видимому, не они окрашивают его в зеленый цвет.

В литературе описана находка в Родезии [91] зеленого прозрачного минерала, внешне сходного с хризопразом, но являющегося хромсодержащим халцедоном и получившим название по месту находки — маторолит (Matorolite). К сожалению, образцами маторолита для проведения исследования его, мы не располагали.

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 неизвестного месторождения представлены полупрозрачными образцами синевато-голубого цвета разной интенсивности. Под микроскопом сапфирин состоит в основном из халцедона и подчиненного количества зернистого α -кварца. Халцедон характеризуется резко выраженной разнотекстурностью (рис. 18). Агрегаты зерен размером до 10 мкм перемежаются со сферолитами, длина волокон у которых достигает $0,1\text{--}$

⁴ Более подробно снимки хризопраза под электронным микроскопом представлены в [5].

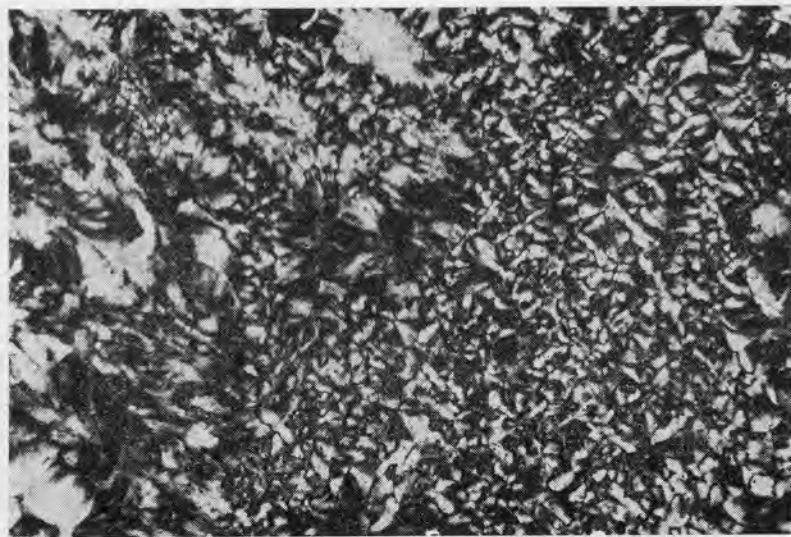


Рис. 18. Неоднороднозернистая микроструктура халцедона в сапфирине
Обр. 3291, Румыния, увел. 63, николи скрещены

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 дифрактограмм соотношение интенсивностей отражений 102 и 111 отвечают 2,3 и 2,9, что свойственно халцедону и свидетельствует о том, что кварц составляет незначительное количество и не влияет на интенсивности указанных отражений халцедона.

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

⁵ Полуколичественным спектральным анализом⁵ 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, V; 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: обр. 3296—0,013%, обр. 3291—0,015%, обр. 3304—0,11%; в образце из Монголии 78 888—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 [77] 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 [90] голубое окрашивание связывает с солнечной радиацией, что основано на его наблюдении, сделанном в Южном 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 [18] сказано, что она обусловлена TiO_2 , присутствующей как в виде иглоподобного рутила толщиной 0,02—1 мкм 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 Тиндаля)... 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» (стр. 242).

Кроме того, И. Н. Щеглов [65] 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 др. 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 (см. стр. 27) 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 у пяти образцов, при этом содержание его не превышает 0,008%.

В литературе [37, 38] неоднократно отмечено, что циркон является не только первичным минералом магматогенных образований (интрузивных, эффузивных пород, пегматитов и др.), но в ряде случаев минералом поздних гидротермальных и даже аутигенных процессов. Он описывался в гидротермальных образованиях поствулканического типа (например, среди минералов, выполняющих пустоты в базальтах, липаритах, туфах области Мангк в Камбодже), в поздних метасоматических образованиях пегмати-

⁵ Выполнен в ИГЕМ, аналитик А. Ф. Мартынова.

гов, в осадочных породах в составе цемента фосфатных песчаников, конгломератов, туфов. В последнем случае он явно коллоидный, 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 гидротированные субкристаллические дисперсные формы $Zr[SiO_4]$ в виде гельцирконов, аршиновита, гидроциркона, представляющих собой соединения типа $Zr[SiO_4] \cdot n H_2O$, содержащие, по-видимому, структурно группы $(OH)^-$ и отвечающие составу $Zr[SiO_4]_{1-x} \cdot (OH)_{4x}$. Отмечались также опаловые образования, так называемые циркопалы (47), 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, гидроциркона или гельциркона, 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 цирконопала [47].

Приведенные соображения и результаты исследования позволяют, как нам кажется, высказать предположение о связи голубой окраски сапфирина с дисперсно-рассеянным циркониевым минералом, вероятнее всего типа циркона, количество которого приблизительно составляет 0,026—0,22%. Авторами были одновременно рассмотрены и некоторые другие возможные причины появления голубых окрасок в искусственных твердых минералах, 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 [57].

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 тонкодисперсным цирконом находится в соответствии с данными, полученными при исследовании циркониевых красителей, применяемых при изготовлении цветных циркониевых глазурей [40]. Краситель, состоящий из ZrO_2 и SiO_2 , в количествах, отвечающих

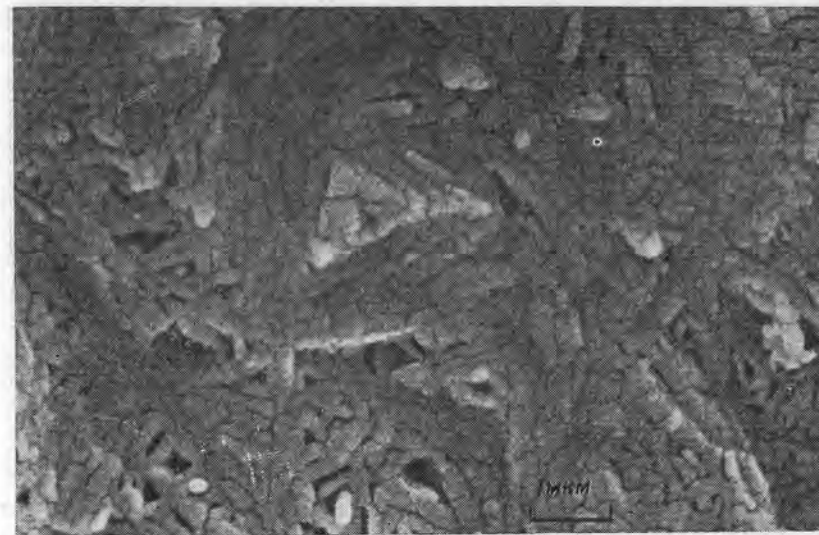


Рис. 19. Призматическая структура халцедона, слагающего сапфирин (в сканирующем микроскопе)

Обр. 3291, Румыния, без травления, напыление углем и серебром, увел. 10 000

циркону, содержащий так же 3,8% NH_4VO_3 и 2,3% NaF , предварительно обожженный при $800^\circ C$, 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 55% SiO_2 , 12% Al_2O_3 , 13% R_2O , 8,5% ZrO_2 , а также CaO , ZnO , BaO , SrO , MgO и F , окрашивает ее в яркий чистый голубой цвет.

Если рассматривать голубую окраску сапфирина в свете вышеизложенных 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, можно считать вероятным 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. Рис. 19 показывает, 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. 19) с треугольной пустоткой в середине, а также рассеянные треугольные пустотки, окаймленные 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 сапфиру относятся 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 сапфира 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. Золото также не обнаружено.

Таким образом, природа лиловой окраски халцедона остается не выясненной.

САРДЕР (КАРНЕОЛ, САРДИОН, СЕРДОЛИК)

По данным Дж. Дэне с соавторами [18], название сардер (сардион) и сердолик (карнеол) первоначально даны равномерно окрашенному полупрозрачному халцедону. У сардера преобладают бурый и коричневый цвет или каштаново-бурый, оранжево-бурый, красновато-коричневый. У сердолика доминирует красный цвет: красный, красновато-бурый, желтовато-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 [18]. Желтый сердолик в старорусской литературе носит название линкурий [37].

Наши исследования проведены в первую очередь на материале из Восточной Сибири, собранном среди гальки халцедона на р. Тулун в Бурятской АССР. Образцы (№№ 78889, 78890, 78892) обычно полупрозрачные светлого желтовато-бурого, бурого, реже коричневого и красного цвета. Окраска часто распределена неравномерно.

Более интенсивно окрашены периферические части образцов и трещины в них, но кроме того окраска наблюдается в виде тонких параллельных полос и неправильных участков.

Под микроскопом окрашенные халцедоны имеют в основном волокнистую микроструктуру. Пучки волокон то субпараллельны и

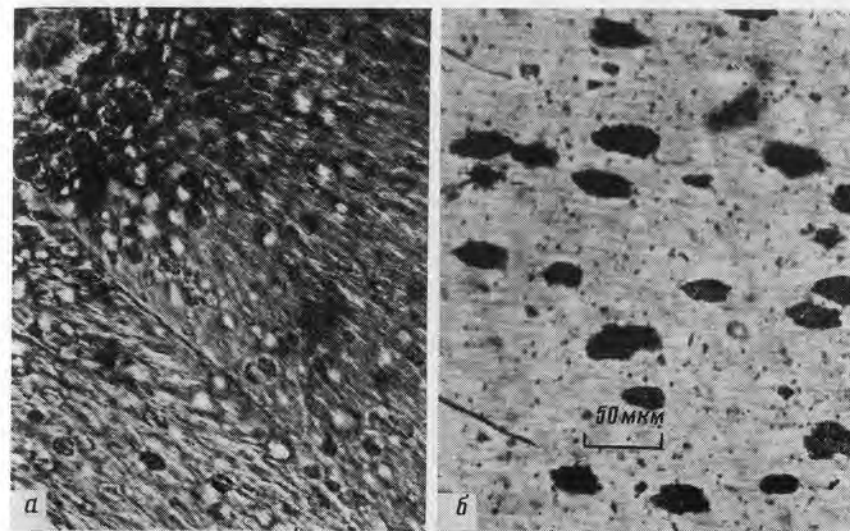


Рис. 20. Формы выделения гематита в сердолике

а — округлые, Тулунское месторождение, Бурятия, увел. 200, без анализатора; б — хлопьевидные скопления, Кызылтуган, КазССР, увел. 250, без анализатора

размеры их достигают 50–80 мкм в длину, то образуют перовидные сростки 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. 20, а). Последние то равномерно рассеяны в халцедоне, то образуют скопления и очень напоминают стяжения гидратов окислов железа в пленках «загара» [57].

Термический анализ наиболее густоокрашенного сердолика (рис. 14, б) показал свойственную халцедону двухступенчатую потерю веса (максимум при 100 и 500°С) и присутствие органического вещества, дающего экзотермический пик на ДТА и прогиб кривой ДТГ при 350–360°С.

Спектральный анализ двух образцов коричневатого-красного сердолика выявил тот же состав и содержание элементов примесей, какой характерен для обычного халцедона. 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 об-

разцах гальки бесцветного халцедона с этого же месторождения (№ 78891) установлено от 0,19 до 0,26% FeO, что соответствует содержанию закиси железа (0,20—0,34% FeO), полученному для обычного халцедона.

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% FeO или меньше оно также может окисляться, что наблюдается в буром образце (0,18% Fe₂O₃ и 0,11% 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% 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 [18].

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» [57]. В окрашенном халцедоне (сардер-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». «Окраска водной окиси железа — от желтой до фиолетово-красной. Различие в окраске можно объяснить различием в величине частиц и в их кристаллической структуре». Закисная форма железа в бесцветном халцедоне может находиться или в виде бикарбоната в растворе, выполняющем поры, или входить в состав органических соединений. Последние обнаруживаются термическим анализом (рис. 14, 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



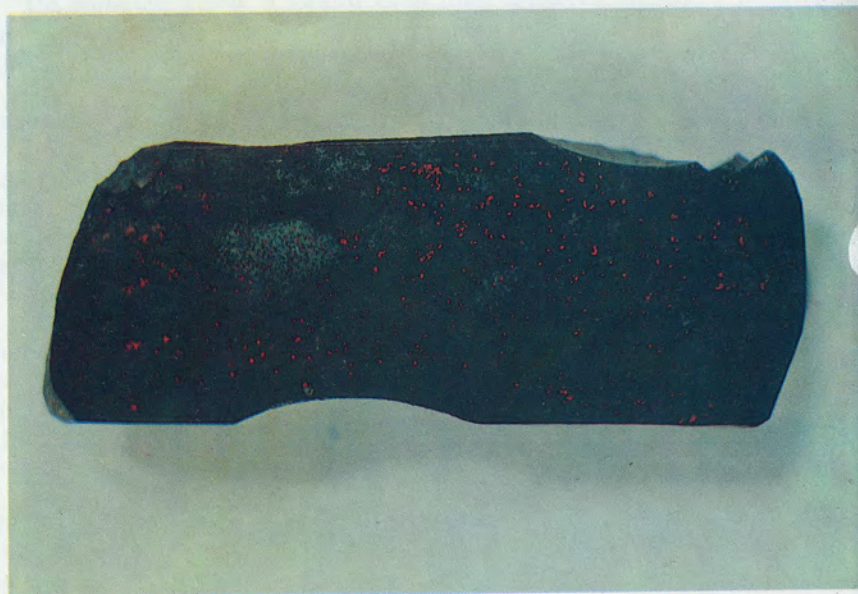
Хризопраз в породе. Обр. 30215 М, КазССР, Сарыкулболды



Хризопраз обработанный. Обр. 6316 ПДК, КазССР, Сарыкулболды. В центре кабашоны



Санфирин. Обр. 3291 ПДК, Румыния



Гелиотроп. Обр. 6233 ПДК, месторождение неизвестно

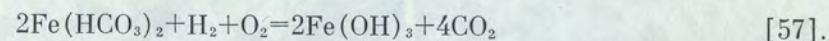


Брекчированные сардер-агаты:верху — обр. 3713, ГДР, Саксония, внизу — обр. 1347 ПДК, месторождение неизвестно



Кремень. Обр. 6587 ПДК, Московская обл., г. Дмитров

гель водной окиси железа по реакции:



Как показал В. И. Финько [53], 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 перемыва 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 она в процессе окисления содержащегося в халцедоне закисного железа, вероятнее всего в виде бикарбоната.

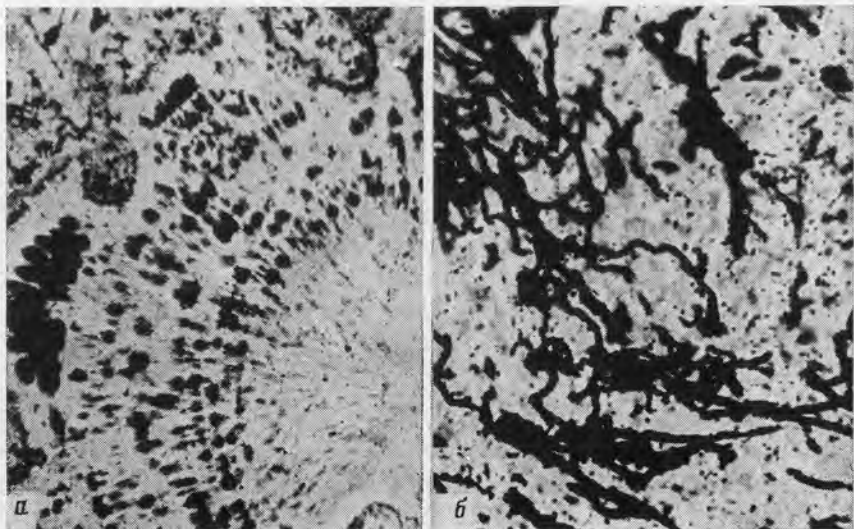
Аналогичное поверхностное окрашивание отмечает Дейк [77] в карнеоле Западных Штатов, что также связывается с длительным нагреванием камней солнечными лучами и воздействием ультрафиолетового излучения, вызывающих дегидратацию, сопровождаемую переходом железа из гидроокиси в окись.

По всей вероятности, окраска сардера-сердолика в желтый цвет вызывается присутствием ферригидрита и гетита (гидрогетита).

На возможное участие ферригидрита указывает работа Ф. В. Чухрова [58], установившего его большую роль в геохимической истории железа. Ферригидрит, как показало цитируемое исследование, образует хлопьевидный бурый гель, который после высыхания приобретает желто-бурый и буро-желтый цвет; «продуктом самопроизвольного превращения ферригидрита в устойчивую фазу является гематит. В природных условиях скорость этого процесса не может быть значительной, так как коллоидные частицы ферригидрита энергично адсорбируют из растворов кремнезем; тончайшая примесь последнего резко замедляет трансформацию ферригидрита в гематит» (с. 130). В то же время отмечается, что при отсутствии существенных количеств кислорода ферригидрит переходит в гетит. Последний установлен нами в желтых яшмах Крыма [69]. Красный цвет сардера-сердолика связан с примесью гематита (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 лилово-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 рефлексy, свойственные гематиту. Количество последнего, судя по содержанию



Р и с. 21. Формы выделений гематита в карнеоле

а — хлопьевидные скопления гематита в веерообразном халцедоне, увел. 100; б — волокнистые образования, увел. 250

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 рефlekсами. 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. 20б). 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. 21а) и агрегатами коротких волокон; величина волокон до 300 х 4 мкм (рис. 21б). 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, образовавшихся при одновременном или близком осаждении из раствора кремнезема и окислов железа, следует, что окрашивает их гематит, количество которого опускается до 0,17% и поднимается почти до 0,80% и это не является верхним пределом, т. к. Дольтер [79] для карнеола из Шварцвальда приводит 3,23% Fe₂O₃.

Самое низкое содержание окисного железа в исследованных нами сердоликах как с первичной, так и со вторичной природой окраски, составляет 0,16–0,17% Fe₂O₃ и вызывает яркое окрашивание.

А. Е. Ферсман [52] отмечает, как любопытный факт, что в Крыму ряд красных сортов халцедона окрашен не окислами железа, а листочками мясо-красного гейландита.

Таким образом, наложенная окраска сардеров, сердоликов и карнеолов связана с фазовой примесью окислов и гидроокислов железа, при совместном присутствии которых появляются желтые и бурые оттенки. Наложенная окраска говорит о различного рода вторичных процессах, которым подвергся халцедон, содержащий первичное закисное железо, вероятнее всего в виде бикарбоната, локализованное в растворах, заполняющих поры в халцедоне. Первичные окраски обусловлены гематитом, образующимся близкосоудновременно с самим халцедоном из растворов, так же содержащих бикарбонаты железа, но обладающих высоким окислительным потенциалом.

КАХОЛОНГ

Как сообщает Хинтце [86], впервые название кахолонг (в переводе с монгольского означает «прекрасный камень») появилось в литературе в 1801 году при описании Гаюи кварц-агата. В 1812 году 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 описывается как опал [18, 78, 52, 37, 8] и как опал, частично перешедший в халцедон [64, 27, 25].

В справочнике «Минералы» [37] дано следующее определение морфологических свойств кахолонга: непрозрачный, фарфоровидный или эмалевидный, красновато-белый, светло-желтоватый, часто липнет к языку, иногда содержит немного Al.

Проведенное нами исследование непрозрачного белого эмалевидного и фарфоровидного скрытокристаллического кремнезема из различных месторождений под микроскопом с применением рентгена и термического анализа показало, что среди макроскопиче-

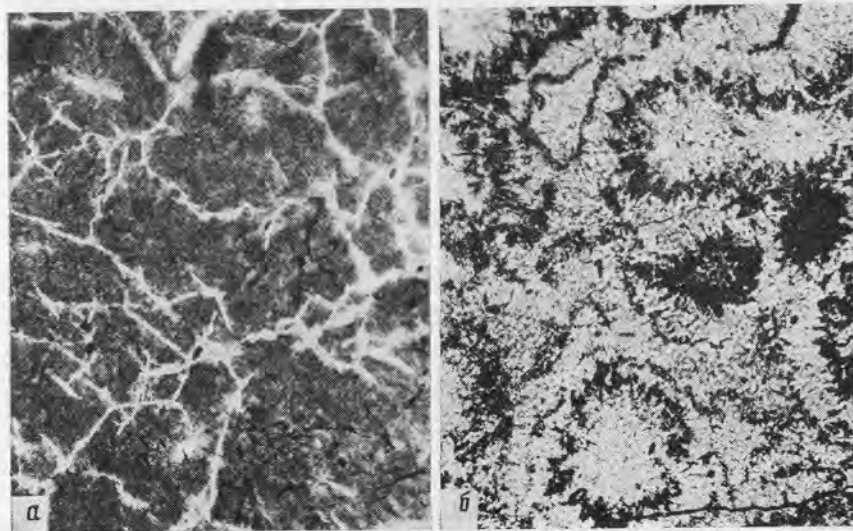


Рис. 22. Характер распределения мельчайших пустот в кахолонге халцедоновом
а — обр. 29034, Нерчинский округ; белые нитевидные участки — трещины залечивания, увел. 250; б — обр. 70190, Армения, черные участки — наиболее плотное скопление пор, увел. 40. Без анализатора

ски 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 непременным 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 на стр. 10. 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 минеральному составу и содержанию элементов примесей кахолонг халцедоновый не отличается от обычного халцедона (см. табл. 2).

Под микроскопом при одном никеле образцы обладают буровой окраской, вызванной обильным количеством мельчайших пустот, распределение которых бывает как сравнительно равномерное (рис. 22, а), так и кучное, (рис. 22, б). В иммерсионных жидкостях буроватая окраска исчезает. Это позволяет считать, что в данных образцах преобладают сообщающиеся пустоты. Выше авторы высказали 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, исследованный нами, представлен образцами с месторождения Джетыгора КазССР (обр. 78894). Он непрозрачный, белого и слегка желтоватого цвета со стекляннм блеском. Под микроскопом, без анализатора, имеет буроватую 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 изотропный. На дифрактограммах образцов хорошо проявлены отражения опалового кристаллита (4,11 Å очень сильные, 2,49 хорошие, 3,13; 2,56; 1,61; 1,44; 1,37—1,36 слабые); слабо α-тридимита (4,31 Å) и иногда присутствует слабое отражение, характерное для α-кварца (3,33 Å).

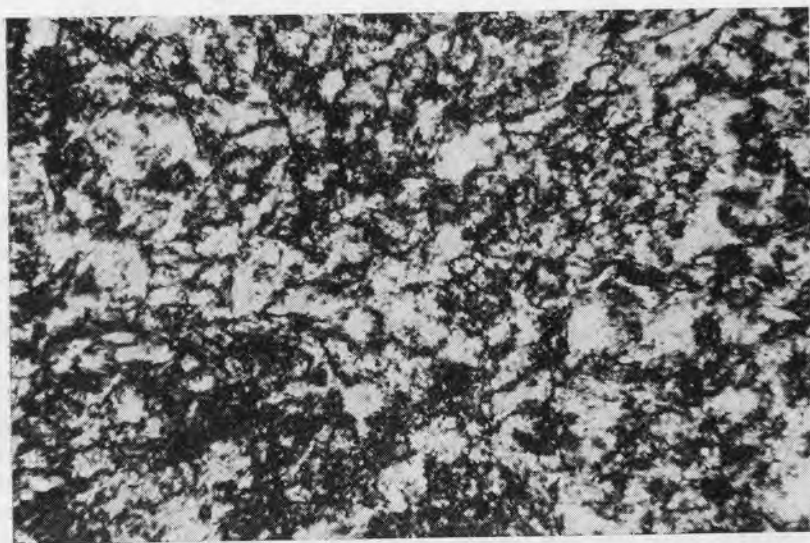
Полуколичественным спектральным анализом кахолонга опалового установлены примеси по 0,2% Mg, Fe; 0,1 — Na, Al; 0,05 Ca; 0,02 Ni, Cr и 0,002 Mn, Cu, Ti. Кроме того, присутствует примесь битуминозных веществ, составляющих 0,001% и вызывающих неравномерную голубовато-белую люминесценцию в ультрафиолетовом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

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

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 [19], размер пор в опалах колеблется от 5 до 45 Å. С характером пористости, вероятно, связана характерная особенность кахолонга опалового, заключающаяся в том, что при погружении в воду осколки они не становятся прозрачными в противоположность гидрофану и кахолонгу халцедоновому.

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

Наконец, целесообразно привести пример метакolloидного кварца, на который среди минералогов и любителей камня распространилось, как нам кажется, необоснованно название кахолонга. В нашем исследовании он представлен образцами с месторождения Тасказган (Узбекская ССР, обр. 78 895). Образцы непрозрачные белого цвета с шероховатым изломом — более зернистым, чем излом у кахолонга опалового и халцедонового. В шлифе структура микрозернистая (рис. 23). По данным, полученным на дифрактограммах (отношение интенсивностей отражений 102 и 111 равно 1,3) и ИК спектрах образцы сложены α-кварцем. Размер зерен



Р и с. 23. Микрорептикристаллическая структура метакolloидного кварца
Обр. 78895, Тасказган, УзбССР, увел. 160, николи скрещены

кварца колеблется от 5 до 60 мкм. Спектральным анализом в метакolloидном кварце установлена примесь 0,5% Na; 0,1% Al, Ca; 0,02% Ni, Mg, Cr; тысячными долями процента представлены Mn, Cu, Ti, В.

Дериватограммы и ИК-спектры метакolloидного кварца отличаются от таковых халцедона, что уже отмечалось авторами выше.

Так как исторически название кахолонг связано только с халцедоном и опалом, то в дальнейшем, как нам кажется, 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 [52] 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 [71]. 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 краска распределена неравномерно. В преобладающей криптокристаллической изотропной массе присутствуют слабо анизотропные участки, представляющие собой агрегат субпараллельных тончайших чешуек бледно-зеленого цвета. Так как по данным рентгена минерала-

Таблица 11

Химический анализ плазмы и гелиотропа, в вес. %

Окисел	Вес. %		Окисел	1	2
	1	2			
SiO ₂	84,54	89,30	MgO	1,30	0,91
TiO ₂	0,02	0,02	CaO	0,36	0,35
Al ₂ O ₃	5,17	1,84	Na ₂ O	0,16	0,10
Fe ₂ O ₃	2,75	2,90	K ₂ O	2,37	1,50
FeO	0,56	0,79	H ₂ O	2,28	1,06
MnO	0,03	0,02	Ппп	0,45	1,02
			Сумма	100,03	99,81

Примечание. 1 — плазма, обр. 1119, р. Онон, Восточная Сибирь, аналитик Г. А. Осолднина; 2 — гелиотроп, обр. 3305, гора Казакова, Чехословакия, аналитик Г. А. Осолднина; 3 — Cr — 0,1%; P — 0,1; Cu — 0,08.

ми 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. 11.

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 [35].

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

Гелиотроп отличается от плазмы только тем, что в зеленую основную массу вкраплены красивые кроваво-красного цвета точки и пятнышки [52].

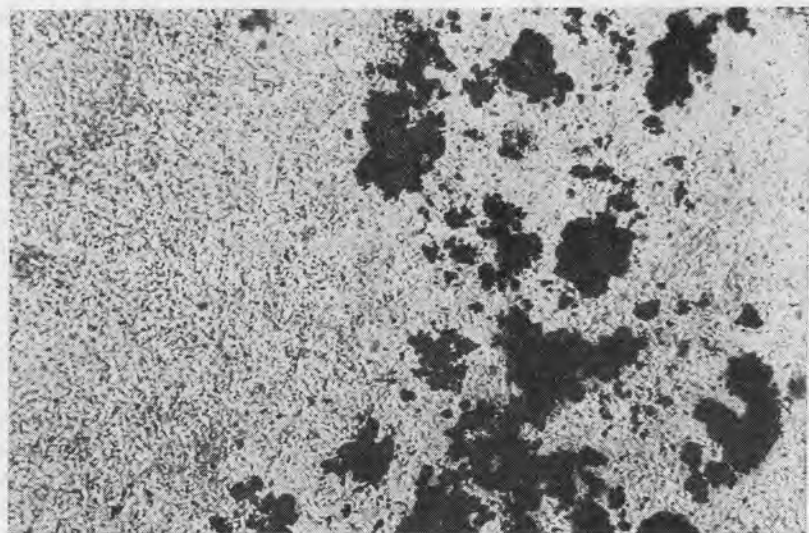
Нами исследованы два образца гелиотропа однотонного темно-зеленого цвета, просвечивающего в тонких сколах. Один образец (обр. 3305 из Чехословакии, гора Казакова), содержит редкие округлые и неправильной формы включения гематита размером до 3 мм. Другой (одна из мелких вставок обр. 6669 ПДК без месторождения) 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 таблице 12. 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 очертания. Наибольший показатель преломления зеленого минерала отвечает 1,627–1,636. По данным рентгеновского и химического анализов он принадлежит сколит-селадонитовому ряду. Кремнезем же в образце, как показывает соотношение интенсивностей рентгеновских отражений 102 к 114, равное 2,4, принадлежит группе халцедона. При очень приближенном пересчете химического состава на минералогический получилось, что халцедон составляет $\frac{4}{5}$, а селадонит $\frac{1}{5}$ образца. Спектральным анализом обнаружены 0,008% Cu, 0,1 Cr, 0,1 P; остальные элементы присутствуют в пределах, установленных для халцедона.

Во втором образце гелиотропа (обр. 6669 ПДК) под микроскопом видны 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 1,5×1,1 мм, очертания извилистые. Гематит представлен хлопьевидными выделениями, скопления которых достигают 0,2 мм и реже более (рис. 24).

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% K₂O, 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 [52] халцедоново-селадонитовый состав плазмы и гелиотропа, отличием которых друг от друга является вкрапленность гематита в последнем. Однако Дж. Дэна с соавторами [18] считают, что зеленая окраска плазмы может вызываться кроме селадонита также хлоритом, амфиболом и др.



Р и с. 24. Характер выделений гематита (черное) в гелиотропе

Обр. 6669 ПДК, месторождение неизвестно, увел. 80, без анализатора

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 [52] считает, что лишь микроскоп может обнаружить их различие: основная масса плазмы имеет, как все халцедоны, волокнистое строение, а яшма мелкозернистое, состоящее из агрегатов кварца. Однако этот критерий не может быть принят за основу, 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 зернистым и микрокриптокристаллическим (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, как халцедонового, так и кварцевого, содержащие хлорит, амфибол, пумпеллит, аналогично яшмам кушкульдинским и ташауловским [4, 67, 68].

МОХОВИК

Наиболее обстоятельно моховики или моховые агаты охарактеризованы в «Системе минералогии» Дж. Дэна с соавторами [18]. 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, во-

доросли; иногда включения имеют сетевидное, перистое, цепочковидное, цветкообразное или веерообразное строение, а также бывает 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.

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

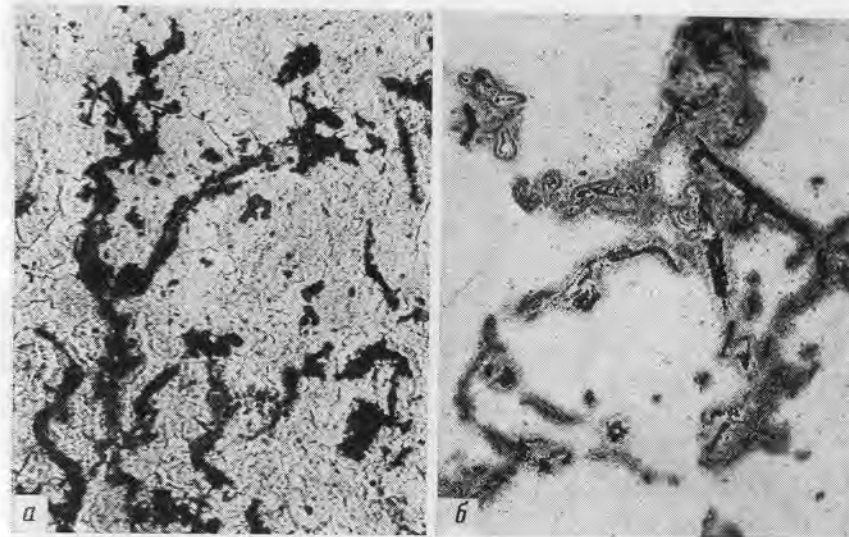
К приведенному исчерпывающему определению моховиков следует добавить, что включения в них должны быть различимы невооруженным глазом. Это существенно потому, что нередко причудливые по формам включения бывают различимы только под микроскопом и при большом количестве их образцы оказываются макроскопически однородноокрашенными и непрозрачными. Примерами являются желтые яшмы Крыма [69], содержащие иголочки и нитевидные образования гетита и карнеол, описанный в данной статье, в котором развиты коротко-волокнистые 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, месторождение неизвестно и обр. 78 896 из Чехословакии), **красновато-бурого** (обр. 3465, м-ние неизвестно) и **вишнево-красного** (обр. 72 998, 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. 78 896, 413), чешуевидные зерна — 0,01 до 0,03, а перовидные выделения до 0,8 мм (обр. 3465) в длину. Кварц образует кучные скопления изометричных 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. 25, который хотя и не показывает всего многообразия, но все же дает 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. 78 896 более 5%). Содержание других элементов примесей соответствует пределам, отмеченным для обычного халцедона, за исключением несколько по-

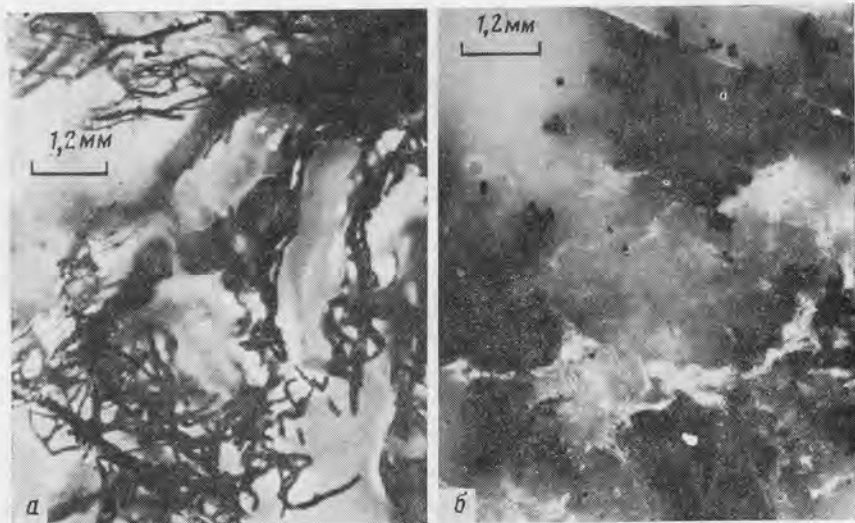


Р и с. 25. Формы выделения пигмента в моховике

а — обр. 413, бурого цвета, месторождение неизвестно, увел. 63, без анализатора;
б — обр. 3465, красновато-бурого цвета, месторождение неизвестно, увел. 30, без анализатора

вышенного количества Mg (0,1% в обр. 78 896) 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. 78 896 проявлены небольшие, но четкие пики, принадлежащие примеси. Они представлены отражениями 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 выполняет внутренние участки включений (черное на рис. 25, *б*) и окружен ворсинками светло-желтого цвета, принадлежащими гетиту.

Из изложенного следует, что в бурых и красно-бурых существенно халцедоновых моховиках в кварцево-халцедоновом агрегате содержатся включения, состоящие из смеси окислов и гидроксидов (быть может частично фосфатов) железа, причем в бурых моховиках преобладает гетит, а в красновато-буром наряду с гетитом становится ощутимой примесь гематита. В моховике, содержащем преобладающее количество включений гематита (обр. 72 998), последний под микроскопом при боковом освещении имеет ярко-красную окраску, макроскопически же цвет его во-



Р и с. 26. Формы включений в моховике

а — нитевидный селадонит в моховике зеленого цвета, месторождение неизвестно;
б — обр. 788899, дендритные выделения черного пигмента в опаловом моховике, Джетыгора, КазССР

локнистых образований, четко выделяющихся на серовато-голубоватом фоне халцедона, ближе к вишнево-красному.

Опаловые моховики с включениями бурого цвета встречаются на месторождении Джатыгора в Казахстане (обр. 78897). Основной моховик является кахолонг опаловый. 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 -кристобалита (4,07 Å сильно, 2,49 — ср., 2,88, 2,07, 1,61 — слабо) 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 халцедоново-кварцевые и опалово-халцедоновые.

Представителем халцедоново-кварцевого моховика является обр. 1504 ПДК неизвестного месторождения, очень похожий 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 на-

цвет, 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. 26, а), на веточках которого иногда в лупу различимы мелкие глобулы красного гематита. Под микроскопом включения имеют форму травинки, 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 колочек.

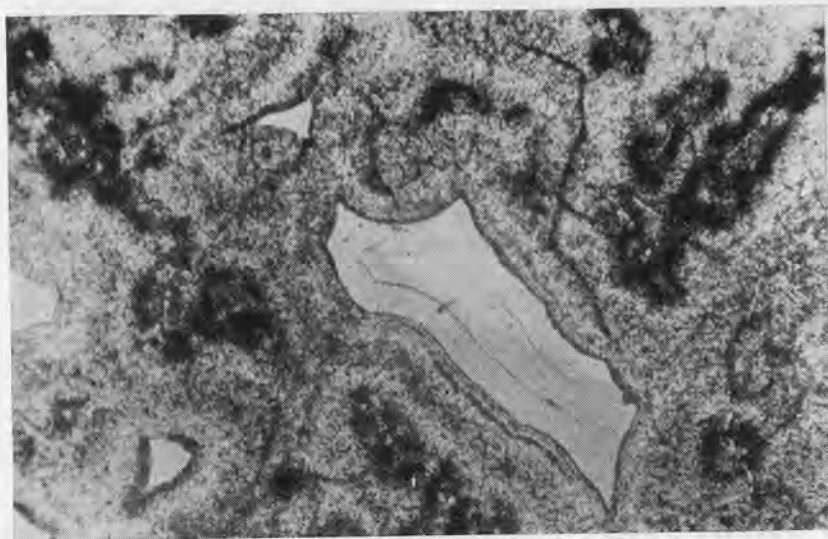
Показатель преломления включений $n_{рс} \sim 1,63$. Чешуйки с прямым погасанием и положительным удлинением. Плеохроизм не различим. При сопоставлении полученных данных с нижеизложенными мы считаем, что включения представлены селадонитом.

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

В участках с преобладающим развитием опала основа моховика молочно-белого цвета, непрозрачна. Под микроскопом видно, что опал раскристаллизован. По нему развиваются сферолиты тонковолокнистого α -кристобалита (рис. 27) с размером волокон до 0,1—0,13 мм в длину, обладающих прямым погасанием и положительным удлинением. Сферолиты нередко обладают концентрически слоистым строением. Показатель преломления раскристаллизованного опала $n=1,419-1,451$ свидетельствует о том, что он не полностью превращен в α -кристобалит. Халцедон заполняет промежутки между сферолитами. Он макроскопически полупрозрачный и нередко имеет тонкое полосчатое строение.

По мере увеличения содержания халцедона, образования его становятся длиноволокнистыми и макроскопически моховики приобретают просвечиваемость до прозрачности в тонких пластинках.

Моховидные включения голубовато-зеленого цвета в шлифе 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-кристобалитового агрегата, желтовато-зеленые глобулы нередко составляют ядра последнего, а глобулярные чешуйки пронизывают сферолиты во всех направлениях. В концентрически полосчатых опал-кристобалитовых сферолитах бледно-зеленые чешуйки иногда слогают отдельные



Р и с. 27. Микроструктура селадонитсодержащего моховика зеленого цвета

Обр. 78899, Инжеван, АрмССР, светло-серое — халцедон; серое — опалово-кристобалитовые сферолиты; черное поле — агрегаты тончайших чешуек селадонита, увел. 80, без анализатора

слои. В участках с преобладающим развитием халцедона моховидные включения окружены как чехлом молочно-белым кристобаллитом.

На дифрактограмме такого моховика, у которого опал преобладает над халцедоном, хорошо проявились следующие отражения α -кристобалита: 4,09 Å очень сильное, 2,49 — среднее, 3,09—3,15, 2,83, 2,03, 160—161, 1,49, 1,43 — слабые. Зеленый субстрат моховидных включений на дифрактограммах не появился. 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.

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 коробочке ассоциируется с оптически изотропным опалом, в котором по данным рентгена так же как в моховике развит α -кристобалит. 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 пост-

вулканических растворах, дающих отложения опалов и халцедонов, на что обращалось внимание при описании сапфирина и что 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 установлено несколько повышенное количество (в %) 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 в основном из окислов Mn и Fe.

2) Серовато-белая, просвечивающая в тонких сколах основа 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 -кристобалит. Объемные и плоские (приуроченные к трещинам) макроскопически черные дендриты (рис. 26, б) имеют форму веточек и тончайших прожилков, скопления которых иногда бывают настолько обильными, что макроскопически выглядят как отдельные зерна блестящего черного цвета размером до $1 \times 0,5$ см и реже более. Под бинокулярном 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 люминесценция, свойственная битумам. При прокаливании образца при 1000°C черный цвет включений не изменился. Приведенные данные свидетельствуют о том, что дендриты состоят из тонкой смены окислов марганца, окислов железа и углерода.

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

КРЕМЕНЬ

Кремнями называют по М. С. Швецову [62] кремнистые включения или конкреции в осадочных породах карбонатно-глинистого или иного состава. Ими чаще всего являются мел или мергелистые известняки. Кремни обладают большой крепостью, раковистым или занозистым изломом с остроорежущими краями. Просвечивают (не всегда) в тонких сколах.

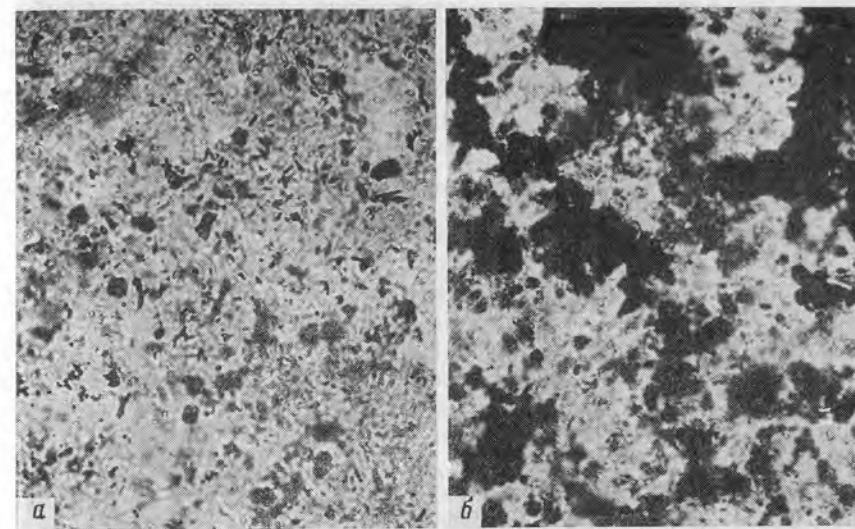
Таблица 12

Характеристика морфологии и главных примесей исследованных кремней *

Образец	Месторождение	Цвет, текстура	Потери при прокаливании, %		Содержание, %	
			H ₂ O	газовая составляющая	Fe ₂ O ₃	FeO
57020	Изюм, УССР	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	Дорогомилово, Москва	Красный, однородная	1,09 (прокал.)	—	0,42	0,16
78901	Ступино, Московская обл.	Красный, пятнистая	0,59	0,11	1,15	0,09
78902	Там же	Светлый лиловато-коричневый, зональная	0,77	0,42	0,38	Не обн.
45515	Ахалцих, ГССР	Бурый, однородная	0,01—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	Не обн.	0,37
660 ПДК	Дмитров, Московская обл.	Буро-белая, тонкозональная	—	—	—	—

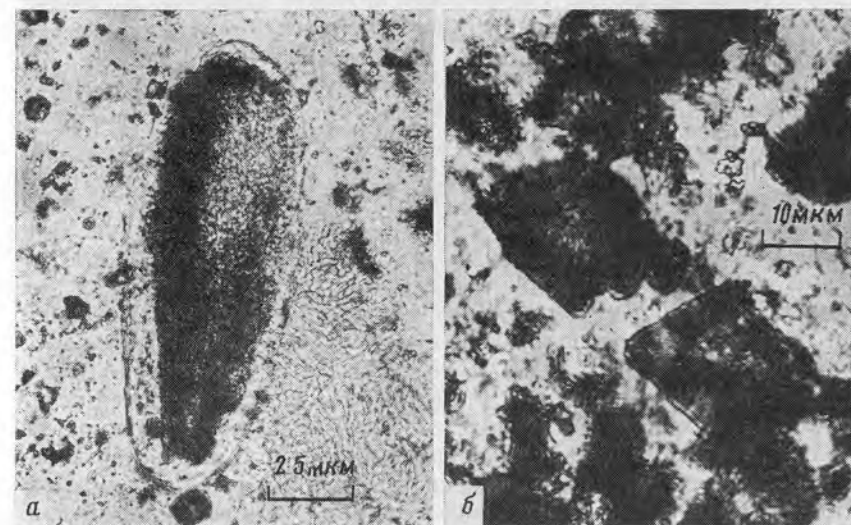
* Содержание H₂O определено методом Пенфильда; газовая составляющая получена как разность между потерей при прокаливании и количеством воды.

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 сочетание окрашенных участков иногда создает впечатление пейзажа или портрета, а в случае тонкозональной и тонкополосчатой текстуры — своеобразного узора, напоминающего агат.



Р и с. 28. Формы выделений гематита (черное) в кремнях красного цвета

Увел. 400, без анализатора: а — обр. 78901, Ступино, Московская обл.; б — обр. 39772, Дорогомилово, Москва



Р и с. 29. Кремень. Обр. 3574, р. Нил, Египет

а — форма пор (черные участки по всему полю) и агрегат франколита (черное в центре), увел. 400, без анализатора; б — ромбовидная форма пор за счет выщелачивания карбоната, увел. 1000, без анализатора

По минералогическому составу наиболее распространены халцедоновые кремни. Реже встречаются опаловые и кварцевые [62].

Генезису кремней и их составу посвящено большое количество исследований. Наиболее полные сведения можно найти в трудах М. С. Швецова [62], Ф. В. Чухрова [57], Дж. Дэна с соавторами [48], Г. А. Смирнова с соавторами [48], в методическом указании [36].

Характеристика окраски, текстуры и состава примесей исследованных нами кремней приведена в табл. 12.

Под микроскопом однотонные кремни серого (обр. 57020), черного (обр. 25239, 78900) и светлого лилово-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 [4] и в темном кремне Дании [92]. В криптокристаллической массе черных и серых кремней встречаются редкие сферолиты халцедона размером от 50—80 мкм до $0,6 \times 0,3$ мм, редкие мельчайшие зерна кальцита и постоянно присутствуют псевдоморфозы SiO_2 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 $C_{\text{орг}} = 0,23\%$. Включением углистого вещества объясняли черный цвет кремней и ранее [18].

Однотонные кремни красного цвета также сложены микрокриптокристаллической массой SiO_2 группы халцедона как однородной (обр. 39772), так и неоднородной зернистости (обр. 78901). В последнем беспорядочно перемежаются участки с преобладающим размером зерен менее 2, около 8 и около 30 мкм, а также присутствуют участки величиной до 1,3 мм по длинной оси, сложенные волокнистыми выделениями халцедона, кварца и агрегатами микрозернистого кварца. В микрокриптокристаллической массе кремнезема рассеян гематит (красный при боковом освещении шлифов), то в виде округлых и чешуевидных выделений величиной до 10 мкм и редко более (рис. 28, а), то в виде пыльных комочков которой достигают 60 мкм (рис. 28, б). Содержание окиси железа в обр. 39772, составляющее 0,42%, 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,

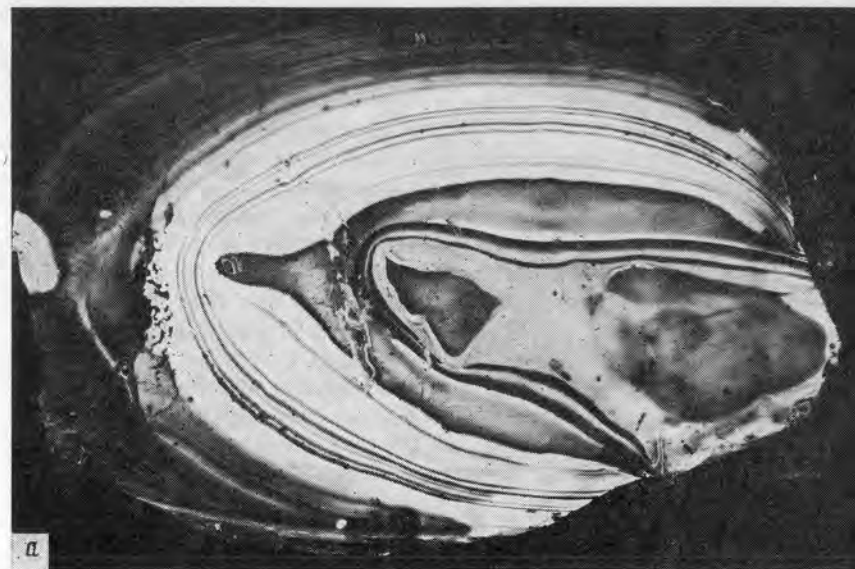


Рис. 30. Рисунчатые кремни (уменьшено)

а — обр. 660 ПДК, Дмитров, Московская обл., чередование белой и бурой окраски;
б — обр. 71739, Арзамас, Горьковская обл., чередование белой и серой окраски

представлен смесью халцедона и кварцина (рис. 13, *г*). Характерной особенностью структуры кремня является его пористость. В участках с высокой пористостью размеры пор в среднем около 10—20 мкм, форма их бывает округлой, каплевидной и причудливой, но преобладает квадратная и ромбовидная (рис. 29, *а*, *б*). Такая необычная форма пор дает основание высказать предположение о том, что они возникли на месте растворенных зерен захваченного карбоната. В участках менее пористых, размеры пор около 1—3 мкм, 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 $0,16 \times 0,08$ и $0,3 \times 0,1$ мм (рис. 29, *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 минеральный состав этих зерен оптическим методом не удалось, но на дифрактограмме кремня (рис. 13, *г*) 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, принадлежат франколиту, но мелкие зерна развились по карбонату, а крупные по органическим остаткам. Встречаются редкие скопления мельчайших округлых зерен красных окислов железа.

Однотонный кремнь 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 кварцина (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, отнесенные нами к группе халцедона размером 0,3—1 мкм [2]. Граница между кремнем и патиной неровная, но четкая (рис. 7). Из опубликованных исследований тонкой структуры патины кремней в сканирующем электронном микроскопе [73] известно, что для нее существует два типа состава и структуры: кремнисто-карбонатный и кремнистый. Первый тип образован каркасом из чешуек и глобул кремнезема, окружающих альвеолы, заполненные в разной степени разрушенными кокколитами.



Рис. 31. Различная пористость полосок в рисунчатом агатовом кремне

Обр. 71739, Арзамас, Горьковская обл., увел. 40, без анализатора. Средняя полоска (светлое поле) содержит меньше пор, чем боковые (темные поля)

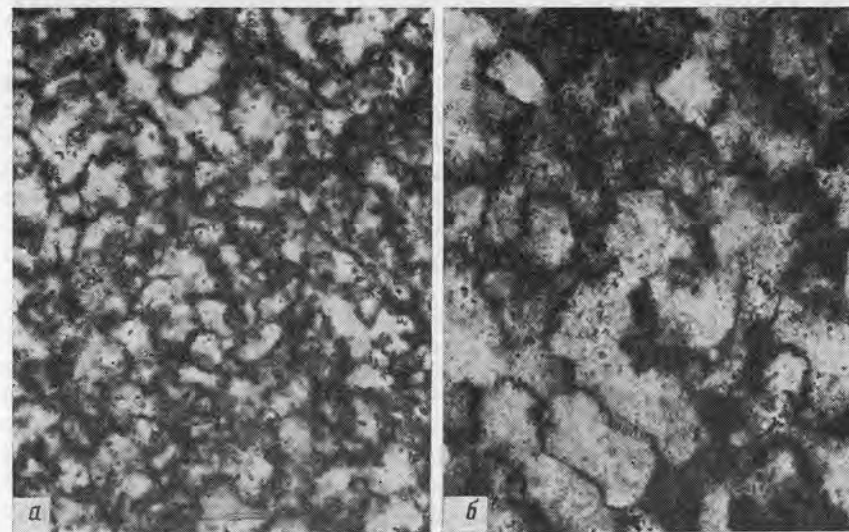


Рис. 32. Форма и размеры зерен группы халцедона, слагающего чередующиеся полосы в кремне.

Обр. 6600 ПДК, Дмитров, Московская обл., увел. 400, николи скрещены: а — микрокриптокристаллическая структура; б — микрозернистая структура

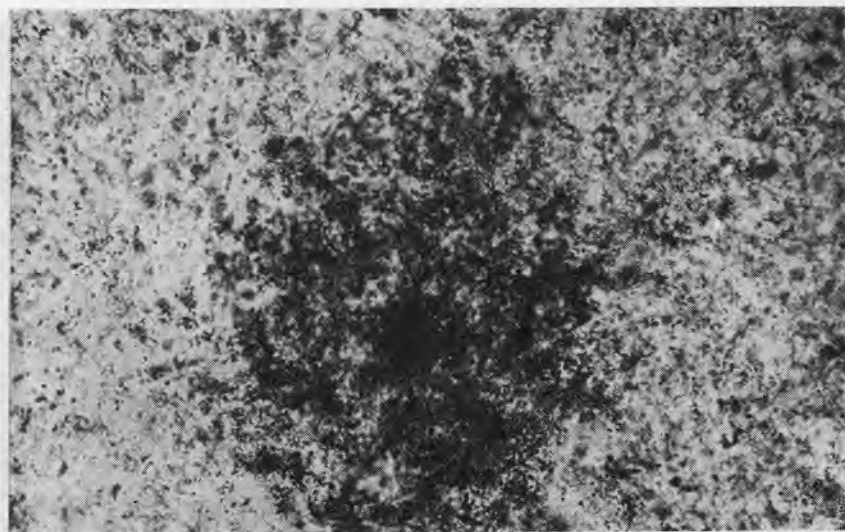


Рис. 33. Пятна гидроокислов железа в полосах бурого цвета полосчатого кремня
Обр. 6600 ПДК, Дмитров, Московская обл., увел. 400, без анализатора

Аналогичные альвеолы наблюдаются и во внутренней части кремней. Граница патина — кремнь резкая, подчеркнутая обильными глобулами. Второй тип образован кремнистыми глобулами, плотность упаковки которых постепенно возрастает от периферии патины вглубь кремня.

Тонкополосчатые агатоподобные кремни (рис. 30, а, б) сложены, в основном, как и все вышеописанные однотонные разновидности, халцедоном. Слагающие кремнь полоски 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. 6600 ПДК отмечается чередование полосок (0,4—3,0 мм шириной) разной зернистости (рис. 32, а, б). Полосы разной пористости и разной зернистости параллельны, границы их не совпадают и полосы перекрывают друг друга. По размеру зерен чередующиеся слои делятся на микрокристоллические и микрокристаллические. 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, вероятно гидраты окислов или фосфаты железа, иногда с бурым более крупным зерном в центре (рис. 33). За счет этих включений поло-

сы окрашены в буроватый цвет. Встречаются редкие рассеянные зерна кальцита.

Исследование кремней с помощью рентгена⁶ показало, что для всех вышеперечисленных образцов характерно преобладающее развитие халцедонового кремнезема разной степени кристаллическости. 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 в пределах 2,2—3,3. Типичные отношения интенсивностей указанных отражений представлены на рис. 13г. Приведенные данные свойственны группе халцедона, 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 -кристобалита (2,49 Å).

Согласно рентгеновским исследованиям Г. М. Ковнурко [24], в зональных кремнях Крыма ядра сложены только халцедоном (по нашим расчетам дифрактограммы, приведенной Ковнурко, отношение интенсивностей межплоскостных отражений 102 к 111 равно 3,0, что отвечает халцедону), к которому во внешних зонах присоединяется примесь α -кристобалита.

Количество элементов примесей, установленное методом количественного спектрального анализа⁷, в кремнях, отобранных без ощутимой минеральной примеси, составляет 1,5—2%, т. е. соответствует количеству примесей в халцедоне.

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 [63] показало присутствие гидратов глинозема почти во всех исследованных образцах кремней.

Дериватограммы четырех образцов кремней (45 515, 78 902, 25 239, 57 020) показали потерю веса от 1,06 до 1,6%, которая протекает от начала нагревания до 900—1000° С, при этом на кривых ДТГ и ТГ четко выражены две ступени: первая — от начала нагревания до 250° С с максимумом при 120—130°, вторая — от 250 до 615—700° С 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. 14, в) полностью отвечают таковым халцедона, составляющего вторую группу (см. стр. 20).

⁶ Проведены на Геологическом факультете МГУ.

⁷ Сделаны в спектральной лаборатории ИГЕМ, аналитик Р. В. Кортман.

На дериватограммах кремней обр. 78 902, 25 239, 57 020 на кривых ДТГ и ДТА отражены четкие остановки при 340—375° С (рис. 14, в), которые, по-видимому, вызваны окислением органической примеси, так как они не проявились при нагревании образцов в азоте.

Сопоставление дериватограмм обр. 45 515 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 кремнь, что подтверждается наблюдениями в шлифах и отражено на рис. 7.

Подводя итог вышеизложенному описанию различных типов кремней, следует отметить, что они сложены чаще микрокрип-токристаллическизернистым и реже микрозернистым кремнеземом, относящимся к группе халцедона — собственно халцедоном и кварцином. В качестве примеси могут присутствовать обычный α-кварц, α-тридимит, α-кристобалит кальцит, гематит, бурые окислы и возможно фосфаты железа, франколит, битумы.

Тонкополосчатое строение кремней характеризуется в основном чередованием слоев разной пористости. Бóльшей пористостью, чем кремни, обладает встречающаяся на них «патина».

ВЫВОДЫ

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 табл. 13. Прежде всего следует отметить, что все описанные выше разновидности являются в той или иной степени полиминеральными образованиями. Однако главными слагающими их минералами, образующими основу камня, на 90% являются: для одной группы α-кварц, представленный 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 преимущественно из разновидности α-кристобалита — опала с примесями халцедона и редко криптокристаллического α-кварца и α-тридимита. Систематическое положение их должно определяться ведущим минералом камня. Представители первой группы (хризопраз, сапфирин, карнеол-сердолик, плазма, гелиотроп, кремни) должны рассматриваться как разновидности α-кварца — халцедону. Что касается ка-

Таблица 13. Особенности минералогического состава, морфологии и текстуры скрытокристаллических разновидностей семейства кремнезема

Название разновидности	Главные минералы (разновидности)	Минералы-примеси			Окраска и морфолого-текстурные особенности
		ведущие	создающие окраску, текстуру включений	не определяющие окраски и рисунка	
Хризопраз	Халцедон + кварц; редко — зернистый α-кварц	α-кварц (микро-зернистый) α-тридимит	Бунзенит (Ni — са-понит (?)) гарниерит (?)	Тальк, серпентин, гидраты глинозема, битуминозные веще-ства	Зеленая до яблочно-зеленой, равно-мерная, равномерно- и неравномерно-зернистая, микрокрип-токристалличе-ская
Сапфирин	Халцедон	α-кварц (микро-зернистый)	Криптокристалли-ческий циркон и его разновидности	—	Сине-голубая с фиолетовым налетом, равномерная и неравномерная подос-чатая; неравномернозернистая, мик-розернистая
Карнеол-сердо-лик	Халцедон	—	Ферригидрит (?) гемит (гидротегит), гематит (гидроге-матит)	Битуминозные ве-щества	Желто-бурая, буро-красная и красно-бурая, равномерная и неравномерная (пятна, струи, хлопья); равномерно- и неравномерно микрозернистая
Кахолонг: халцедоновый опаловый	Халцедон α-кристобалит	Халцедон α-тридимит	Селадонит	Битуминозные ве-щества	Белая, фарфоровидная равномерная; редко слоистой кости; равномерно-зернистая микрокрип-токристалличе-ская, субмикропористая
Плазма	Гр. халцедона	Нет данных	Селадонит, гематит	—	Зеленая до желтовато-зеленой, рав-номерная; равномернозернистая, мик-рокрип-токристаллическая
Гелиотроп	Халцедон	Кварцин	Селадонит, гематит	—	Зеленая разной интенсивности с включениями красных пятен хлопьев. Неравномернозернистая, микрокрип-токристаллическая
Моховик: халцедоновый опалово-халце-доновый	Халцедон α-кристобалит + халцедон	α-кварц (микро-зернистый) α-кристобалит	Гематит, гетит Смесь окислов Fe и Mn. Селадонит. Углеродистое вещество	—	Голубовато-белая, молочно-белая; красноватая, зеленоватая; обильные неспиритовидные, моховидные, волок-нистые и другие включения зелено-го, буро-красного или черного цвета. Матрица неравномернозернистая, микрокрип-токристаллическая
Опаловый	α-кристобалит	α-тридимит	—	Матнезит Битуминозные ве-щества	Белая фарфоровидная, серая, желто-бурая, буро-черная, черная, равно-мерная, пятнами. Равномерно и не-равномернозернистая, микрокрип-токристаллическая, неравномерно-по-ристая
Кремень	Халцедон, Халцедон + кварцин	α-кварц (микро-зернистый) α-кристобалит кварцин α-тридимит	Гематит, гидроокислы Fe, гидрофосфаты Fe (?) Углеродистое веще-ство	Кальцит, франко-лит, гидраты гли-нозема	Белая фарфоровидная, серая, желто-бурая, буро-черная, черная, равно-мерная, пятнами. Равномерно и не-равномернозернистая, микрокрип-токристаллическая, неравномерно-по-ристая

холонга 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 как минералогической природой рассеянных микровключений, так и формой их агрегатных скоплений и характером пористости. Минералами-примесями являются: гематит (гидрогематит), гетит (гидрогетит) (возможны ферригидрит и гидрофосфаты железа), окислы марганца, сапонит, циркон и его разновидности, бунзенит, углеродистые вещества. 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, определяющим 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 распределения и количество микропор, что проявляется в кремнях кахолонге и некоторых карнеолах.

АГАТ

Агатами называют криптомикроструктурные разновидности, состоящие из минералов кремнезема, образующих агрегаты с отчетливо выраженной слоистостью. Чередующиеся макроскопически различные слои отличаются друг от друга цветом, прозрачностью, толщиной и общей взаимной конфигурацией, придающих агату разнообразие и сложность декоративного рисунка¹. Толщина слоев (ширина полос на срезах) чаще не одинаковая и они в свою очередь нередко состоят из более узких полос, усложняющих их строение. По преобладающей толщине слоев агаты подразделяются на тонко- и грубослоистые. У последних толщина слоев достигает 1 см и более. По взаимной конфигурации слоев среди агатов различают две группы. Одну составляют те, у которых слои имеют концентрическизональный рисунок, изогнуты и повторяют часто внешнюю поверхность полости, содержащей агатовые образования. В эту группу входят концентрическизональ-

ные, так же глазчатые и другие подобные декоративные разновидности. Во вторую группу входят параллельно-слоистые агаты, иногда называемые ленточными, слои у которых плоскопараллельны друг относительно друга.

Оба типа могут встречаться в одном обособленном выделении, но при этом обычно концентрические слои слагают его внешнюю часть, а плоско-параллельные — внутреннюю. Микроскопические исследования структуры и минералогического состава слоев показали их значительную сложность и неоднородность как в отношении сочетания различных структурных разновидностей кремнезема (халцедон, α -кварц, кварцин, реже низкотемпературный кристобалит), микропримесей других минералов, так и в отношении структурных особенностей и взаимоотношений слагающих их зерен и агрегатов. Изучение этих внутренних текстурно-структурных особенностей слоев, обнаруживающих сложную микрополосчатость, тонкое строение составляющих слои микрополос и полосочек, состоящих из зерен или различных микроагрегатов упомянутых разновидностей кремнезема, дает позитивный фактический материал, помогающий подойти к решению сложных вопросов, связанных с природой и механизмом образования как агатов, так и халцедонов.

Генезису агатов посвящены исследования, которые в основном отражены в работах [57, 49, 23]. Наша задача ограничивалась микроскопическим изучением наиболее типичных представителей концентрическизональных и параллельно-слоистых агатов с целью выяснения минералогического состава, структурных и текстурных их особенностей. Применяемое нами далее понятие «слой» относится к макроструктурному сложению агата. Выражения «полосы» и «полосочки» мы применяем в микроструктурном понимании тонкого внутреннего строения слоев, состоящих из зерен разных разновидностей кремнезема, с разной их текстурой, структурой сложенных ими агрегатов и т. д.

Концентрическизональный агат. Исследование агата концентрическизонального или называемого также концентрическиполосчатым базируется в основном на образцах с мыса Чаичий (Северный Тиман), представленных на рис. 34. По литературным данным [23] на месторождении «обнажаются три базальтовых покрова, из которых второй содержит агат. Мощность этого покрова около 30 м. Продуктивный горизонт, насыщенный миндалинами агата, совпадает с миндалекаменной зоной мощностью 8—9 м, занимающей центральную часть покрова. Окраска агата серая с тонкими белыми концентрическими полосами».

В меньшей степени использованы образцы агатов неизвестных месторождений. В минералогическом отношении исследованные агаты под микроскопом редко сложены только халцедоном, но обычно халцедон в них является главной составной частью, а кроме него в том или ином количестве присутствует α -кварц и иногда кварцин. Рентгеном не обнаружено других разновидностей кремнезема.

¹ В отношении разнообразия цвета и текстурного рисунка агатов интересные сведения, первые в русской литературе, приведены в статье В. Севергина [46], в которой указаны и наиболее типичные местонахождения различных по цвету, текстуре, посторонним включениям и другим агатовых материалов.

При изучении агатовых шлифов, ориентированных перпендикулярно слоистости, обращено внимание на то, что полосы, проявляющиеся при скрещенных николях и при одном никеле, имеют разную природу и это обстоятельство положено в основу ниже приводимых описаний.

В скрещенных николях полосчатость в агатах проявлена очень четко. Полосы в одних образцах сложены только халцедоном, в других халцедоном и кварцем и в третьих кроме того присутствуют полосы из кварца. Но во всех случаях преобладающим минералом является халцедон. Формирование агатов в полостях начинается с отложения микро-сферолитов и веерообразных выделений халцедона, иногда концентрическиполосчатого строения, которые как бы сглаживают неровности стенок. Затем сферолиты халцедона сменяются чередующимися концентрически расположенными полосами халцедона, среди которых могут встречаться отдельные полосы кварца, но преобладает халцедон. Кварцовые полосы по времени образования выделяются на более позднем этапе формирования агата.

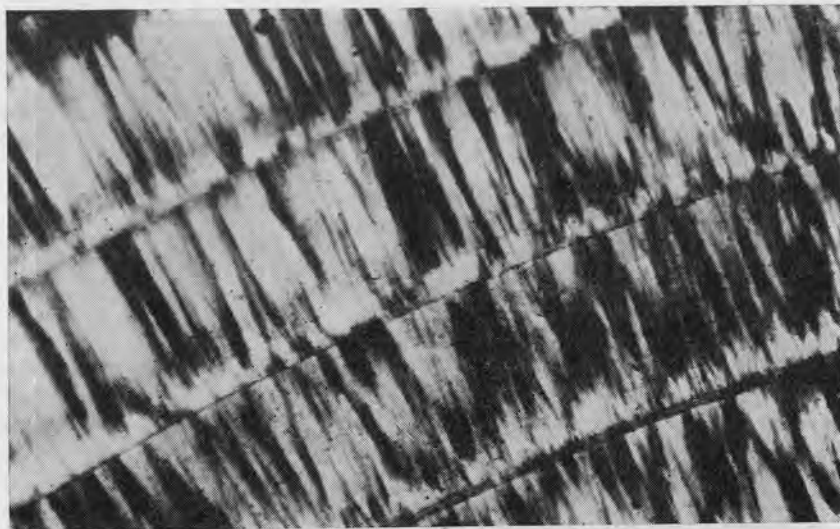
В зонах агатов, сложенных чередующимися халцедоновыми полосами, границы между последними бывают как резкие, так и нерезкие, но достаточно четкие. Полосы, обладающие резкими границами, по их внутреннему строению могут быть подразделены на две группы. В одной группе каждая полоса состоит из слабо раскрытых веерообразных агрегатов волокон халцедона сферолитового типа, формирование которых протекало по схеме, впервые детально описанной Д. П. Григорьевым [15]; зарождение — геометрический отбор — параллельный рост волокон (рис. 35). Нередко параллельные агрегаты волокон утолщаются и возникают четко выраженные параллельно шестоватые образования. Соотношения перечисленных зон роста в агрегатах сферолитового типа в разных слоях разное. В одних преобладают первые две зоны — зарождения и геометрического отбора, иногда составляя около двух третей ширины слоя, у других они образуют очень узкую полоску, быстро сменяющуюся параллельно-волокнистым агрегатом, который в свою очередь нередко также быстро переходит в преобладающие параллельно-шестоватые сростки. Сложные сферолиты халцедона, зарождаясь на поверхности роста и переходя после геометрического отбора в параллельно растущие агрегаты, ориентируются в целом перпендикулярно поверхности роста (у веерообразных сферолитов — ось веера) с небольшими отклонениями, но в некоторых случаях отклонения у параллельно-шестоватых сростков бывают значительными. Это выражается в косом погасании последних по отношению к поверхности полосок с углом, достигающим до $25-30^\circ$ (рис. 36, а), что подчеркивает в скрещенных николях резкость контакта между полосами. Иногда на шестоватых сростках вдоль их контакта со следующими полосками развивается разноориентированный агрегат чешуевидного халцедона (рис. 36, б). Наблюдается геликоидальная за-



Рис. 34. Концентрическизональные агаты с мыса Чапчий
Обр. 79590 (а) и обр. 79592 (б), увеличены

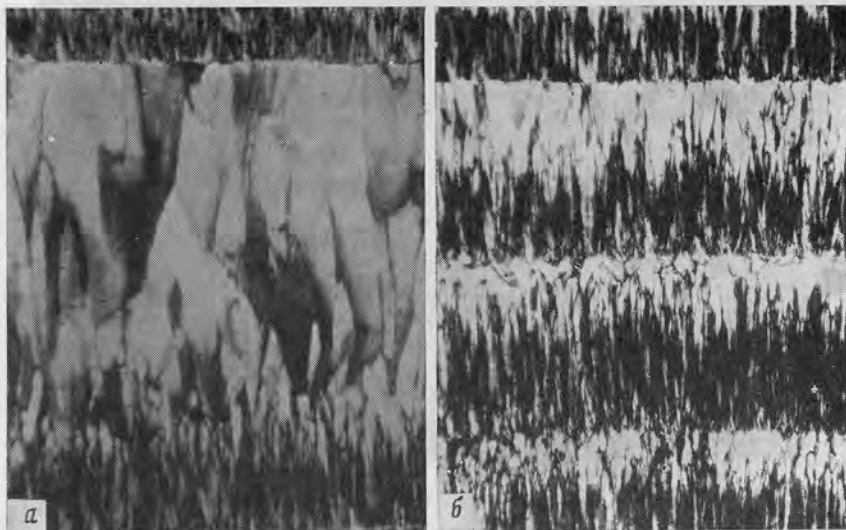
крученность параллельно волокнистого халцедона с разным шагом винта в примыкающих друг к другу полосах.

В другой группе с резкими границами полос последние сложены агрегатом очень мелких пучков тонковолокнистого халцедона, лишенных стадии параллельно-волокнистого роста. По ши-



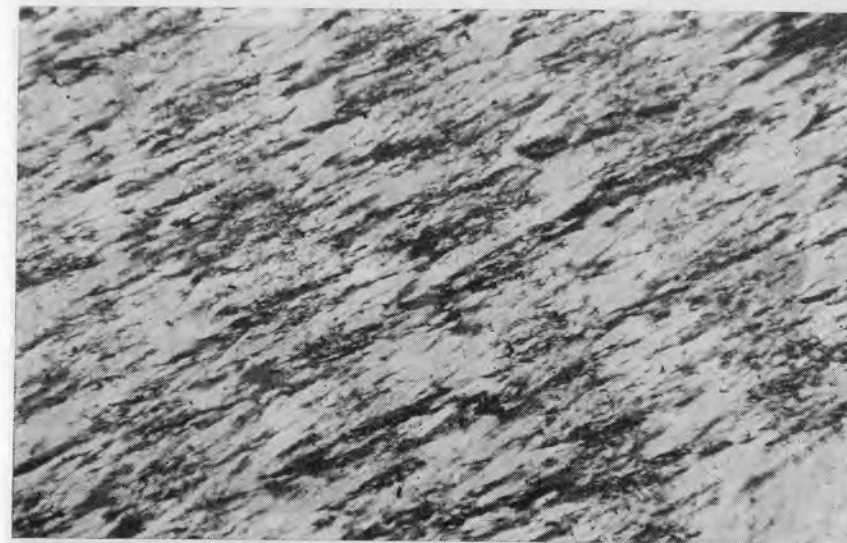
Р и с. 35. Концентрическизональный агат, в котором полосы с резкими границами ориентированы под углом к николям и по диагонали снимка

Халцедон образует слабо раскрытые веерообразные сростки сферолитового типа и параллельно-шестоватые агрегаты. Обр. 79708, увел. 63, николи скрещены



Р и с. 36. Концентрическизональные агаты

Полосы с резкими границами сложены халцедоном с углом погасания агрегатов до 30° относительно поверхности полос. Шл. 1280, увел. 40, николи скрещены:
а — ширина полосы 1,56 мм; б — ширина полос около 0,55 мм; в средней полосе у верхней границы халцедон смят



Р и с. 37. Ритмическое чередование двух типов полос с нерезкими границами, различающихся размерами слагающих их пучков халцедона

Полосы расположены по диагонали снимка и под углом к николям. Концентрическизональный агат, обр. 79591, увел. 100, николи скрещены

рине таких полос укладывается много разноориентированных пучков, сочетание которых иногда напоминает заплетенные косицы, вытянутые перпендикулярно ограничивающим полосы плоскостям.

Ширина вышеописанных полос с резкими границами обычно составляет 0,3—1,0 мм, но иногда достигает 1,5 мм.

В агатах, сложенных в скрещенных николях халцедоновыми полосами с нерезкими, но достаточно четкими границами, наблюдается ритмическое чередование двух типов полос, образованных агрегатами мелких пучков, аналогичных вышеописанным, но различающихся между собой их размерами. Так, в одном из шлифов (рис. 37) чередуются полосы с длиной пучков у одних до 0,1—0,16 мм (светло-серые полосы на рисунке, а у других до 0,016 мм (серые полосы). Ширина самих чередующихся полос в слое шириной 4 мм постепенно увеличивается, но при этом полосы, сложенные относительно более длинными пучками волокон, у основания слоя имеют ширину 0,13 мм, у верхней границы достигают 0,5 мм, тогда как ширина вторых полос, сложенных пучками меньших размеров, возрастает от 0,16 до 0,2 мм, т. е. они несколько более широкие у основания слоя, но уступают по ширине первым полосам у вершины его.

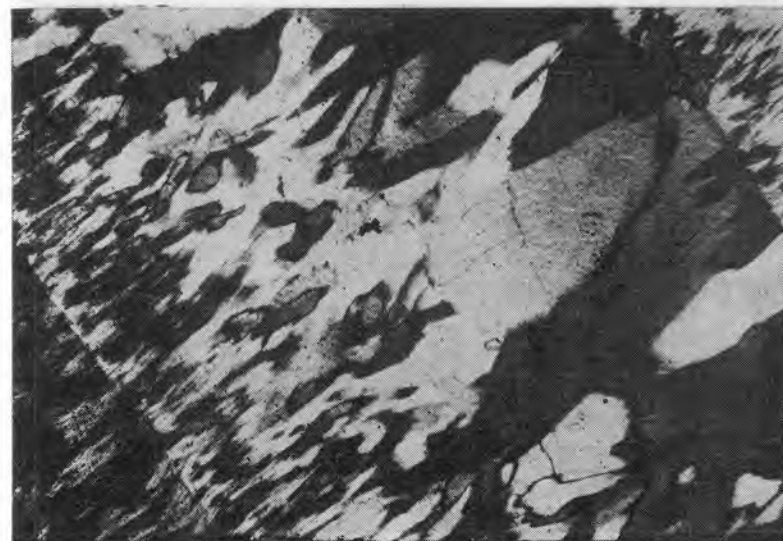
Кварцевые полосы в агатах являются единичными и ширина их колеблется в пределах 0,03—0,3 мм. Форма зерен изометричная и несколько удлиненная. Границы кварцевых полос с сосед-

ними халцедоновыми — неровные и определяются тем, насколько зерна кварца вдаются в последние. По мере увеличения ширины описываемых полос, среди зерен кварца начинает проявляться геометрический отбор и у границы полос более позднего роста на кварце четко различимы грани ромбоэдра. Если в узких полосах зерна кварца наследуют оптическую ориентировку халцедона, на который они нарастают, и оси «С» их ориентированы параллельно полосам, то в случаях с четко проявленным геометрическим отбором зерна кварца постепенно приобретают свойственную им ориентировку, т. е. вытягиваются осями «С» перпендикулярно полосам, а когда присутствуют полосы кварца шириною 2,5—3 мм, то у них наблюдается четкая последовательность формирования от зарождения, через геометрический отбор к шестоватому росту с образованием ромбоэдрических граней на зернах в заключительном этапе кристаллизации. Таким образом процессы становления кварцевых полос в агатах полностью соответствуют классическому представлению, описанному Г. Г. Лемлейном [30] и Д. П. Григорьевым [15].

В агатах с мыса Чаичий иногда наблюдается расслаивание на очень тонкие слои. При исследовании поверхности одного тонкого слоя под электронным микроскопом методом реплики оказалось, что она сложена идиоморфными кристалликами кварца размеров 0,2—2 мкм. Следовательно, расслаивание агата происходит по поверхностям, состоящим из кварца. Это же явление наблюдается и в шлифах, целостность которых при изготовлении легко нарушается по кварцевым полосам.

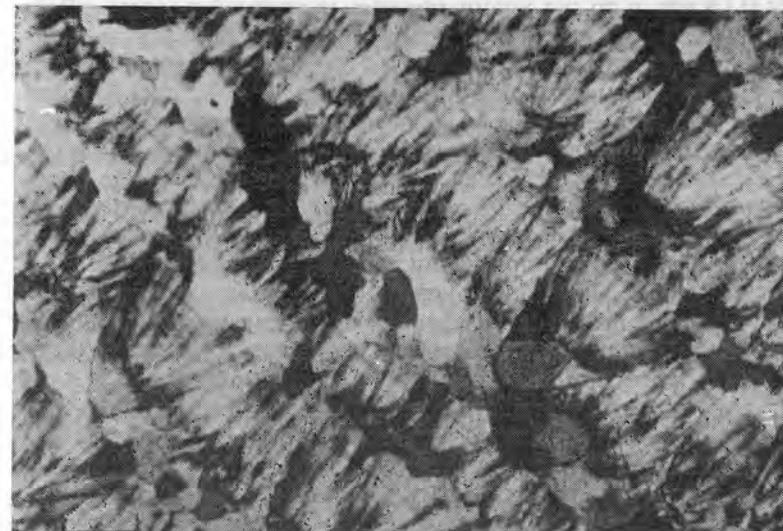
В агатах присутствуют также слои, сложенные совместно халцедоном и кварцем, при этом зерна кварца приурочены к границе полос ранее отложившегося волокнистого халцедона. Они имеют клиновидные очертания и размеры около 0,1 мм. Наблюдалась также полоса шириной 1,2 мм, сложенная у основания тонковолокнистым халцедоном, сменяющимся кварцем, который, зарождаясь на волокнах халцедона, через геометрический отбор переходит к зернисто-шестоватым формам (рис. 38) с размером зерен до 0,8 мм. В одном из агатов встречен слой шириной 2,3 мм, сложенный от основания почти до середины халцедоном, состоящим из агрегата коротковолокнистых пучков. В середине слоя среди халцедона появляются и одновременно с ним растут зерна кварца в начале мелкие, затем, разрастаясь в более крупные, они вытесняют халцедон и в конце кристаллизации полосы на зернах кварца формируются грани ромбоэдра. В целом зерна кварца по мере их роста сохранили единую оптическую ориентировку, но т. к. рост их совершался неравномерно, они производят впечатление скелетных кристаллов.

Нередко в агатах присутствуют слои шириной от 1 до 8 мм, особенность которых заключена в том, что под микроскопом в скрещенных николях они состоят из ритмично чередующихся полос кварца и халцедона (рис. 39). Ширина халцедоновых полос колеблется от 0,07 до 0,5 мм, а кварцевых — от 0,03 до 0,3 мм, при



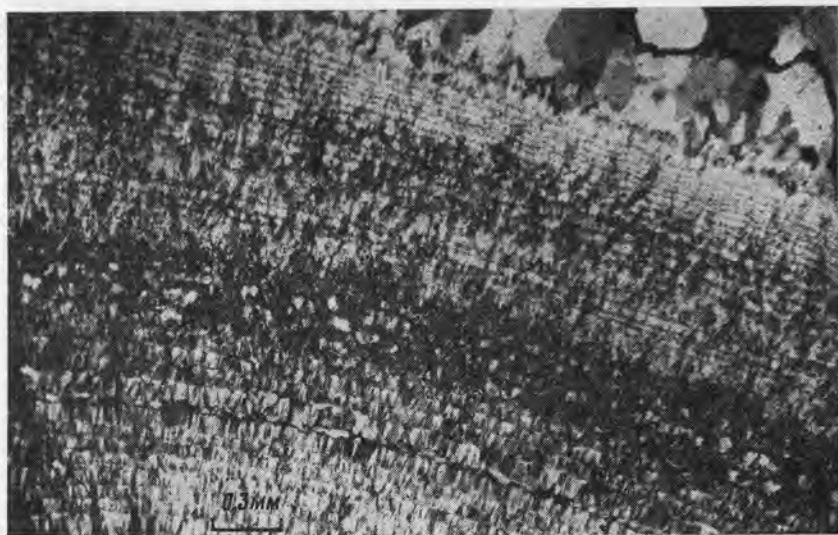
Р и с. 38. Концентрическизональный агат, в котором полоса с резкими границами, расположенная по диагонали снимка и под углом к николям, сложена у основания волокнистым халцедоном, на который нарастает зернисто-шестоватый агрегат кварца

Обр. 79587, увел. 63, николи скрещены



Р и с. 39. Чередование халцедоновых и кварцевых полос

Полосы расположены по диагонали снимка и под углом к николям, концентрическизональный агат, обр. 79590, увел. 80, николи скрещены



Р и с. 40. Чередование тонких полосок в слое кварцина

Концентрическизональный агат, обр. 79707, увел. 35, николи скрещены

этом наблюдается постепенное изменение ширины полос в процессе формирования слоя. Так, например, в одном из агатов ширина халцедоновой полосы у основания ее роста равна 0,5 мм, а сверху 0,13 мм, в то же время ширина кварцевой полосы — 0,06 у основания и 0,3 мм у верхней границы. Таким образом, в основании слоя ритмичного переслаивания чередуются более широкие полоски халцедона с более узкими кварца, т. е. преобладает халцедон, а в конце — наоборот более широкие полоски кварца с более узкими халцедона и, следовательно, преобладает кварц. Размер зерен кварца в полосках увеличивается от 0,05 мм у основания до 0,3 мм сверху, при этом изометричные несколько вытянутые по оси «С» зерна лежат в начале осью «С» параллельно полосчатости, а в верхней части они имеют зубовидные очертания и вытянуты осью «С» почти перпендикулярно полосчатости. Халцедон образует веерообразные сферолиты, длина пучков волокон которых отвечает ширине слагаемых полосок. Геометрический отбор по мере роста отмечается как в полосках кварца, так и халцедона. Границы между полосками неровные — фестончатые, ломаные, тонкоплойчатые. При нарастании кварца на халцедон характер границы определяется формой поверхности сферолитов халцедона, а при нарастании халцедона на кварц — формой выступающих зерен кварца, при этом переходы от зерен кварца к сферолитам халцедона бывают и резкими и постепенными (рис. 39).

Слой, сложенные кварцином, встречаются в агатах, как уже сказано, сравнительно редко. Они состоят из чередующихся поло-

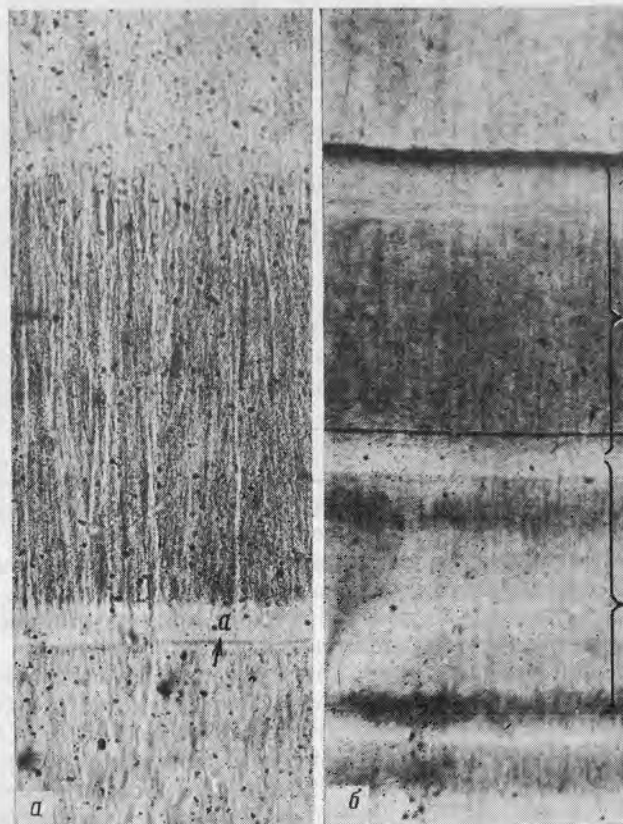
сок шириной от 0,06 до 0,25 мм, имеющих нерезкие, но четкие границы, при этом каждая полоса сложена самостоятельными сферолитами от зон зарождения до параллельной волокнистости (рис. 40). Пучки волокон имеют в длину 0,02—0,6 мм и в целом размеры их увеличиваются от основания к верхней границе. В одном из агатов кварциновый слой имеет ширину более 6 мм.

Как видно из изложенного выше, слой концентрическизональных агатов, при наблюдении их под микроскопом в скрещенных николях имеют сложную тонкополосчатую текстуру, представленную полосами: 1) халцедона с резкими и нерезкими контактами, 2) кварца, 3) халцедона и кварца, 4) халцедона и кварца ритмично чередующихся и 5) кварцина.

При одном николе полосчатость агатов проявляется также четко, но причины ее порождающие иные, чем те, которые мы наблюдаем в полосчатости, проявляющейся при скрещенных николях. Она характеризуется чередованием мутных полос буроватого цвета разной интенсивности с полосами прозрачными и бесцветными. При боковом освещении в шлифах и при визуальном наблюдении мутные прослои имеют молочный цвет, природа которого, как установлено нами при исследовании халцедона, заключена в тончайшей пористости. От количества и размера пор зависит интенсивность молочно-белого цвета слоев при визуальном наблюдении и соответственно бурой окраски под микроскопом.

Поры в халцедоне, как показано выше, заполнены преимущественно смесью воды и газов, но могут быть заполнены только водой и только газом. По-видимому, то же свойственно и порам в халцедоне, слагающем агаты. Кроме того, при просмотре концентрическизональных агатов под ультрафиолетовым микроскопом оказалось, что все они обнаруживают люминесценцию белесовато-голубоватых тонов, свойственную битуминозному веществу. При этом наблюдается совпадение ярко светящихся зон с границами мутных полос и интенсивность свечения соответствует интенсивности замутнения. Например, если мутные полосы имеют резкие нижние контакты и вдоль них идет интенсивное замутнение, которое постепенно убывает в направлении к верхнему контакту, и не доходя его исчезает, то так же проявляется и свечение — интенсивное вдоль нижнего контакта, постепенно убывая, исчезает совсем, переходя в несветящуюся зону. Если мутные полосы узкие и имеют резкие границы, то такими же оказываются и ярко светящиеся зоны.

Все это указывает на то, что в составе вещества, заполняющего поры, наряду с водой и газами, участвуют битумы. В пределах мутных полос мельчайшие поры, скапливаясь между волокнами халцедона, подчеркивают очертания последних, как это видно на рис. 41, а. Мутные полосы распределены в агатах независимо от полосчатости структурно-минералогической, видимой в скрещенных николях. Они не имеют резких границ, соседствующие полосы могут значительно отличаться по ширине (0,2—0,08 мм). В расположении их в пределах полос видимых в скрещенных ни-



Р и с. 41. Концентрическизональный агат

а — скопление пор подчеркивает очертания волокон халцедона; *а* — участки, лишенные пор; стрелкой указана нитевидная прозрачная полосочка с более высоким показателем преломления, развитая по границе двух полос, шл. 1275, увел. 320, без анализатора; *б* — распределение мутных полос в пределах двух халцедоновых полос с резкими контактами (обозначены фигурными скобками), обр. 79708, увел. 100, без анализатора

нолях нет закономерности и, иногда, присутствует по несколько мутных полос в пределах одной полосы халцедона (рис. 41б). Однако обе системы полос всегда параллельны друг другу и если бурые полосы совпадают с начальной или конечной стадией формирования полос структурно-минералогического порядка, наблюдаемых в скрещенных николях, то они подчеркивают их границы.

У непрозрачного молочно-белого агата (кахолонг агатовый) некоторые халцедоновые полосы почти полностью замутнены, но при этом среди них можно выделить более и менее мутные, а также полосы с разной степенью мутности прослеживаемой по их ширине. Например, присутствуют полосы более мутные от начала до середины, потом помутнение постепенно слабеет и переходит

в прозрачную верхнюю половину. Иногда в мутных полосах агата наблюдается тонкое чередование слабо мутных, интенсивно мутных и прозрачных полосок шириной от 1,5 до 50 мкм. Встречаются также узкие полосы шириной до 0,1 мм с чрезвычайно тонким чередованием прозрачных и замутненных полосочек; первые — прозрачные имеют ширину в одном случае 4—8, а в другом 2—4 мкм, а вторые — мутные 1—1,5 и 4—19 мкм соответственно. Полосочки выдержаны по простиранию и слабо волнистые по форме границ².

Халцедоновые полосы прозрачные и незамутненные, имеющие при скрещенных николях резкие границы, при одном никеле также обладают хорошо различимыми резкими границами за счет образования вдоль них тончайшей нитевидной полосочки шириной обычно около 2 мкм, с более высоким показателем преломления, чем у примыкающих к ней участков, и особенно хорошо различимой при суженной диафрагме (рис. 41, *а*). По всей вероятности, нитевидные полосочки представлены кварцем. Такое предположение основано на описанном выше расслоении агатов, поверхность которых оказалась покрытой кристалликами кварца размером 0,2—2 мкм. Зерна кварца в полосочках очень малы и их границы не видны под микроскопом. Но так как показатель преломления кварца выше, чем халцедона, то полосочки кварца рельефно выступают на фоне последнего.

Аналогичные нитевидные полосочки присутствуют также в агатах, у которых при скрещенных николях границы между полосами халцедона нерезкие, но полосочки эти в своем размещении, в отличие от вышеописанных, не связаны с общими границами полос, а располагаются на некотором расстоянии от них. Замутненные полосы в данных агатах имеют расплывчатые очертания и полностью совпадают с одним из типов полос, наблюдаемых при скрещенных николях.

Кварцевые полосы в агатах либо лишены включений и поэтому прозрачные, либо содержат по одной замутненной полоске шириной 8—20 мкм, расположенной вблизи или непосредственно по контрасту с вышележащей халцедоновой полосой. Границы мутных полосок в кварце нерезкие, но они четко выделяются в силу того, что их показатели преломления более низкие, чем у кварца. Полоски выдержаны по протяженности и имеют фестончатые очертания, зависящие от конфигурации содержащих их зерен кварца. Иногда полоски представлены ритмично чередующимися еще более тонкими нитевидными полосочками.

В полосах из шестоватого кварца встречаются разобщенные мутные участки, расположенные на одном уровне, в которых при очень сильном увеличении различимы скопления пор.

В ритмично чередующихся полосах кварца и халцедона при одном никеле обнаруживаются мутные полоски шириной 40—

² Более широко микрофотографии, касающиеся данной главы, представлены в [6] и [7].

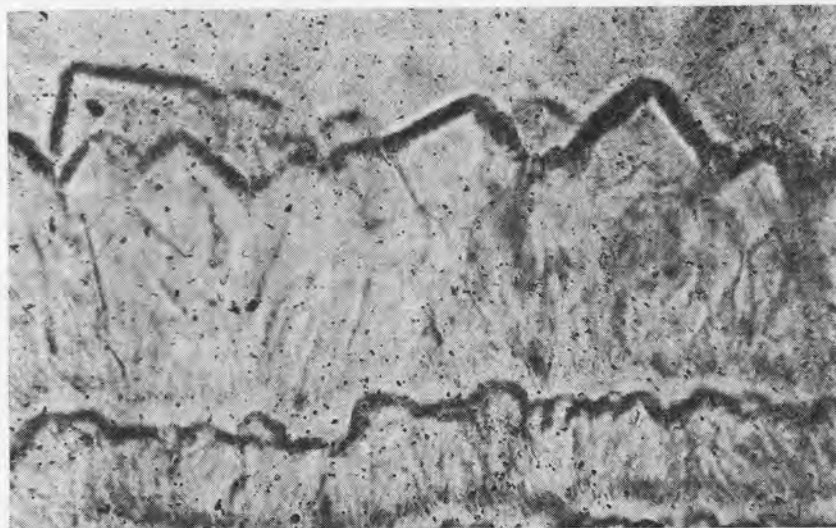


Рис. 42. Мутные полосочки повторяют очертания зерен кварца в слое с ритмичным чередованием полос халцедона и кварца

Концентрически-зональный агат, обр. 79592, увел. 320, без анализатора

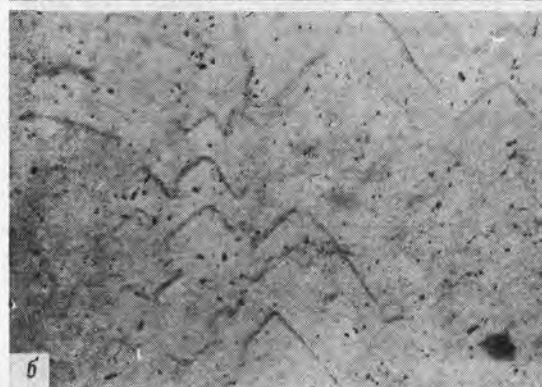
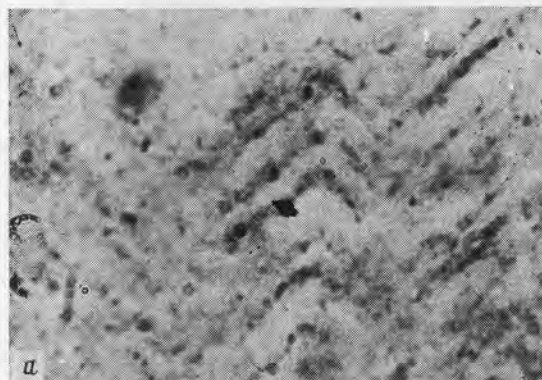


Рис. 43. Концентрически-зональный агат. Обр. 79708

а — очень тонкое чередование мутных (с порами) и прозрачных полосочек в кварцевом слое, увел. 1600, без анализатора; б — черепитчатое строение, в слое кварца, увел. 320, без анализатора

80 мкм, которые в одних случаях присутствуют только в полосах халцедона, делая их то полностью замутненными, то располагаясь в виде узкой полоски вблизи верхнего контакта с кварцем. В последнем случае мутные полоски имеют волнообразные очертания, повторяющие формы сферолитов халцедона. В других случаях мутные полоски в виде шнуров шириной 10—15 мкм расположены только в кварце. Они выделяются на последнем этапе кристаллизации кварца и также повторяют очертания его зерен (рис. 42). В слоях ритмичного чередования кварцевых и халцедоновых полос наблюдается иногда постепенное уменьшение ширины мутных полосок от основания кверху, при этом степень замутнения, постепенно убывая, может полностью исчезнуть.

Кварцевые полосы при одном николе бывают как лишенными мутных полосок, так и содержащими серию их шириной 4—11 мкм, иногда с резко выраженной пloidчатостью и повторением очертаний граней головок кварца, хотя сами кристаллики кварца не различимы в волокнистом агрегате кварца. Наблюдаются также в кварцевых полосах полоски шириной до 20 мкм, состоящие из чередующихся мутных и светлых тонких зигзагообразных полосочек шириной не более 3 мкм (рис. 43, а). В мутных полосочках различимы округлые поры размером не более 1,5 мкм. Кроме того, в кварцевых полосах при сильном увеличении различимо черепитчатое строение (рис. 43, б), при этом отдельные черепишки отвечают очертаниям головок кварца, направленных кверху слоя.

Из вышеизложенного следует, что наблюдаемую под микроскопом полосчатость в слоистых концентрически-зональных агатах можно рассматривать одну как структурную, проявляющуюся при скрещенных николях и характеризующуюся чередованием в слоях полос разного минералогического состава, отвечающего разновидностям α-кварца разного размера и габитуса зерен, волокон, агрегатов, а другую — условно как текстурную, заключающуюся в чередовании полос разной замутненности, возникающей за счет тончайшей пористости, в результате чего образуются полосы макроскопически разной степени прозрачности: слабо белесые — просвечивающие и молочно-белые непрозрачные, а также разной степени люминесценции³.

Полосчатость структурная, может быть названа полосчатостью первого порядка на том основании, что только она является следствием механизма образования и по ней можно судить о направленности и характере процесса формирования агата, а полосчатость текстурная является полосчатостью второго порядка. Пространственно они могут совпадать так же как могут и не совпадать. Возникновение их вызвано разными причинами при едином процессе формирования агата.

³ В данном случае имеются в виду однотонные агаты. Причины появления окрашенных полос и их природа в цветных агатах те же, что рассмотрены выше при описании окрашенных разновидностей халцедона, составляющего основу агатов.

Слоистость и полосчатость, визуально наблюдаемые нами, с которой связаны декоративные особенности агатов, являются текстурными; структурную же полосчатость в чистом виде, т. е. без наложения на нее текстурной — визуально наблюдать трудно. Однако в формировании агата оба процесса играют одинаково ведущую роль.

Полосчатость структурная или первого порядка связана с периодически повторяющимися изменениями кристаллизующейся среды. До сих пор дискуссионно, каковы эти изменения — колебания ли концентрации, фазового состояния и химизма растворов, температуры среды, состава примесных элементов, pH среды, ее симметрии, состава газовой фазы и др., но, несомненно, существует какая-то сумма причин, вызывающих изменение в условиях кристаллизации без существенного изменения состава растворов одних полос и затем появление других со своей морфологией отдельных индивидов и агрегатов. Кристаллизация каждой полосы начинается на поверхности полосы, уже прервавшей свой рост. Возникшие кристаллические зародыши образуют сферолитовые и веерообразные агрегаты сферолитового типа, которые, разрастаясь, претерпевают геометрический отбор, после чего переходят к параллельно волокнистому, расщепленному, шестоватому или зернистому росту. Так образовались чередующиеся полосы халцедона с резкими границами, имеющие разную ширину и разную степень развития халцедона сферолитового типа или зернистого и шестоватого α -кварца. В одних случаях процесс роста волокон закончился на стадии геометрического отбора, в других на параллельной волокнистости с разной длиной волокон, степенью расщепления, геликоидальной закрученности, в третьих — параллельные волокна, разрастаясь, перешли в шестоватые агрегаты и в четвертых — параллельные волокна халцедона сменились кристаллизацией кварца.

Полосы, состоящие из кварца, в одних случаях наглядно демонстрируют процесс формирования от зарождения, через геометрический отбор к параллельно-шестоватому росту, в других процесс останавливается на геометрическом отборе, но чаще наблюдается только зарождение и при этом образуется зернистый агрегат, на зернах которого, близких к верхнему контакту, различимы грани ромбоэдра.

Оба типа вышеописанных полос вполне укладываются в представление о пульсирующем поступлении в полость раствора, богатого кремнеземом и кристаллизации из него минералов группы SiO_2 . Каждой порции пульсирующего раствора, по-видимому, несколько отличающегося по физико-химическим параметрам, соответствует свой слой. Так образовались пачки из чередующихся четко выраженных полос халцедона, среди которого появляются отдельные полосы кварца. Точка зрения о том, что агаты формируются в результате пульсирующего поступления раствора, т. е. селекционным путем, была высказана еще в 1934 г. П. П. Пилипенко [42].

Иное положение наблюдается в слоях, состоящих из ритмично чередующихся полосок кварца и халцедона. Такие слои начинаются с относительно более широких полосок халцедона и узеньких кварца и постепенно переходят к обратным отношениям — более широким полоскам кварца и узеньким халцедона. В данном случае отсутствуют четкие проявления, свидетельствующие о пульсирующем поступлении раствора, но видна определенная направленность в эволюции раствора, сопровождающаяся постепенным увеличением кристаллизации кварца и уменьшением халцедона.

Также не укладываются в схему пульсирующего поступления раствора слои халцедона и кварца с нерезкими границами составляющих их полос. В халцедоновом слое при одном никеле различимы тонкие нитевидные полосочки, которые, как мы полагаем, сложены кварцем, разделяющие халцедоновый слой на полосы. Если эти полосы отражают концентрическую зональность, которая «фиксирует отдельные стадии роста» [15], то они должны бы были совпадать с границами полос, видимых при скрещенных николях. Но они не совпадают, а располагаются отступая от границы и приурочены только к одному типу полос.

В кварциновых слоях ритмично чередуются узкие полоски с нерезкими границами, но с хорошо проявленными стадиями зарождения и геометрического отбора в слагающих их пучках первоначально сферолитового типа. Хорошо проявляющиеся очертания головок кварца у кварца и черепитчатое строение, наблюдаемые при одном никеле, по всей вероятности, свидетельствуют о начальной стадии процесса перекристаллизации кварца в кварц.

Третьим примером, не укладываемым в объяснение пульсирующего раствора, являются халцедоновые полосы с резкими границами, сложенные агрегатами коротких пучков, зарождение которых протекало почти одновременно по всей толще слоя, но все они росли ориентированно, перпендикулярно нижней границе. Если последний пример напоминает кристаллизацию из пересыщенного или переохлажденного раствора, с перерывами поступающего в полость, то первым двум больше подходит объяснение расслаиванием поступившего в полость раствора с последующей кристаллизацией его опять-таки из пересыщенного или переохлажденного состояния.

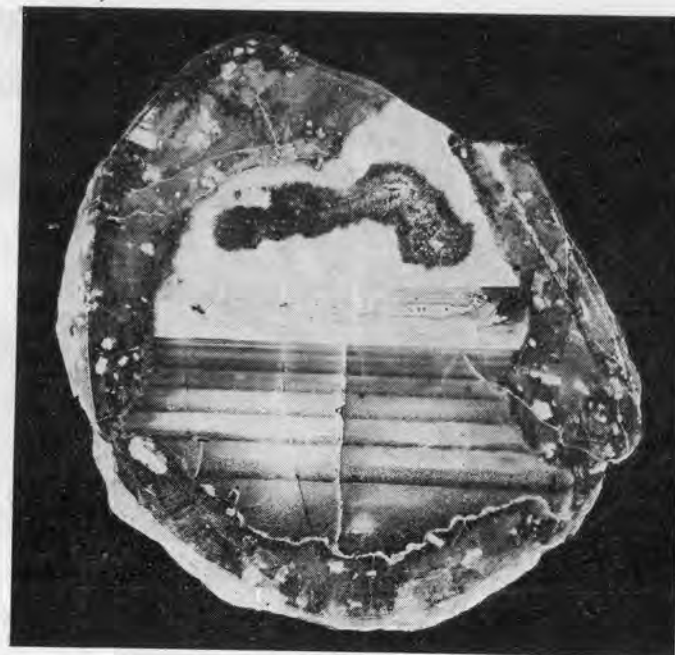
Подводя итог, следует заметить, что вопросы о том, какой фазовый характер имеют эти растворы — истинные ли они, или коллоидного типа (золи — гели) и какую роль играет при кристаллизации агатов диффузионный процесс, являются, как известно, весьма дискуссионными. Проведя изложенное детальное структурно-минералогическое изучение агатов, мы склонны признать за растворами скорее коллоидную природу и придать диффузионным явлениям определенную роль в образовании описанных тонкополосчатых структур.

2. Параллельно-слоистый агат (ленточный). Исследование агатов, характеризующихся плоско-параллельной слоистостью, прове-

дено в основном на материале с месторождения Кызыл-Туган, расположенного в Талды-Курганской области, Казахской ССР, а также на музейных образцах 3356 из Ирландии и 3388 из Исландии. При общности структурно-текстурных особенностей агатов с данных трех точек они разнятся между собой тем, что агаты из Ирландии и Исландии являются неизменными более поздними процессами, тогда как агаты с Кызыл-Тугана подверглись дроблению, рассечены тонкими кварцевыми и карбонатными прожилками. Однако дальнейшее изложение мы начнем с результатов, полученных при изучении агатов с Кызыл-Тугана, так как располагаем с этого месторождения большим числом образцов.

Породами, вмещающими агаты, являются сильно выветрелые эффузивы, которые, как показали исследования наиболее сохранившихся участков, принадлежат кислым эффузивам. Химический анализ вмещающих пород, выполненный Г. А. Осолодкиной, следующий: SiO_2 — 74,80%, TiO_2 — 0,21; Al_2O_3 — 12,87; Fe_2O_3 — 1,51; FeO — 0,66; MnO — 0,06; MgO — 0,74; CaO — 1,21; Na_2O — 3,02; K_2O — 2,00; H_2O — 1,45; Ппп — 1,19; Сумма — 99,72%; при пересчете этих данных на минералогический состав получены следующие приближенные данные: α -кварца — 49,1%, альбита — 25,2, калиевого полевого шпата — 6,1, селадонита — 8,8, гидрата глинозема — 6,0, кальцита — 2,4, магнетита — 2,2, рутила — 0,2. Кислые эффузивы при застывании образовывали шаровую текстуру, при этом внутри шаров наблюдаются полости, форма которых может быть в разрезе треугольной, почти округлой, причудливо угловатой. Агаты, выполняющие полости, связаны с сингенетическим вулканическим процессом и состоят из светло-сероватых, розовых, светло-сиреневых и буровато-красных параллельных слоев шириной до 5 мм (рис. 44). Иногда ширина отдельных слоев достигает почти 2 см. Распределение окраски в слоях редко однородное, более обычно пятнистое, особенно в крупных выделениях агата. В буровато-красных слоях в лупу различимы мелкие хлопьевидные выделения гематита, а в молочных — мохоподобные скопления мутного белого цвета. По контакту с вмещающей породой у одних образцов развиты узкие около 1,5 мм зоны концентрическизонального агата, повторяющего очертания стенок полосы, у других — тонкая нитевидная зона зеленого селадонита, иногда сменяемого такой же нитевидной полоской гематита. Наблюдается также и непосредственное примыкание агата к породе — без промежуточных зон. Нередко верхняя часть агатового образования представлена зернистым кварцем и кальцитом, но может быть выполнена тонкослоистым агатом, образующим в разрезе треугольник. Наибольший размер агатовых выполнений достигает 18 см по длинной оси.

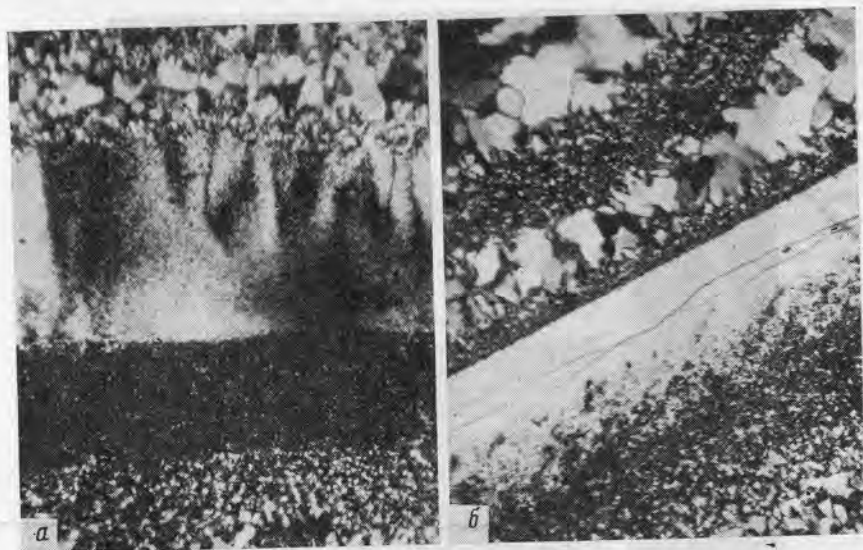
В световом микроскопе в слоях описываемых агатов, так же как в концентрическизональном типе, отмечается две системы полосчатости. Одна видимая при одном никеле или более четко при боковом освещении, другая — при скрещенных николях. Границы их обычно совпадают.



Р и с. 44. Параллельно-слоистый агат. Обр. 79582

Месторождения Талды-Курганской обл., увеличено

Различимыми в шлифах минералами группы кремнезема в параллельно-слоистых агатах являются халцедон и кварц, причем первый диагностируется только тогда, когда различима волокнистость. В преобладающем же тонкозернистом воскоподобном агрегате составляющие его минералы не поддаются микроскопическому определению и для диагностики их использован рентген. Но так как извлечь из агатов отдельные полосы невозможно, то были отобраны пробы с разных участков у 8 образцов (за основу отбора принят восковый блеск слоев). Всего снято 13 дифрактограмм, на которых проявились отражения, принадлежащие только структуре α -кварца. Интенсивности же отражений 110, 102 и 111, позволяющие различать α -кварц и халцедон, показали следующее: интенсивности рефлекса 110 обычно меньше рефлекса 102 и только в двух случаях они равны, а отношение интенсивностей 102 к 111 колеблется в пределах 2,1—2,8. Эти данные позволяют считать, что преобладающим минералом во всех пробах является халцедон и если даже в них есть примесь кварца, то количество его мало и не оказывает влияния на интенсивности рефлексов. Показатели преломления халцедона из разных слоев с восковым блеском (среднее из 10 замеров) отвечают n_g' 1,546—1,540, n_p' 1,540—1,534 и соответствуют ранее полученным данным.



Р и с. 45. Параллельно-слоистый агат

а — полосы представлены (черная) — глиноподобным халцедоном, контактирующим с агрегированным глиноподобным халцедоном и тонкозернистым агрегатом; у нижней и верхней границ снимка — полосы разной зернистости, шл. 1279, увел. 40, николи скрещены; *б* — полоса глиноподобного халцедона (светлая) имеет резкую границу с полосой, сложенной разнозернистым агрегатом, и постепенно переходит в криптомикроструктурный агрегат; полосы ориентированы по диагонали снимка и под углом к николям, шл. 1284, увел. 63, николи скрещены

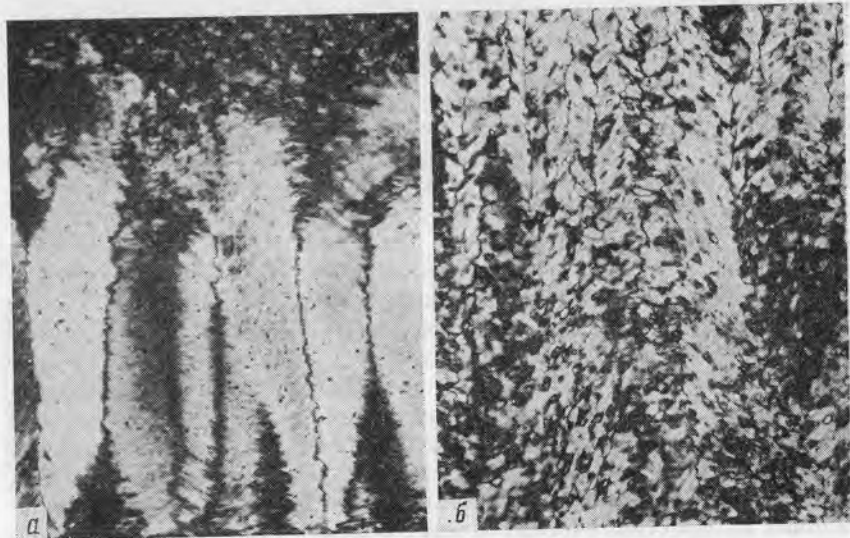
Кроме того полуколичественный спектральный анализ этих же проб показал преобладание кремнезема, тогда как элементы примеси, составляющие 0,9–1,52%, укладываются в рамки, установленные для халцедона (см. стр. 27). Исключение составляет несколько повышенное (0,5%) содержание Fe, что объясняется примесью гематита, за счет которого слои агата окрашены в розовый в буровато-красный цвет. Кроме того, отмечается повышенное по сравнению с халцедоном содержание Cu (до 0,2%), Co (0,02–0,005%), Ni (0,05, 0,1%).

В скрещенных николях в шлифах параллельно-слоистых агатов обращает внимание прежде всего значительное колебание ширины чередующихся полос (0,03–3 мм), разнообразие форм выделений халцедона (волокна, зерна, чешуи) и форм его агрегатов, присутствие полос и линзочек, сложенных кварцем (рис. 45, *а*, *б*).

Преобладающим развитием в агатах пользуются две группы полос. Одну группу составляют полосы, у которых наблюдается близкая оптическая ориентировка слагающих их зерен. Для другой группы характерна разная оптическая ориентировка кристаллических индивидов. В полосах с близкой оптической ориентировкой, особенно при микрокриптомикроструктурной зернистости

текстурно-структурные особенности сопоставимы с таковыми глин. К ним полностью приложима следующая характеристика, данная И. С. Швецовым для глин химического типа [62]: «строение кристаллическое, оптически ориентированное. При одном никеле порода однообразна; при скрещенных николях все поле зрения или значительные его участки угасают почти одновременно, как один кристалл. При внимательном рассмотрении и при значительном увеличении видно, что в действительности затемнение и просветление являются неполными. Порода состоит из тончайших листочков, сложенных мельчайшими, обычно неразличимыми частичками, из числа которых большая часть, но не все обладает почти единой оптической ориентировкой». В описываемых агатах такая единая оптическая ориентировка заключается в том, что слабо различимые волокна и чешуйки ориентированы параллельно друг другу, и оси их оптических индикатрис совпадают с полосчатостью, в результате чего полосы в целом имеют прямое погасание относительно ограничивающих их плоскостей и в одних случаях отрицательное «удлинение», когда в сумме оси не слагающих их кристаллических зерен с почти одинаковой ориентировкой перпендикулярны полосе, в других — положительное, когда они параллельны полосе. По мере увеличения размера зерен в полосах, которые мы для отличия назовем глиноподобными, увеличивается количество чешуек, нарушающих единую оптическую ориентировку до образования спутанной чешуйчато-волоконистой структуры. В них, так же как в глинах, «при скрещенных николях видно беспорядочное переплетение действующих на поляризованный свет угасающих и просветляющихся как бы нитей волокон, пучков, хлопьев, чешуй» [63], но при этом сохраняется доминирующая оптическая ориентация и полосы в целом имеют прямое погасание и суммарное отрицательное или положительное «удлинение». Ширина таких глиноподобных полос от 0,03 до 0,25 мм и редко до 0,8 мм. Границы их как четкие и даже резкие, так и расплывчатые. Иногда по внешней стороне перпендикулярно границам полос развиваются редкие отростки тонковолокнистых сферолитов халцедона. По простиранию полосы обычно выдержанные и реже прерывистые, но во всех случаях они четко выделяются своей однотонной свето-серой интерференционной окраской (суммарная сила двойного лучепреломления 0,006) и прямым погасанием относительно ограничивающих их плоскостей.

Следующую группу глиноподобных полос составляют такие, у которых четко выражена агрегатная поляризация — чередуются постепенно переходящие друг в друга участки в одних случаях изотропные с анизотропными, в других с различной суммарной ориентацией агрегатов зерен и облачным погасанием. В таких полосах яснее, чем в предыдущих различимы волокнистые формы слагающих их минералов кремнезема (преобладающий размер волокон 7–10 мкм), агрегаты которых имеют разную ориентировку в примыкающих участках, отчего нередко создается своеобразная столбчатость, иногда с ясно выраженным волнистым погасанием и



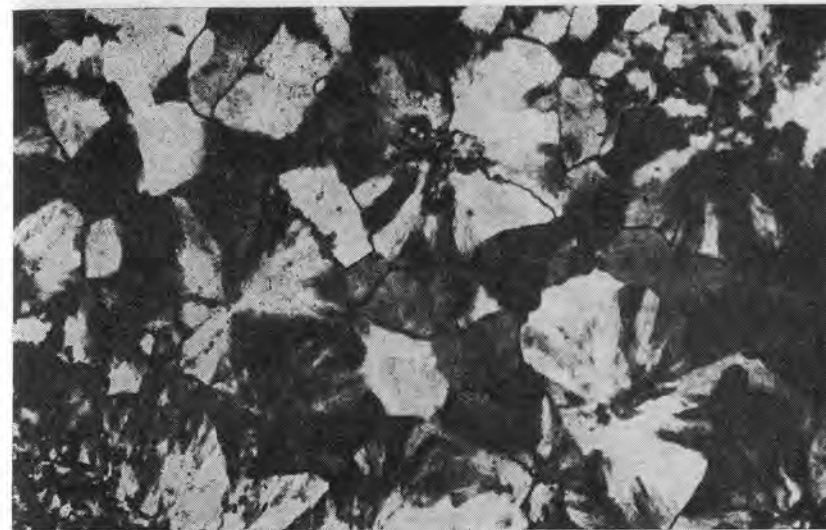
Р и с. 46. Форма агрегатов халцедона в параллельно-слоистом агате

а — полоса со столбчатой формой агрегатов глиноподобного халцедона, шл. 1278, увел. 80; *б* — паркетовидный агрегат чешуйчатого халцедона, шл. 1276, увел. 100. Николы скрещены

шелковистым отливом, возникающими при вращении столика микроскопа (рис. 46, *а*). Кроме того, очертания погашенных и просветленных участков иногда создают причудливые сочетания, одно из которых напоминает крылья бабочки. Ширина таких полос обычно колеблется в пределах 0,1–1,0 мм и реже более.

В микрозернистых ориентированных агрегатах хорошо различимы чешуевидные формы халцедона, слагающего полосы (ширина полос 0,4–4,0 мм, длина чешуй до 40 мкм). Агрегаты чешуй сильно вытянуты и ориентированы как под углом, так и перпендикулярно к стенкам слагаемых ими полос. Чешуи в пределах агрегатов расположены параллельно, но у примыкающих агрегатов они повернуты друг к другу под углом, напоминая паркет, уложенный елочкой (рис. 46, *б*), каждая планка которого это чешуйка халцедона. Пограничная линия примыкающих агрегатов халцедона в скрещенных николях выражена резко и имеет ломаную форму. В случае, когда пограничная линия ориентирована параллельно нитям окуляра, чешуи агрегата максимально просветлены. Удлинение чешуй отрицательное. При размере чешуй около 0,1 мм их сrostки принимают волнообразные очертания, параллельные границам полос, и напоминают микролепидобластовую структуру и микроплойчатую текстуру сланцев.

Полосы, сложенные зернами с разной оптической ориентировкой, т. е. обладающие беспорядочной текстурой, представлены криптомикрозернистыми и микрозернистыми выделениями ми-



Р и с. 47. Формы сферокристаллов халцедона в микрозернистой полосе

Параллельно-слоистый агат, шл. 1278, увел. 160, николы скрещены

нералов группы α -кварца. Ширина криптомикрозернистых полос колеблется в пределах 0,05–1,3 мм при преобладающем размере зерен 7–30 мкм. Ширина микрозернистых — 0,3 до 3,3 мм, размер зерен от 30 до 100 мкм. Структура криптомикрозернистых полос аллотриоморфнозернистая, а микрозернистых чаще мозаичная (рис. 47). Халцедон в микрозернистых полосах иногда представлен типичными сферолитами, но чаще имеет грубое радиально-лучистое строение. Отдельные индивиды халцедона ведут себя в скрещенных николях как монокристаллы с близкой оптической ориентировкой субиндивидов как на разрезах перпендикулярных, так и параллельных оптической оси. Разрезы перпендикулярные оптической оси показывают размытый, но ясный крест.

Микрозернистые полосы в одних случаях сложены только сферолитами халцедона, в других присутствуют также зерна, у которых сферолитовое строение неразлично, что позволяет предположить о принадлежности их кварцу. Среди зерен криптомикрозернистого агрегата при сильном увеличении также иногда различимы сферолиты халцедона.

Кроме описанных доминирующих полос с ориентированной и беспорядочной текстурами, подчиненным развитием в параллельно-слоистых агатах пользуются полосы, сложенные агрегатами халцедона, имеющими форму пучков и полуоткрытых вееров (рис. 48). Ширина полос 0,08–0,7 мм. Иногда они обладают почковидной поверхностью. Сrostки халцедона в таких полосах имеют длину пучков волокон до 0,08–0,16 мм. Концентрически-зо-



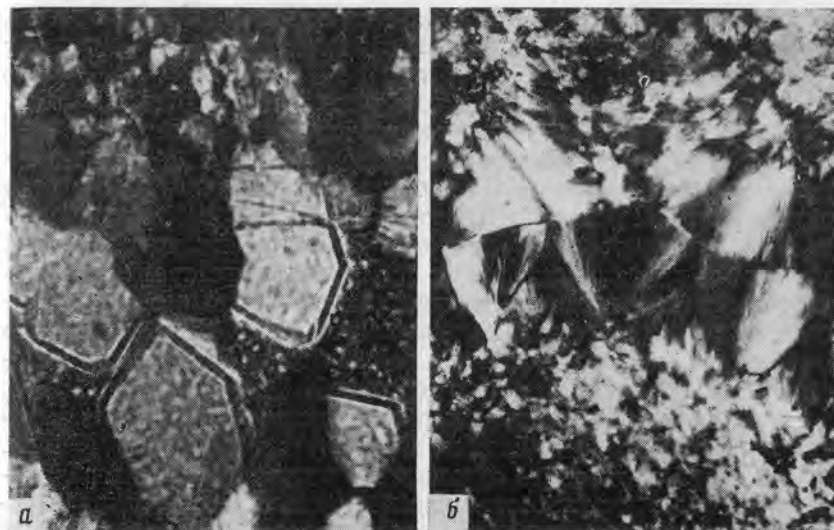
Р и с. 48. Параллельно-слоистый агат, в котором полосы из сферолитового халцедона перекрыта полосой глиноподобного халцедона. Шл. 1276, увел. 400, николи скрещены

нальное строение на сростках халцедона не встречено. В то же время сферолиты халцедона, слагающие стенки камеры, выполненной параллельно-слоистым агатом, имеющие форму почек, обладают хорошо выраженной концентрической зональностью. Описываемые полосы, состоящие из сростков волокнистого халцедона сферолитового типа — это единственные ориентиры, позволяющие определять в шлифах нижние и верхние границы полос, а следовательно и последовательность их во времени.

В описываемых агатах присутствуют также полосы шириной до 1 мм, сложенные чередующимися прерывистыми полосками, состоящими из тонкозернистого (ширина до 0,15 мм) или глиноподобного (0,03 мм) агрегата. Те и другие обрастают со всех сторон гребенчатым кварцем шириной 0,15–0,20 мм и реже веерообразными сростками халцедона шириной до 0,1 мм.

Как кварц, так и халцедон, обрастая разрозненные тонкозернистые и глиноподобные участки, образуют некоторое подобие кокардовой структуры, при этом противоположно направленные вершины кристаллов кварца или пучков халцедона нередко смыкаются (рис. 49, а, б). Такое смыкание вершин позволяет отнести образование описываемых слоев к более позднему периоду. В то же время постоянство слоев по простиранию, и присутствие их в шлифах, сделанных из разных образцов, свидетельствует скорее о принадлежности их к позднему периоду формирования самих агатов, а не к последующим наложенным процессам.

Кварцевые полосы встречаются редко. Ширина их около 0,1 мм. Границы полос неправильные, иногда волнообразные, не-



Р и с. 49. Параллельно-слоистый агат. Шл. 1277, николи скрещены

а — полосы из зернистого кварца, ограненного ромбоэдрами и растущего навстречу друг другу, разделены тонкокристаллическим агрегатом, увел. 125; б — сомкнувшиеся сферолиты халцедона, растущие навстречу друг другу, увел. 250

резкие. Размер зерен до 80 мкм. Чаще встречаются ограниченные по протяженности линзовидные скопления зернистого кварца, образовавшиеся в результате заполнения мелких пустот — камер, на что указывают замкнутые очертания таких скоплений, зарождение кристаллов на стенках камер, разрастание их к центру и смыкание гребешков, растущих навстречу друг другу. Ширина линзочек кварца 0,15–1,3 мм, размер зерен в них до 0,5 мм.

Для параллельно-слоистых агатов характерно беспорядочное чередование всех типов вышеописанных полос, а также часто наблюдаемые постепенные переходы между полосами. Примером является рис. 45, а, где полоса столбчато-облачного глиноподобного агрегата имеет, с одной стороны, нерезкую границу с полосой, состоящей из гребенчатого кварца, обрастающего разрозненные участки из тонкозернистого агрегата, а с другой, резкую границу с однородной глиноподобной полосой. Последняя, в свою очередь, имеет четкую, но не резкую границу с криптомикрозернистым агрегатом, который постепенно переходит в полосу, состоящую из гребенчатого кварца, обрастающего разрозненные участки тонкозернистого агрегата, аналогичную уже описанной.

При одном николе наблюдается чередование прозрачных полос с замутненными или полос разной степени замутненности. Последние особенно четко проявляются при боковом освещении, выделяясь своим молочно-белым цветом. Природа замутнения та же, что была установлена для молочно-белого халцедона, т. е. concentra-

ция тончайших размером менее 0,5 мкм пор, за счет которых происходит рассеивание света. Очень редко величина пор достигает 1–2 мкм.

Замутненность может быть однородной, а границы замутненных полос как резкими, так и расплывчатыми. Бывает замутненность более интенсивная у одного контакта и постепенно исчезающая в направлении другого. Присутствуют мутные полосы в виде разорванных на куски узких полосок с расплывчатыми очертаниями. По протяженности мутные полосы бывают прямолинейными, волнистыми и фестончатыми. Но наиболее распространена замутненность неоднородная по интенсивности, отчего создается пятнистость и выклинивание мутных участков, которые хорошо проявляются макроскопически, а также иногда образование мохоподобных скоплений, видимых под лупой.

Встречаются полосы, характер замутненности в которых выявляет их глобулярное сложение. Размер глобулей около 65 мкм. В слоях агата, интенсивно окрашенных в красный цвет, глобулярное сложение подчеркивается хлопьевидными выделениями окислов железа в виде гематита (красный внутренний рефлекс). Размер глобулей до 0,2 мм.

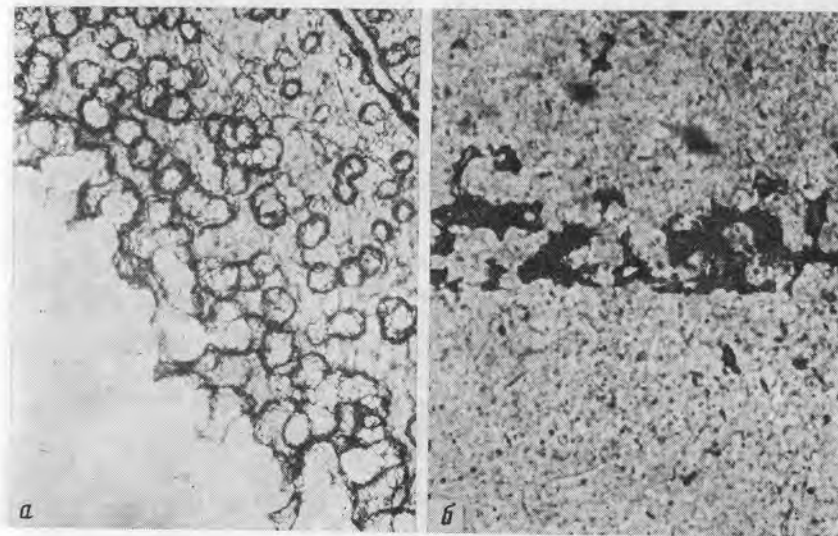
Как уже отмечалось, границы замутненных полос в общем совпадают с границами полос, видимых в скрещенных николях, и лишь при постепенной смене структурно и текстурно разных полос замутненность проникает из одной полосы в другую на незначительную глубину.

Ширина отдельных замутненных слоев не превышает 1 мм, но близкое расположение или смыкание нескольких мутных полос создает суммарно макроскопически видимые слои большей ширины.

Образцы 3356 (Ирландия) и 3388 (Исландия). Макроскопически оба образца представлены чередованием слоев непрозрачного молочно-белого опала и прозрачного бесцветного халцедона. Ширина первых до 12 мм, а вторых до 7 мм.

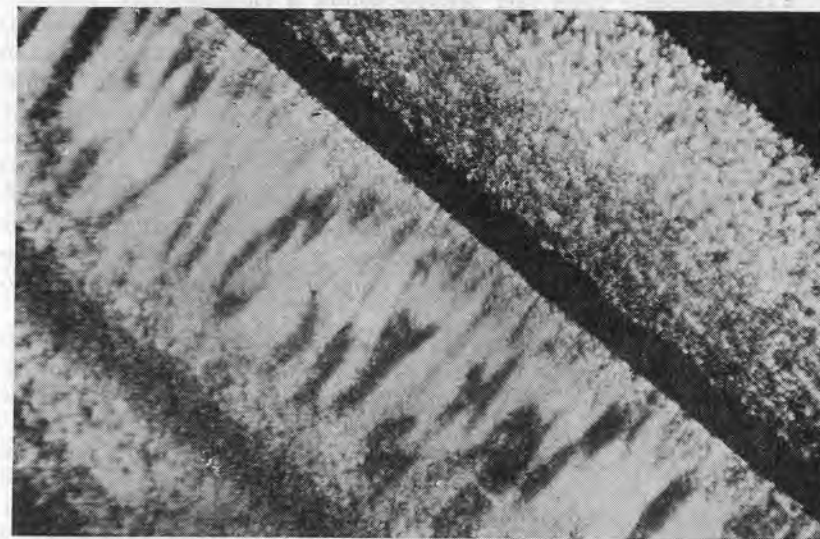
В скрещенных николях опал бывает как изотропным, так и сильно анизотропным. В последнем наблюдается беспорядочное чередование разноориентированных участков (анизотропия напряжения). Границы опаловых слоев в одних случаях резкие прямолинейные, в других прямолинейность отсутствует и образуется переходная зона, состоящая из опала и халцедона. Агрегаты последнего имеют округлые формы и размеры до 25 мкм (рис. 50, а). Иногда опал присутствует в халцедоне в виде разрозненных зерен (рис. 50, б). Оба наблюдаемых сонахождения можно объяснить и как замещение опала халцедоном и как одновременное образование их. Нам представляется более верным второе объяснение, так как тут же присутствуют опаловые ленты с резкими границами и не содержащие халцедона.

Рентгеновское исследование опала показало, что в нем содержится в основном опаловый кристобалит (сильные отражения 4,09, 2,46, слабые — 3,18, 2,85, 2,12—2,05, 1,613, 1,436 Å), с примесью Н/Т тридимита (4,31 Å) и α -кварца (слабое отражение 3,32 Å).



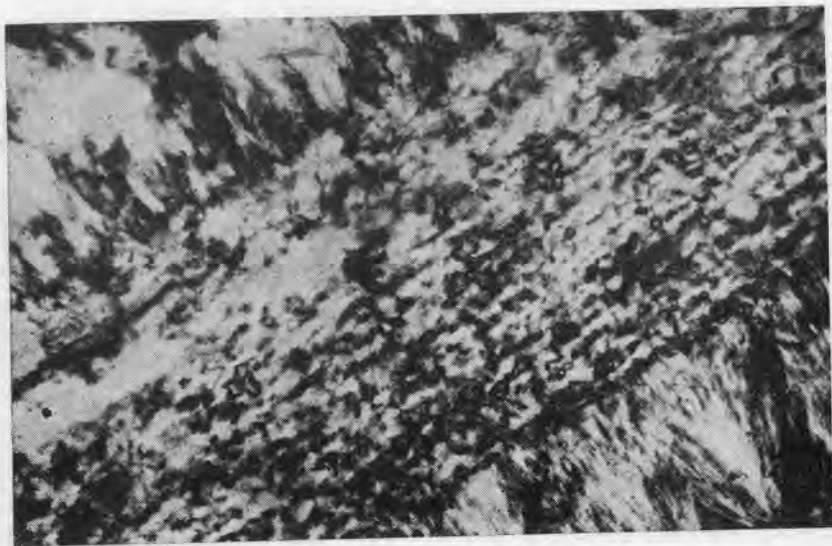
Р и с. 50. Параллельно-слоистый агат. Обр. 3388, без анализатора

а — глобулы халцедона (светлое) в опале (серое), увел. 250; б — разрозненные участки опала (черное) в халцедоне, увел. 125



Р и с. 51. Параллельно-слоистый агат

Полосы состоят из глиноподобного агрегированного халцедона (в центре) и чередующихся полосок криптомикрзернистого и микрзернистого халцедона; черные полоски — опал; полосы расположены по диагонали снимка и под углом к николям. Обр. 3388, увел. 40, николи скрещены



Р и с. 52. Параллельно-слоистый агат. Обр. 3356, увел. 250, николи скрещены

Глиноподобная полоса халцедона нарастает на полосу, состоящую из сферолитов халцедона; полосы ориентированы по диагонали снимка и под углом к николям

Халцедоновые слои под микроскопом в скрещенных николях распадаются на серию криптомикрозернистых и микрозернистых полос. Ширина полос не более 1 мм (рис. 51). Микрозернистые полосы обладают мозаичной структурой. Полосы разной зернистости обычно постепенно переходят друг в друга или имеют четкие, но не резкие границы. Присутствуют также полосы глиноподобного сложения и с параллельно столбчатыми агрегатами одинаково ориентированных тончайших чешуек халцедона. Столбчатые агрегаты либо вытянуты перпендикулярно границам полос и имеют суммарное прямое погасание и отрицательное «удлинение», либо наклонены к границам слоя и обладают облачным погасанием.

В шлифе 3356 присутствует полоса, сложенная чешуевидным халцедоном, параллельно ориентированные агрегаты которого расположены под углом друг к другу и морфологически отдаленно напоминают ласточкин хвост у гипса. Кроме того, в контакте с опалом развиты нарастающие друг на друга три узенькие полоски, сложенные халцедоном в виде пучков и частично раскрытых вееров. Ширина полосок 0,06–0,12 мм. Присутствует также узкая шириной 0,2 мм глиноподобная полоска с отрицательным суммарным удлинением (рис. 52). Все четыре полоски имеют четкие, но не резкие границы.

При одном николе замутненности в халцедоне не наблюдается и поэтому не различимы полосы, видимые в скрещенных николях, но опал имеет интенсивно бурый цвет.

Рентгеновское исследование халцедоновых слоев образцов 3356 и 3388 показало, что в них интенсивности отражений 110 меньше, чем 102, а отношение интенсивностей 102 к 111 составляет 3,0 и 3,2, что свойственно только халцедону.

Из приведенных микроскопических наблюдений следует, что агаты Талды-Курганской области и агаты Исландии и Ирландии имеют много общего в текстурно-структурном плане. В тех и других халцедон, слагающий полосы, представлен одинаковыми формами микроскопически неделимых индивидов (зерна, чешуи, волокна), образующих одинаковые или близкие по конфигурации агрегаты как в полосах с ориентированными текстурами (глиноподобные с параллельной ориентировкой тончайших чешуй, чешуевидные агрегаты), так и в полосах с беспорядочными текстурами (криptomикрозернистые и микрозернистые с аллотриоморфной и мозаичной структурой). В тех и других агатах присутствуют полосы, сложенные агрегатами халцедона в виде пучков и частично раскрытых вееров с четко выраженными стадиями зарождения и геометрического отбора. Отличия между двумя группами образцов состоят в том, что агаты из Исландии и Ирландии содержат опаловые слои, халцедон в них прозрачный и нет кварца, в агатах же с Талды-Кургана опал не обнаружен, но присутствует кварц и имеет место сильная замутненность.

В целом нам представляется, что формирование параллельно-слоистых (ленточных) агатов связано с процессами раскристаллизации коллоидного кремнезема — геля, расслоенного в полости на параллельные полосы разной консистенции и степени вязкости. Раскристаллизация полос более вязкого геля привела к образованию лент с беспорядочной текстурой и мозаичной структурой, а из менее вязкого коллоида образовались полосы с ориентированными текстурами, при этом со степенью вязкости коллоида связаны наблюдаемые сочетания кристаллизующихся агрегатов, а от характера напряжений и симметрии среды в коллоидных полосах зависит ориентированность частиц халцедона в агрегатах.

Образование кварца в агатах Талды-Курганской области протекало в конце процесса их формирования, на что указывают полосы, состоящие из тонкозернистых и глиноподобных разрозненных участков, сохраняющих единую ориентировку и окаймленные со всех сторон гребенчатым кварцем. Замутненность агатовых полос вызывается, как уже сказано, тончайшей пористостью и распределением пор в полосах часто бывает неоднородным. Поры в параллельно-слоистых агатах заполнены преимущественно газовой смесью, при этом в 10 пробах содержание H_2O (определено прямым методом) колеблется в агатах из Талды-Кургана от 0,19 до 0,6%. CO_2 присутствует не во всех пробах и наибольшее содержание его составляет 0,6%, а газ невыясненного состава (получен из величины потери при прокаливании за вычетом содержаний воды и CO_2) в некоторых пробах достигает 0,7%. В халцедоне из агатов Ирландии и Исландии H_2O составляет 0,87 и 1,02%, газо-

вая же составляющая — 0,38 и 0,41% (в молочно-белом опале H_2O — 1,71%, газ — 0,26%).

Приведенные цифры показывают близкое содержание воды и газа в обеих группах параллельно-слоистых агатов. Исследование в ультрафиолетовом микроскопе показало почти полное отсутствие люминесценции в агатах из Талды-Курганской области. Только редкие молочно-белые слои обладают очень слабым белесоватым свечением. В агате же из Ирландии (обр. 3356) халцедоновые слои лишены свечения, а слои молочного опала интенсивно светятся белесовато-голубым и желтым светом, свойственным битуминозным веществам. Кроме того, один образец параллельно-слоистого агата с неизвестного месторождения показал очень слабое свечение молочно-белых слоев и отсутствие свечения в прозрачных бесцветных слоях.

Таким образом в параллельно-слоистых агатах, так же как в концентрическизональных, битуминозные вещества участвуют в заполнении пор наряду с водой и газами, но количество битуминозных веществ в них значительно меньше, чем в концентрическизональных.

* * *

Микроскопическое исследование двух типов агатов: концентрическизональных и параллельно-слоистых (ленточных) подтвердило уже существующее представление о них как об образованиях, обладающих в основном разными микроструктурами (49, 60, 61), зависящими от физического и агрегатного состояния кристаллизующегося раствора.

Для агатов с концентрической зональностью характерно прежде всего то, что халцедон в полосах присутствует главным образом в виде односторонне развитых волокнистых агрегатов сферолитового типа, рост которых протекал по четко выраженной схеме: зарождение — геометрический отбор — параллельный рост. Последняя стадия может отсутствовать и быть наиболее проявленной. Наблюдается смена халцедона кварцем в ритмически чередующихся полосах от преобладания халцедона над кварцем в начале процесса кристаллизации до преобладания кварца над халцедоном — в конце. Отмечается обогащенность битумами.

Характерная особенность параллельно-слоистых агатов заключена в том, что плоско-параллельные полосы в них представлены в основном морфологически глиноподобным, чешуевидным и микрозернистым халцедоном, при этом полосы бывают сложены микрооднородным и микронеоднородным агрегатом. В последних имеет место смена участков разной зернистости как по простиранию полос, так и по их ширине, наблюдаются разрозненные глиноподобные участки в зернистых полосах, чередуются участки с разной ориентированностью слагающих их агрегатов.

Присутствуют также полосы, сложенные односторонне развитыми волокнистыми агрегатами халцедона, имеющими вид пучков и полураскрытых вееров сферолитового типа и растущих перпендикулярно плоскостям наслоения, но таким полосам принадлежит подчиненная роль. Иногда широко развиты полосы опала. Кварц встречается не всегда и развивается на поздней стадии формирования агата. Битуминозные вещества для халцедона мало характерны, опал же может быть обогащен ими.

Представление о параллельно-слоистых (ленточных) агатах как о продуктах кристаллизации коллоидного раствора — геля ранее высказано Б. Н. Шароновым [60] и В. И. Степановым [49]. Наблюдаемые слои опала в этом типе агатов, совместное развитие опала и халцедона, а также глиноподобное состояние халцедона подтверждают, как нам кажется, эти предположения.

Однако иное отмечается во взглядах на природу раствора, из которого возникли концентрическизональные агаты, сложенные халцедоном сферолитового типа, но с односторонним развитием волокон. Одни исследователи считают, что такие формы выделений халцедона в агатах могли возникнуть непосредственно из геля кремневой кислоты [42, 57, 54] при пульсирующем поступлении раствора [42, 57] или при одноактном заполнении камеры [54]. Другие исследователи [14, 60, 61, 49] полагают, что раствор должен быть истинным или золев и происходило пульсирующее поступление его в камеру [16, 60]. Искусственный халцедон [104], состоящий из односторонне развитых сферолитов с концентрической зональностью, получен в течение 48 часов путем превращения твердого силикатного стекла под воздействием гидротермальных слабо щелочных растворов при умеренных температуре и давлении.

Наши наблюдения показали, что характерный для концентрическизональных агатов халцедон сферолитового типа с односторонним развитием пучков волокон присутствует также и в параллельно-слоистых агатах, причем в одном случае он слагает три узкие чередующиеся полоски с четкими, но нерезкими границами, которые развиты в контакте с полосой опала. В других случаях сферолитовые полосы разобщены, но так же имеют четкие границы с соседствующими полосами. Эти наблюдения связывают оба типа агатов и позволяют нам присоединиться к точке зрения, высказанной Б. Н. Шароновым [60], который считает, что концентрическизональные и параллельно-слоистые агаты образуются из одного и того же типа растворов, но характеризующихся разными физическими свойствами, которые могут быть вызваны разными причинами. Одной из таких причин, возможно, может являться присутствие в них битуминозных веществ, придающих большую эластичность гелю кремнезема и возможно повышающих эффект смачиваемости [66].

Битуминозными веществами обогащены концентрическизональные агаты. Эластичность создающего их студня благоприятствует образованию однородного слоя, обволакивающего стен-

ки камеры с последующей раскристаллизацией его. Новая порция эластичного студня обволакивает уже сформировавшийся слой — раскристаллизовывается и т. д. Порции раствора одинакового или близкого физического состояния, но с разными соотношениями дисперсной фазы и дисперсионной среды, дают близкие по структуре слои, раскристаллизация которых протекает в одних случаях от одновременного зарождения сферолитов на нижней границе полосы, через геометрический отбор к параллельно-волокнистым и параллельно-шестоватым сросткам, протягивающимся до верхней ее границы. Так возникли полосы, сложенные агрегатом халцедона с односторонним развитием пучков, свидетельствующие о том, что кристаллизующийся раствор не был слишком вязким и что в нем диффузия вещества не была затруднена. Однако порции эластичного студня с несколько повышенной вязкостью и затрудненной диффузией образовали полосы, у которых зарождение сферолитов происходило почти одновременно по всей их ширине, но сферолиты достигли только стадии геометрического отбора, и при этом образовался агрегат коротких пучков халцедона, в расположении которых нет закономерности, кроме ориентировки пучков перпендикулярно слою. Ритмично чередующиеся полосы халцедона, состоящие из агрегата мелких пучков, но различающиеся размерами пучков и имеющие нерезкие границы при скрещенных николях, как нам представляется, могли возникнуть при кристаллизации раствора, предварительно претерпевшего расслоение (расслоение геля допускает так же Л. В. Фирсов [54]).

Ритмичной диффузией [66] электролита и увеличением его концентрации наряду с колебаниями термического градиента возможно объясняется чередование полос халцедона и кварца и наблюдаемое постепенное увеличение ширины кварцевых полос и уменьшение халцедоновых в направлении образования более поздних агрегатов слоя.

Растворы кремнезема (гели), за счет которых возникли параллельно-слоистые (ленточные) агаты, вели себя как гетерогенные системы — смеси жидкостей различной вязкости [66]. Они содержали мало битумов, а потому менее эластичны, имели меньший градиент смачиваемости и поэтому не способны создавать концентрические полосы. Поступая в камеру, гели и золи концентрировались в основном в ее придонной части, только частично обволакивая ее стенки, а затем происходило расслаивание их на полосы разной консистенции. На то, что расслоение протекало существенно во всем объеме камеры, указывают нерезкие переходы между слоями, а то, что расслоение бывает иногда неполным, подтверждается глиноподобными участками, присутствующими в полосах тонкозернистого агрегата. Разная консистенция раствора в полосах, локальное повышение его вязкости и постепенное общее падение термического градиента явились причиной того, что возникло большее, чем в концентрическизональных агатах, разнообразие форм выделений халцедона, а также появление

полос опала. Последние в противоположность халцедону обогащены битумами, но так как количественно опал подчинен халцедону, то он не мог образовать концентрических слоев, а участвовал в создании плоско-параллельных слоев.

ИРИЗИРУЮЩИЙ АГАТ И ХАЛЦЕДОН

Интересными и своеобразными разновидностями агатов являются иризирующие агаты и халцедоны.

Иризирующий (радужный) агат и халцедон встречаются редко⁴. Иризирующий агат обнаружен только в концентрически-зональном типе, обладающем в разрезе тонкополосчатой текстурой. В иризирующем халцедоне тонкая полосчатость макроскопически не проявляется или выражена на разрезах очень неявно⁵. Такой халцедон можно считать нечетко выраженным скрытым агатом. Иризация в агате и халцедоне обнаруживается при прохождении или отражении белого света, но цветовые эффекты, как сообщает Ф. Т. Джонс [88], различимы только в пластинках хорошо отполированных с обеих сторон, при этом наиболее ясные цвета проявляются у пластинок толщиной от 1 мм и менее, вырезанных перпендикулярно микрослоистости. На сечениях, параллельных полосчатости, иризация отсутствует.

С. В. Раман и А. Джаяраман [99] отмечают, что максимальное пропускание света пластинками иризирующего агата наблюдается тогда, когда лучи параллельны плоскостям полосчатости, но как только параллельность нарушается, интенсивность света ослабевает и он приобретает глубоко красный цвет. Эти исследователи считают, что цветовая игра в агате вызывается периодической структурой, заключающейся в параллельном расположении тонких полосок, действующих как дифракционная решетка, разлагая белый свет на его составные части. Они также отмечают, что чередующиеся полоски прозрачны, обладают разными показателями преломления и число их иногда достигает 1000 на 1 мм, т. е. толщина таких полосок опускается до 1 мкм.

Наши наблюдения проведены на обычных прозрачных шлифах, вырезанных перпендикулярно слоистости. Толщина шлифов, как известно, колеблется в пределах 0,02—0,03 мм. Иризирующие участки полосок в шлифах распознаются в одних случаях невооруженным глазом или с помощью ручной лупы при сильном солнечном освещении, в других — только при просмотре шлифов под бинокулярной лупой и под микроскопом. Под микро-

⁴ В русской литературе В. Севергин [46] в 1805 г. впервые описал агат с Цейлона: «радужный, цветы радуги на себе изъясняющий, он обыкновенно бывает полосат с весьма тонкими полосками, и полупрозрачен, подобно чистому халцедону».

⁵ Как и в приведенном выше описании агатов, применяемое нами понятие «слой» относится к макроструктурному сложению агата, а выражения «полосы» и «полосочки» мы применяем в микроструктурном понимании, как проекцию микрослоистости на разрезы, секущие последнюю.

скопом, при объективе 3—3,5, одном никеле и почти полностью закрытой диафрагме, в некоторых шлифах иризирующие участки, помещенные в темную часть поля зрения вблизи границы с освещенным центром, светятся серебристым цветом, а неиризирующие представляют однородное темное поле. Исключение составляет иризация, вызываемая очень тонкой полосчатостью, различимой только при большом увеличении, в ней серебристого свечения не наблюдается.

Всего нами исследованы микроскопически шлифы 12 образцов⁶. Шесть образцов с месторождения Кафигшем (Туркменская ССР) представлены серым просвечивающим халцедоном и молочно-белым слабо просвечивающим в тонких сколах агатом (обр. 79750—79755); один образец с Кавказа — просвечивающий халцедон, содержащий узкий около 1 мм ширины молочно-белый непросвечивающий слой, разделяющий светло-серую и молочную зоны (обр. 79756); два образца агата с месторождения Чапчы (Северный Тиман) — тонкослоистые концентрически-зональные светло-серого и молочно-белого цвета, просвечивающие (обр. 79707, 79708); один образец агата из Германии, сложенный серыми и желтоватыми непрозрачными слоями халцедона и редкими прозрачными слоями кварца (обр. ПДК 967); два образца неизвестных месторождений, при этом один из них буро-красный, непросвечивающий агат (обр. 79757), другой — светло-серый просвечивающий халцедон (обр. 3757).

Исследование в световом микроскопе подтвердило существующие наблюдения о том, что иризирующие участки в агате и халцедоне сложены ритмически чередующимися очень тонкими микрослоями, обладающими разными показателями преломления.

В шлифах, вырезанных перпендикулярно микрослоистости, нами выделены два типа такого переслаивания. В одном — тонкие микрополоски халцедона чередуются с тонкими же полосками, обладающими более высоким, чем у него, показателем преломления, в другом — с более низким.

Представители первого типа с наиболее ярко выраженной иризацией встречены в жеодах халцедона с месторождения Кафигшем (шл. 1287, 1289—1292). Халцедон при заполнении полостей, нарастал на зернах кварца, образуя сростки концентрически-зональных почек с радиально-лучистой структурой. Концентрические полосы халцедона обладают в пределах шлифа постоянной шириной и при этом некоторые иризируют либо полностью, либо отдельными участками. Наиболее ярко выраженными примерами, находящимися в нашем распоряжении для характеристики данного типа, являются шлифы 1287 и 1292, в которых цветовые эффекты различимы невооруженным глазом. Под микроскопом оказалось, что более широкие иризирующие участки в указанных шлифах состоят из нескольких самостоятельных узких полосок разной ширины (от 0,0035 до 0,3 мм), разделенных более узкими полосками

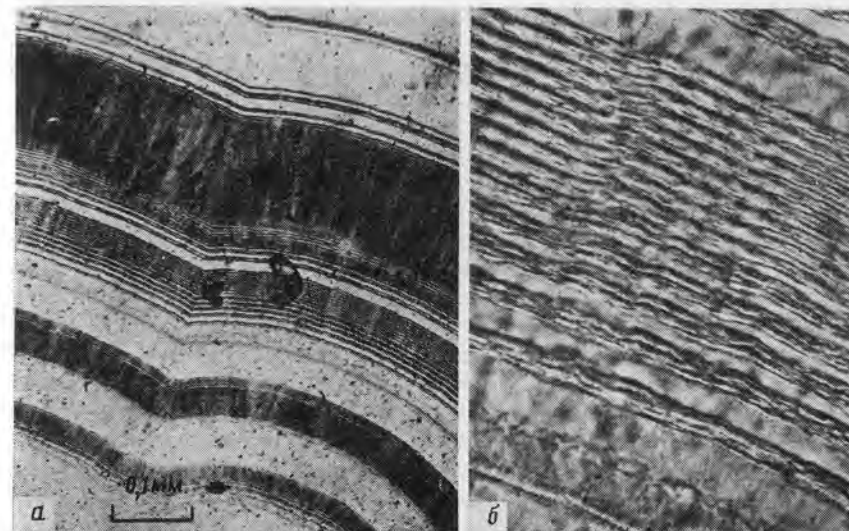


Рис. 53. Халцедон. Обр. 79752, шл. 1289, Кафигшем, ТуркмССР, без анализатора

а — псевдохроичные иризирующие полосы (черное), состоящие из тонких полосок как почти одинаковой ширины (второй черный слой снизу), так и разной (третий слой снизу), увел. 100; б — характер тонких полосок и ритмично повторяющаяся изогнутость их, увел. 500

неиризирующего однородного халцедона; суммарная ширина радужных участков 0,6—0,8 мм. По протяженности иризирующие полосы прерываются в нескольких местах, переходя в участки неиризирующего халцедона.

Иризирующие полосы описываемого типа при одном никеле обычно прозрачные и бесцветные, но встречаются иногда и с резко выраженным псевдохроизмом (шл. 1289 и 1292), который, как известно [50], служит указанием на тонкопластинчатую структуру (рис. 53, а). В полосах, обладающих псевдохроизмом, отмечается в проходящем свете также несколько необычная фактура материала, которую можно отождествить с маслянистым или шелковистым блеском. Тонкополосчатая структура иризирующих полос выражена очень четко и заключается, как уже сказано, в чередовании полосок с разными показателями преломления, что отражено на рис. 53, б. Полоски, выдержанные по протяженности, обладают пологой волнистостью и непостоянной шириной. Ширина тонких полосок в иризирующих участках колеблется от 0,8 до 8,5 мкм. При этом она может быть близкой у всех полосок, но может быть также разной, например, бывают более широкие полоски с меньшим показателем преломления и соответственно более узкими — с большим, или ширина тех и других полосок колеблется по мере формирования иризирующей полосы, что видно на рис. 53, а. Как уже отмечено в литературе [88], иризирующие полосы в халцедоновых почках пространственно тяготеют к кварцу. В одних случаях они

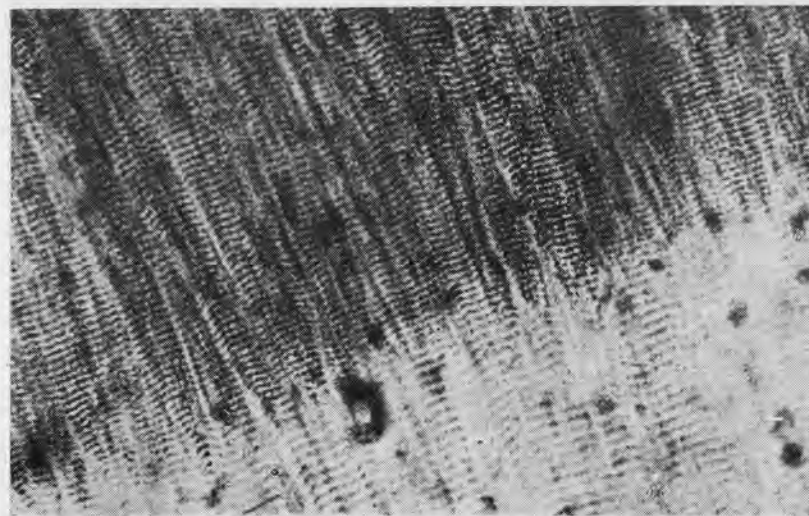
⁶ Номера шлифов в шлифотеке Минералогического музея: 1284 и 1287—1299.

расположены вблизи кварцевых ядер, на которых формируются и нарастают почки (шл. 1289 и 1292), в других — к кварцу, нарастающему на халцедон (шл. 1296). В последнем примере наблюдается непосредственная смена призмующей полосы кварцевым агрегатом, в котором присутствуют тонкие резко изогнутые полоски вероятно халцедона, отлагавшегося по зонам роста кварца, обладающие более низким показателем преломления, чем у кварца.

В скрещенных николях халцедоновые волокна в зонах призмации в одних случаях геликоидально закручены, при этом закрученность сохраняется, не меняя шага винта, также и в участках, лишенных призмации, которыми они сменяются по длине (шл. 1289 и 1292), в других закрученность волокон халцедона в радужных зонах отсутствует (шл. 1296), из чего можно заключить, что призмация и геликоидальная закрученность не связаны друг с другом.

Второй тип призмации характеризуется тем, что в нем прозрачные, лишенные включений тонкие халцедоновые полоски чередуются с полосками также прозрачного халцедона, но обогащенного мельчайшими порами, заполненными газовой-водной смесью с возможным присутствием битуминозных веществ. Последние в обр. 79 756 составляют 0,005%. Поры, размер которых в основном меньше 0,5 мкм, придают содержащим их полоскам буроватый оттенок и уменьшают суммарный показатель преломления, что отличает их от соседних полосок халцедона, лишенных включений (шл. 1285, 1293, 1297—1299). Этот тип призмации труднее различим, чем первый и распознается в шлифах невооруженным глазом только при сильном солнечном освещении.

Строение иризирующих полос второго типа бывает как однородным, состоящим из чередующихся тончайших полосок почти одинаковой ширины, так и неоднородным, когда тонкие полоски имеют разную ширину. Примером однородного сложения является шлиф 1293 (рис. 54), у которого ширина иризирующего слоя равна 3 мм, а составляющих ее тончайших полосок колеблется в пределах 0,8 мкм в молочном халцедоне и 1,1 мкм — в прозрачном. Сравнительно однородное сложение отмечается также в шлифе 1299, где присутствуют 12 самостоятельных параллельных узких иризирующих полос, шириной 0,015—0,02 мм, разделенных более широкими (около 0,3 мм) неиризирующими полосами халцедона. Иризирующие же полосы сложены тончайшими чередующимися полосками халцедона шириной около 0,5 мкм. Неоднородная ширина тонких полосок отмечается в шлифах 1284, 1297 и 1298. В первом разрозненные иризирующие полосы с постепенно увеличивающейся шириной от 0,03 до 0,085 мм, состоят из тонких полосок, среди которых обогащенные порами имеют в основном ширину 0,5 мкм, реже 1—2 и даже 4,6 мкм в одной и той же полосе; полоски же, лишенные пор, имеют ширину около 2 мкм и реже менее. В шлифе 1297 иризирующий слой имеет ширину около 4 мм, у основания он сложен тонкими полосками халцедона одинаковой ширины, равной 1 мкм, которые затем переходят в серию разобценных узких полосок шириной 2—5 мкм и редко 16 мкм, отстоящих друг от



Р и с. 54. Халцедон. Обр. 79756, шл. 1293, Кавказ, увел. 630, без анализатора

Однородное чередование тонких полосок халцедона, обогащенного включениями пор (темные) и не содержащего их (светлые); чередование полосок наблюдается в прозрачном халцедоне (снизу — светлое поле) и молочном (вверху — темное поле); большие черные пятна — сор в шлифе

друга на расстоянии 14—22 мкм и даже более. В свою очередь, перечисленные узкие иризирующие полоски состоят из чередующихся еще более тонких полосок халцедона шириной не более 0,5 мкм, при этом в полосках, обогащенных порами, последние не превышают 0,5 мкм в диаметре. В описываемом шлифе под микроскопом при сильном увеличении и ярком освещении различима цветовая игра в виде блеклого спектра.

В агатах с месторождения Чаичье, содержащих кварциновые полосы (шл. 1284 и 1299), в последних также наблюдается тончайшее ритмичное чередование зигзагообразно изгибающихся полосок с разными показателями преломления, но иризация была отмечена только однажды в узкой полоске, сложенной чередующимися тонкими полосочками, обогащенными порами и лишенными их; ширина тех и других около 0,7 мкм; в шлифе при большом увеличении и сильном освещении слабо различимы красноватые и зеленоватые цвета (шл. 1284). Обычно иризация в кварциновых полосках отсутствует и даже в случае, когда полоска шириной 62 мкм с одного конца оказалась сложенной халцедоном, а с другого кварцином (шл. 1284), цветовая игра отмечена только в халцедоновой части и отсутствует в кварциновой. Такое явление возможно объясняется тем, что тончайшие полосочки в кварциновой части полосы обогащены порами, размеры которых меньше длины волны видимого света, а когда величина их достигает 0,5 мкм, т. е. соизмерима с длиной волны видимого света, что наблюдается в халце-

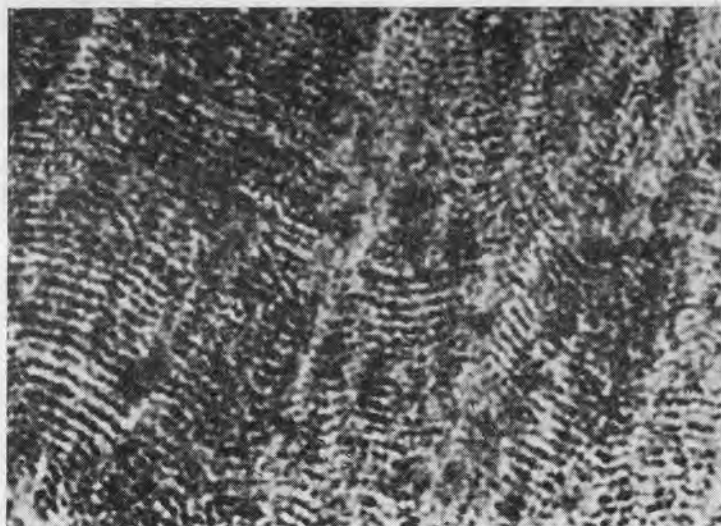


Рис. 55. Агат. Обр. 79708, шл. 1284, месторождение Чанчье, Северный Тиман., увел. 960, без анализатора

Узкий иризирующий халцедоновый слой; цепочки пор (черное) чередуются с полосками, не содержащими их

доновой части, то иризация становится различной. Строеение иризирующего халцедонового конца полосы представлено на рис. 55.

Аналогичная картина чередования зигзагообразных тонких полосочек с разными показателями преломления встречена в шестоватом кварце, нарастающем на агат в шл. 1299 (рис. 56). В нем среди полосочек с более низким показателем преломления преобладают однородные и реже встречаются содержащие округлые норы размером не более 0,5 мкм, иногда цепочкой вытянутые вдоль полосочек. Определить состав полосочек с низким показателем преломления не представляется возможным, но вероятнее всего они принадлежат группе халцедона. По-видимому, кварц описываемой структуры образовался в процессе зонарного роста, сопровождавшегося нарастанием на гранях ромбоэдра тонких зоннок группы халцедона, иногда содержащего поры. Ритмичное чередование полосочек кварца с полосочками, сложенными минералами группы халцедона, вызывает иризацию, различимую под биноклярной лупой.

Несколько иной тип иризации обнаружен в молочно-белом агате с месторождения Кафигшем, Таджикской ССР, обогащенном мельчайшими порами (обр. 79751 шл. 1288). Разрозненные иризирующие участки полос, наибольшая величина которых 0,8 мм в длину и 0,09 мм в ширину, сложены из тончайших полосок трех видов: прозрачные, обладающие наибольшим показателем преломления и имеющие ширину около 2 мкм, прозрачные халцедоновые

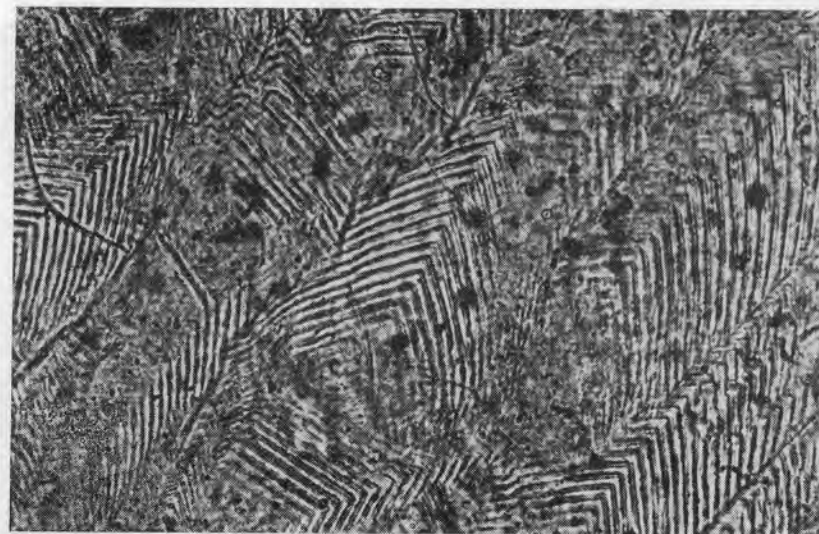


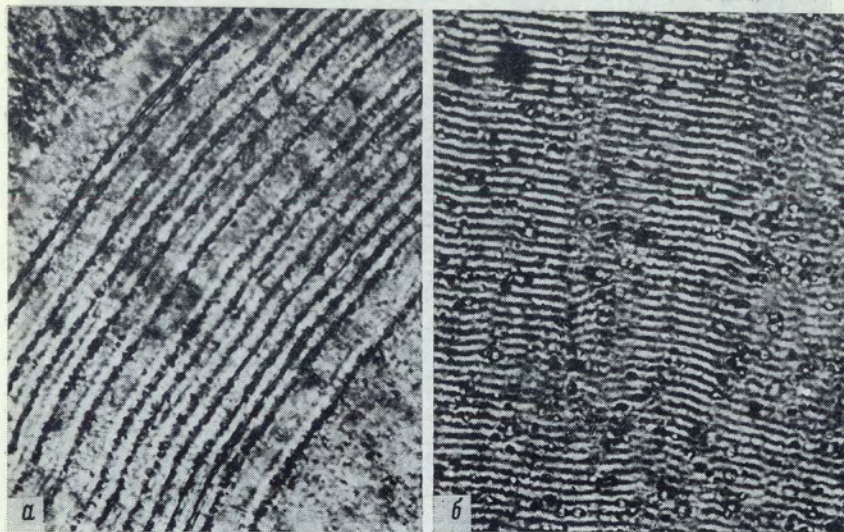
Рис. 56. Агат. Обр. 79707, шл. 1299, месторождение Чанчье, Северный Тиман., увел. 1200, без анализатора

Тонкая зигзагообразная полосчатость в шестоватом кварце

шириной до 8 мкм с показателем преломления меньшим, чем у первых и полоски, обогащенные мелкими порами шириной в среднем около 2 мкм с наименьшим показателем преломления. Все три составные части иризирующих полос отражены на рис. 57, а, где видно, что поры образуют цепочки вдоль верхней границы халцедоновых полосок и нижней — прозрачных полосок с наибольшим показателем преломления, тогда как на верхнюю границу последних халцедон нарастает непосредственно и поры отсутствуют. При переходе по протяженности иризирующих участков полос в неиризирующие, в последних иногда различимы слабо проявленные параллельные цепочки пор.

Наконец, необходимо охарактеризовать микроструктуру красно-коричневого непрозрачного агата (обр. 79757, шл. 1294 и 1295), обогащенного округлыми образованиями гематита красного цвета размером от 7 мкм и менее и аналогичными по форме и размерам бесцветными включениями анизотропного ближе не определенного минерала. Наибольшая ширина иризирующих слоев в агате около 2,4 мм. Ритмичность чередующихся тончайших полосок с разными показателями преломления очень четкая и постоянная (рис. 57, б). Ширина полосочек с меньшим показателем преломления — 1 мкм, с большим — 2 мкм. Особенность этого образца состоит в том, что в нем, несмотря на обилие включений, иризация при солнечном освещении различима невооруженным глазом.

Из наших наблюдений следует, что во всех изученных шлифах иризация халцедона и агатов связана с их структурно-текстурными



Р и с. 57. Иризирующие полосы в агатах

а — обр. 79751, шл. 1288, Кафигшем, ТуркмССР; чередование трех типов тонких полосок: серые — халцедон, черные — халцедон, обогащенный порами, светло-серые — полоски с показателем преломления большим, чем у халцедона (кварц?), увел. 500, без анализатора; *б* — обр. 79757, шл. 1294, 1295, агат красновато-коричневый, месторождение неизвестно; однородная тонкая полосчатость обогащена пылевидными включениями гематита и прозрачного минерала, увел. 450, без анализатора

особенностями, состоящими в чередовании тончайших полосок с разными показателями преломления. Эти наблюдения полностью совпадают с данными Ф. Т. Джонса [88]. Однако они дополняют их новыми сведениями, заключающимися в том, что существует два типа полосчатости, вызывающей иризацию. В одном типе чередуются полоски халцедона с полосками иного минералогического состава, обладающими более высокими показателями преломления, но с такой же как у халцедона оптической ориентировкой (оси N_g лежат в плоскости полосчатости). Следовательно, этот тип полосчатости связан с чередованием двух кристаллических веществ — одно представлено халцедоном, а о другом мы можем высказать только предположение о том, что оно принадлежит кварцу. Предположение это основано на следующих наблюдениях: 1) тонкая ритмичность микроскопически различных халцедоновых и кварцевых полос существует в концентрически-зональных агатах; 2) тончайшая кристаллизация кварца на плоскостях расслаивания агата с месторождения Чаичье установлена электронным микроскопом; размер кристалликов от 0,25 до 2,3 мкм, ориентировка осей с у них параллельная плоскости расслаивания; 3) в шлифе 1288 вблизи иризирующего участка присутствует полоска шириной 15 мкм с показателем преломления выше, чем у примыкающего халцедона; у основания полоски ориентировка слагающих



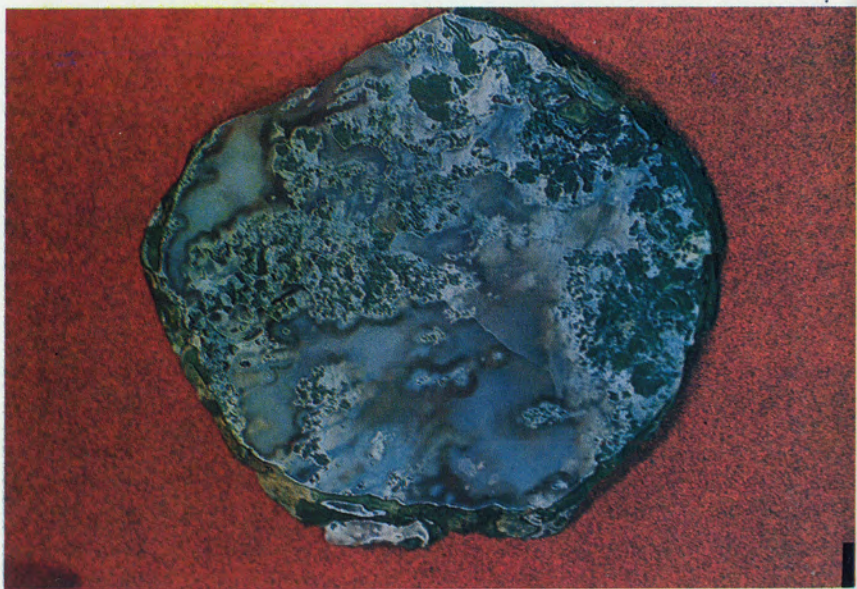
Сардер в породе. Обр. 70114, КазССР, Кызыл-Туган



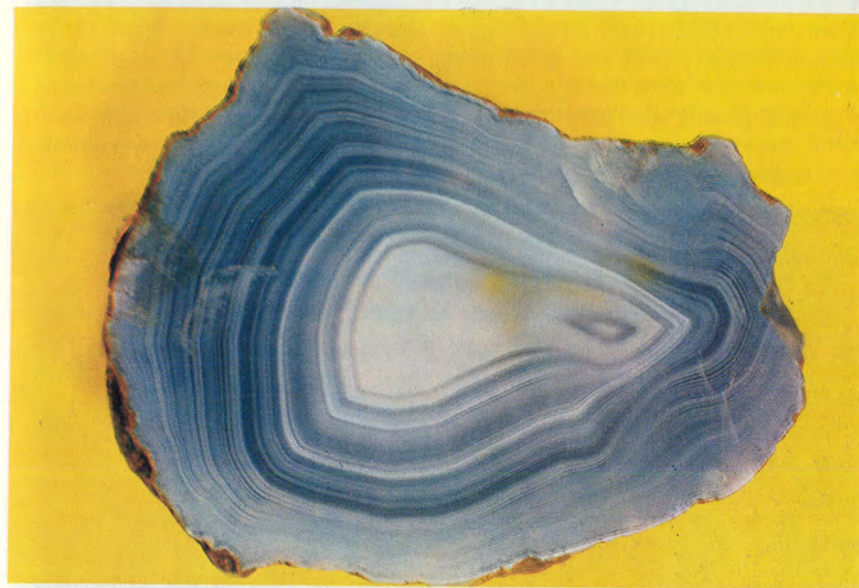
Сардер обработанный. Геммы, обр. 4663 ПДК, месторождение неизвестно; пластинка — Бурятская АССР, р. Тулдун



Моховик красный. Обр. 6465 ПДК, Мексика, Техас



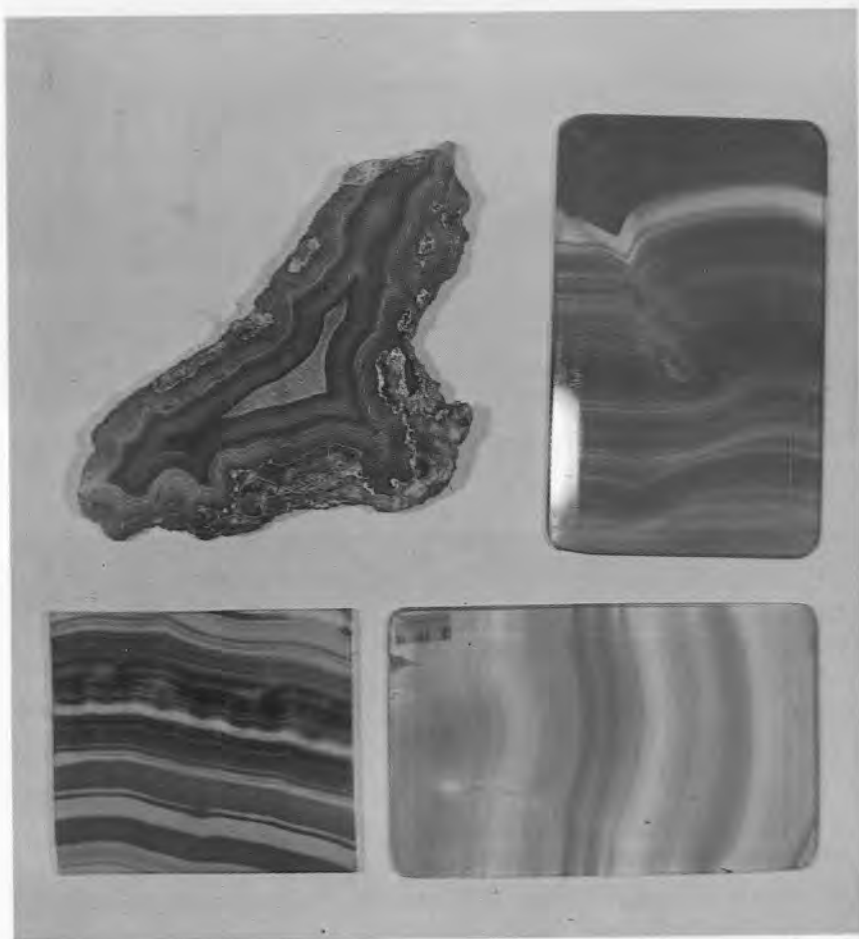
Моховик зеленый. Обр. 74037, Арм. ССР, Иджеван



Агат концентрически-зональный. Обр. 714 ПДК, РСФСР, Северный Тиман



Сердоликовый агат. Обр. 4204, месторождение неизвестно



Корнеол-агаты: верхний ряд слева — обр. 6455 ПДК, Мексика; справа — обр. 4976 ПДК, месторождение неизвестно, нижний ряд слева — обр. 1521 ПДК, месторождение неизвестно, справа — обр. 4975 ПДК, месторождение неизвестно

ее зерен такая же, как у халцедона, т. е. они имеют отрицательное удлинение, а у верхней границы зерна приобретают положительное удлинение; такое поведение зерен может быть объяснено нарастанием кристаллов кварца на волокнах халцедона как на затравках и соответственно наследованием его ориентировки, а при дальнейшем росте происходит поворот кристаллов кварца осью с перпендикулярно субстрату [15], что отмечалось у кварцевых полосок в агатах; 4) в шлифе 1296 в одном из призирующих участков присутствует полоска шириной 5 мкм с большим показателем преломления, чем у халцедона, верхняя граница которой имеет очертания, соответствующие граням кристаллов кварца, что отмечалось в агатах с микроскопически различимыми кварцевыми полосами.

Итак, призация данного типа вызывается чередованием полосок халцедона и кварца. Ширина полосок кварца 1,7—3,5 мкм. Ширина переслаивающихся с ними полосок халцедона в одних случаях такая же, как ширина кварцевых полосок, в других более узкая, с трудом различимая под микроскопом и в третьих — достигает 8—48 мкм, а по данным Ф. Т. Джонса [88] может быть 62 и даже 250 мкм. Максимальное количество таких полосок, наблюдавшихся нами, составляет около 45 в 0,1 мм, но присутствуют также полоски, состоящие всего из 2—3 тонких полосочек и даже бывают представлены всего только одной полосочкой шириной до 4 мкм, опоясывающей волокна халцедона. В другом типе призация халцедона и агатов вызывается ритмичным обогащением халцедона в процессе кристаллизации очень мелкими порами, заполненными газовой-водной смесью с соответственным образованием тончайших полосок халцедона, лишенного микроскопически различимых пор, и халцедона, обогащенного порами. Последние обладают суммарно более низкими, чем у первых показателями преломления. Ширина полосок халцедона, обогащенных порами, колеблется от 0,5 до 1—2 и редко 4,6 мкм, а полосок, лишенных пор, 0,5—2 мкм. Ширина призирующих полос варьирует от 15 мкм до 3 мм. Наибольшее количество полосок в 0,1 мм составляет около 125.

Описанные два типа призации являются крайними, и поскольку они образуются независимо друг от друга, то всегда возможно наложение их и формирование более сложного типа подобно наблюдаемому в обр. 79751, в котором призирующие участки состоят из тонких полосок кварца, халцедона и пор.

Таким образом, как показали наши исследования, цветовая игра в халцедоне и агатах явление более распространенное, чем предполагалось до сих пор и обнаружить ее можно не только микроскопически в пришлифованных тонких пластинках, но и при применении соответствующих приемов исследования в шлифах под микроскопом.

Во всех случаях и типах призации цветовая игра в агатах и халцедоне, как уже установлено, связана с интерференцией света, которая вызывается присутствующими в них слоями и полосами,

состоящими из ритмично чередующихся тонких полосочек вещества с разными показателями преломления, действующими как дифракционная решетка. Цветовая гамма возникает при прохождении света через такие участки и при отражении его от них тогда, когда пластинки или шлифы вырезаны по плоскостям, перпендикулярным (или близким) к микрослоистости халцедонов и агатов с указанными особенностями их структуры.

ВЫВОДЫ

Обобщая данные, полученные нашими исследованиями, а также широко известные из литературы, агаты по микроскопической структуре и текстуре, минералогическому составу их основы, химическим и минеральным примесям, ряду оптических и физических свойств, по существу не обнаруживают отличий от разновидностей халцедона, и с его разновидностями, описанными выше. Основа агатов, их слоев и полосок сложена в основном халцедоном, микро- и скрыто-кристаллическим α -кварцем, кварцином, наряду с которыми могут присутствовать в качестве редких микропримесей опал, α -кристобалит и α -тридимит. Характер наблюдавшейся микропористости может быть в отдельных слоях — полосках различен. Поры могут отсутствовать, различаться по величине (от субмикроскопических до микроскопически мелких), быть сообщающимися или замкнутыми, заполненными только газом, только водой или газом и водой с примесью битуминозных веществ. Наблюдается чередование пористых и лишенных пор микрослоев.

Цветовой эффект, вызываемый порами, обуславливает однотонную окраску белых, молочно-белых, серо-дымчатых, голубоватых, светлых буровато-желтоватых тонов отдельных полосок, характерную для халцедон-агатов, а также окраску отдельных облачных и неправильных пятен. Причина такой окраски связана с явлениями частичного поглощения и рассеяния проходящего и отраженного света. Особые цветовые эффекты, наблюдавшиеся в так называемых «иризирующих агатах», связаны с ритмическим чередованием халцедоновых субмикрослоев (микроны, доли микронов), лишенных пор, с субмикропористыми слоями, отличающимися суммарно показателями преломления или чередованием субмикрослоев лишенного пор халцедона и α -кварца, что при прохождении и отражении света вызывает явление интерференции.

Следует упомянуть, что большинство цветных агатов, встречающихся в товарных декоративных и ювелирных изделиях, обладающих чередующимися ярко окрашенными слоями красных, буро-красных, желтых, зеленых, синих и других тонов и однотонными слоями, присутствующими халцедон-агатам, получают искусственно избирательным пропитыванием органическими веществами (сахаром и др.) или солями железа, хрома, никеля, кобальта и др., с последующим осторожным нагреванием или обработкой различными реагентами. При этом пропитываются и окрашиваются

Таблица 14

Номенклатура, текстурно-минералогическая и декоративная характеристика главных разновидностей агатов

Типы	Название разновидности; цвет слоев-полосок	Основной минералогический состав и микропримеси слоев-полосок	Минералы — примеси или физическая неоднородность (пористость) создающие цвет слоев-полосок	Морфолого-текстурные особенности
Однотонные халцедон-агаты	Халцедон-агат Однотонные светло-голубоватые, буроватые, молочно-белые	Халцедон, α -кварц, кварцин, гидраты глинозема, α -кристобалит α -тридимит	Различной интенсивности пористость с заполнением газово-водной фазой	Полупрозрачные или просветляющие; концентрически-слоистые, параллельно-полосчатые, ленточные, нередко однотонные, облачные, глобулярные, червеобразные пятна
	Халцедон-агат (фарфоровидные), Белые молочно-белые, светлосерые	Халцедон; α -кварц, опал	Различной интенсивности пористость в слоях, как у халцедона (см. выше)	Непрозрачные или просветляющие; слоисто-полосчатые, концентрически-слоистые. Редко однотонные, облачные, неправильные пятна
Однотонные халцедон-агаты	Иризирующий агат Однотонные; слои тонкие перемежающиеся; цвета халцедон-агатов или светлого сардел-агата	Халцедон; α -кварц	Яркая радужная окраска интерференционной природы. Вызвана периодическим чередованием сверхтонких полос халцедона и α -кварца или пористого и лишенного пор халцедона, с отличающимися показателями преломления	Прозрачные или полупрозрачные; текстурно-аналогичны халцедон-агату (или сарделнику). Пятнистость и другие неоднородности отсутствуют
	Сердоликовый агат (жареный-агат) Однотонные молочно-белые, светло-серые, голубоватые, светлосерые, желтые, перемежающиеся с ярко-красными, красно-розовыми, желто-красными	Халцедон; α -кварц, кварцин, гидраты глинозема, α -кристобалит α -тридимит	Гематит (гидрогематит), феррит (гидроферрит), ферригидрит (?)	Полупрозрачные или просветляющие. Слоисто-полосчатые, концентрически-слоистые, параллельно-ленточные

Типы	Название разновидностей; цвет слоев-полосок	Основной минерало- гический состав и микропримеси слоев-полосок	Минералы — примеси или физическая неоднородность (пористость) создающие цвет слоев-полосок	Морфолого-текстурные особенности
Цветные агаты	<i>Сардер-агат (сардоникс)</i> Однотонные светлые буро-желто-красные слои перемежаются с темными оранжево-бурыми, буро-желтыми	То же	То же	То же
	<i>Собственно «оникс»</i> («Арабский оникс») Слой молочно-белого, голубовато-серого цвета перемежаются буро-черными	Халцедон, опал; α -кварц, α -кристобалит α -тридимит	Отдельные слои пористые, углистое вещество, битумы, окислы марганца (?)	Полупрозрачные, просвечивающие, непрозрачные; слоисто-полосчатые, ленточные, концентрическизональные; иногда темные облачные или неправильные пятна
	<i>Сапфирин-агат</i> Слой молочно-белые или голубовато-синие чередуются со слоями синеголубыми	Халцедон, α -кварц, кварцин	Криптокристаллические разновидности циркона. Пористые отдельные слои	Полупрозрачные, просвечивающие; слоисто-полосчатые, ленточные, концентрическизональные
	<i>Обломочные (брекчиевидные агаты)</i> Неправильные обломки халцедон-агата, цветных разновидностей агата, сцементированные халцедоном, микрозернистым α -кварцем, реже аметистом. Цвета слоев очень разнообразны	Аналогичны халцедону и разновидностям агатов, составляющих брекчию	Непрозрачные или частично полупрозрачные. Брекчиевидная. Текстура обломков аналогична халцедонам, разновидностям агатов, микрозернистая	

Примечание. 1) — «Онискс» — синоним названия «агат». Применяется как к концентрическизональным, «глазчатым», «очковым» агатам, так и к параллельно-слоистым и ленточным. 2) — Микроструктуры слоев, полосок, пятен и т. д. агатов — те же, что у халцедонов (см. табл. 13).

только слои внешней зоны агатовых изделий с наиболее крупной и открытой сообщающейся пористостью, а остальные неокрашиваются и поэтому сохраняют естественный цвет халцедон-агатов.

В цветных агатах причины окраски цветных полосок в различные тона красного, бурого светлого сине-голубого, фиолетового и черно-бурого цвета те же, что у поделочных цветных халцедонов (см. табл. 13), и вызываются различными микропримесями иных окрашенных минералов. Окраска буро-черных полосок в собственно «ониксах» (так называемый арабский оникс) связана с микропримесями углистого вещества, битумов и возможно гидратов и окислов марганца.

Таким образом, агаты являются текстурными разновидностями халцедона, характеризующимися слоисто-полосчатым декоративным рисунком различной конфигурации (слоисто-полосчатым, ленточным, концентрическизональным и др.), с чередующимися слоями разных цветов и оттенков. Они могут быть однотонными или резко отличаться по цвету.

Разнообразие цвета, рисунка, конфигураций отдельных слоев и пятен в агатах вызвало исторически, как и у халцедонов, появление в литературе и декоративно-ювелирной практике широко применяющихся различных названий, базирующихся в общем на макротекстурной и декоративной основе. Нам представляется в связи с этим необходимым в заключение нашего исследования и с учетом критического анализа литературных данных привести таблицу (см. табл. 14), обобщающую характеристики основных признаков, определяющих номенклатуру наиболее распространенных разновидностей декоративных агатовых материалов.

Цветные фотографии типичных представителей тонкозернистого кремнезема представлены на вклейках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вышеизложенные данные еще раз свидетельствуют о том, что комплексное применение современных методов исследования в минералогии, при ведущей роли световой микроскопии, позволяют глубже изучить структурно-текстурные особенности тонко- и скрытокристаллических природных образований. В частности, использование результатов, полученных разными методами (электронная микроскопия, рентген, ИКС, термический анализ и др.) при исследовании широко распространенного в природе тонко- и скрыто-кристаллического кремнезема дало возможность установить следующие его особенности.

1. Тонко- и скрытокристаллический α -кварц может быть представлен как собственно α -кварцем, так и халцедоном. Последний обладает различной степенью разупорядоченной α -кварцевой структурой с нарушенной трехмерной связью. Халцедон составляет некоторую область кристалличности α -кварца, включающую как представителей с внутренним строением почти полностью приближающимся к обычному α -кварцу (при высокой кристалличности), так и представителей с пониженной кристалличностью, проявляющейся в неупорядоченности α -кварцевой структуры, большей рыхлости, включении компонента тридимита и т. д. С понижением кристалличности увеличивается содержание Si—OH связей, увеличивается содержание воды, понижается удельный вес, понижается показатель преломления.

2. Изученные тонко- и скрытокристаллические разновидности кремнезема (хризопраз, сапфирин, карнеол-сердолик, кахолонг, плазма, гелиотроп, моховик, кремнь) являются в той или иной степени полиминеральными образованиями, где главными составляющими их минералами на 90% являются халцедон с варьирующими количественно примесями кварца, α -кварца, кристобалита, тридимита, либо основа состоит существенно из структурной разновидности α -кристобалита—опала с примесями халцедона, α -кварца, тридимита. Минералами-примесями, от которых зависит облик камня, являются: гематит (гидрогематит), гётит (гидрогётит), окислы марганца, селадонит, циркон и его разновидности, бунзенит, углеродистое вещество. Количество минералов примеси варьирует от десятых и сотых долей процента (сапфирин, карнеол) до 20–30% (плазма, гелиотроп).

Собственные названия разновидностей скрыто- и тонкозернистого кремнезема определяются общим цветом окраски камня, текстурой и морфологической формой включений и, отчасти, их минералогической природой (например: гелиотроп). В структурно-текстурном отношении, определяющем рисунок исследованных поделочных и полудрагоценных камней, ведущую роль играет характер распределения примесей и морфология их агрегатов (сер-

долики-карнеолы, гелиотропы, моховики, рисунчатые кремни). Важное значение имеют количество и характер распределения микропор, что особенно хорошо проявляется в кремнях и кахолонге.

3. Агаты являются текстурными разновидностями халцедона. Исследованные нами концентрическизональные и параллельно-слоистые (ленточные) агаты обладают в основном разными микроструктурами, зависящими от физического и агрегатного состояния кристаллизующегося раствора. Концентрическизональные агаты бывают сложены только халцедоном, а также халцедоном совместно с α -кварцем и кварцином. Наблюдаемая под микроскопом полосчатость в них имеет двойную природу: при скрещенных николях она являет собой чередование полос и тонких полосочек либо разного минералогического состава, либо одного и того же состава (халцедон), но разного размера и габитуса зерен, волокон, агрегатов (структурная полосчатость), тогда как при одном николе (текстурная полосчатость) наблюдается чередование полос и полосочек разной замутненности, вызываемой тончайшей пористостью, в результате чего образуются полосы и полосочки разной прозрачности. Слоистость и полосчатость, визуально наблюдаемые нами, с которыми связаны декоративные особенности агатов, являются текстурными. Отмечается обогащенность битумами.

Отличительное свойство параллельно-слоистых агатов состоит в том, что плоско-параллельные слои в них представлены в основном морфологически глиноподобным, чешуевидным и микрозернистым агрегатом халцедона и, значительно реже, полосками, состоящими из пучков волокнистого халцедона. Кварцевые полосы присутствуют не всегда и являются более поздними образованиями. Битуминозные вещества менее характерны для параллельно-слоистых агатов, чем для концентрическизональных.

Различные по своим структурно-текстурным особенностям разновидности агатов образуются, вероятно, из одного и того же типа растворов, но обладающих разными физическими свойствами, вызванными разными причинами, одной из которых, возможно, является присутствие битуминозных веществ, придающих эластичность гелю кремнезема и повышающих эффект смачиваемости.

Битуминозное вещество было извлечено из жемчужины концентрическизонального агата с месторождения Кафигиш (Туркменская ССР). В его составе установлены кислородосодержащие структуры (спирты, простые и сложные эфиры, кислоты) и в небольшом количестве фталаты; присутствуют также метаново-нафтенновые структуры; ароматические структуры не обнаружены.

4. Особые цветовые эффекты в призматических агатах и халцедонах связаны с чередованием халцедоновых субмикрослоев, лишенных пор, с субмикропористыми слоями, отличающимися суммарно показателями преломления, или субмикрослоев без пор, состоящих из халцедона и α -кварца, с разными показателями преломления, что при прохождении и отражении света вызывает интерференцию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонова Т. М., Гутниченко Г. К., Комарова О. В. и др. Нові дані про українські кремені.— Вісник Київського Унів-ту, серія геології, 1971, № 12.
2. Барсанов Г. П., Плюснина И. И., Яковлева М. Е. Особенности состава, некоторых физических свойств и структуры халцедона.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979, вып. 28.
3. Барсанов Г. П., Чистякова М. Б., Яковлева М. Е. Термические особенности халцедона.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978, вып. 27.
4. Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. Минералогия яшм СССР. М.: Наука, 1978.
5. Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. Минералогическое исследование некоторых подделочных и полудрагоценных разновидностей скрытокристаллического кремнезема.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1981, вып. 29.
6. Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. Минералогия, макро- и микроморфологические особенности агатов.— В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1982, вып. 30.
7. Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. Микроморфология призматических агатов и халцедонов.— В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1982, вып. 31.
8. Бетехин А. Г. Минералогия. Гостехиздат, 1950.
9. Болотов И. Е., Кленцова Г. Н., Мельников П. С. Два типа сферолитов, образующихся при кристаллизации расплавленной серы.— Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 2.
10. Васильев К. В., Веселовский В. С. К учению о дисперсной структуре.— ЖФХ, 1936, т. 7, № 6.
11. Веселовский В. С. К учению о дисперсной структуре.— ЖФХ, 1936, т. 7, № 6.
12. Генши Г. Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973.
13. Гинзбург И. И., Рукавишников П. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1951.
14. Григорьев Д. П. О генезисе натечных или метаколлоидных, колломорфных агрегатов.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1953, ч. 82, вып. 1.
15. Григорьев Д. П. Оптогенная минералогия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1961.
16. Григорьев Д. П., Карякина Г. А. О кристаллизации кварца в халцедоновых жеодах.— Минерал. сб. Львовского ун-та, 1962, № 16.
17. Дорфман М. Д., Самородов П. В., Осипов Л. В. и др. О хризопразе месторождения Сарыкулбалды.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975, вып. 24.
18. Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии. М.: Мир, 1966.
19. Забелин В. А. Исследование пористой структуры опалов и опалосодержащих пород.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1967, ч. 96, вып. 6.
20. Закиров М. Кварцы в палеогеновых глинах Приташкентского района.— ДАН УзССР, 1960, № 7.
21. Искюль Е. В. Сравнительное изучение грузинских агатов и карельских халцедонов. Изд. Центр. н-и. лабор. Гостреста «Русские самоцветы», 1937.
22. Кейт М. Л., Туттл О. Ф. Значение вариаций точки превращения кварца.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
23. Киевленко Е. Я., Секевич Н. Н. Геология месторождения подделочного камня. М.: Недра, 1976.
24. Ковпурко Г. М. Кальцит, α -кристобалит и кварц в зональных конкрециях кремня.— ДАН СССР, 1970, т. 195, № 4.
25. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1971.
26. Лебедев Г. Учебник минералогии. С.-Пб., 1807.
27. Левинсон-Лессинг Ф. Ю., Струве Э. А. Петрографический словарь. Гостехиздат, 1963.
28. Леммлейн Г. Г. О скрученных кристаллах.— ДАН СССР, 1936, т. 4, № 6.
29. Леммлейн Г. Г. Наблюдения над скрученными кварцами.— Изв. АН СССР. Отд. мат. и естеств. наук, 1937, № 5.
30. Леммлейн Г. Г. О нарастании кварца на халцедон.— В кн.: Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения и 45-летию научной деятельности. М.: Изд-во АН СССР, 1946.
31. Литвинская Г. П., Белов Н. В. Закон поясов и его антитезис в скрученных кварцах.— Кристаллография, 1966, т. 11, вып. 6.
32. Логвиненко И. В. Кварцы в каменноугольных породах Донецкого бассейна.— Зап. Всерос. минерал. об-ва, 1947, ч. 76, вып. 2.
33. Лодочников В. П. Главнейшие породообразующие минералы. М., 1955.
34. Малеев М. Н. Свойство и генезис природных питевидных кристаллов и их агрегатов. М.: Наука, 1971.
35. Малкова К. М. О селадоните Побужья.— Минералогич. сб. Львовского ун-та, 1956, № 10.
36. Методические указания по поискам и перспективной оценке месторождений цветных камней. Окаменелое дерево и рисунчатый камень. 1976, вып. 14.
37. Минералы. Справочник. Простые окислы. М.: Наука, 1965, т. II, вып. 2.
38. Минералы. Справочник. Силикаты с одиночными и двойными кремнекислородными тетраэдрами. М.: Наука, 1972, т. III, вып. 1.
39. Никольская Л. В., Самсонов Я. П., Гусельников Ю. В., Самойлович М. И. О природе окраски и структурных особенностях хризопраза.— Зап. Всесоюз. минералогич. об-ва, т. 104, № 1, 1975.
40. Носова Э. А. Циркониевые глазури. М.: Стройиздат, 1965.
41. Петровский А. Д., Шитов В. А. Электронно-микроскопические структуры некоторых палеозойских силикатов Южного Урала.— В кн.: Литология и полезные ископаемые, 1969, № 4.
42. Пилипенко П. П. К вопросу о генезисе агатов.— Бюл. МОИП. Отд. геология, 1934, 12(2).
43. Плюснина И. И., Малеев М. Н., Ефимова Г. А. Исследование скрытокристаллических разновидностей кремнезема методом ИК-спектроскопии.— Изв. АН СССР. Сер. геологич., 1970, № 9.
44. Плюснина И. И. Исследование структурной неупорядоченности халцедонов методом инфракрасной спектроскопии.— ДАН СССР, 1978, т. 240, № 4.
45. Плюснина И. И. Модификационные превращения и кристалличность кварца и халцедона.— ДАН СССР, 1980, т. 253, № 5.
46. Севергин В. О различных видах, местопребывании, образовании и употреблении агата.— Технологический журнал. С.-Пб., 1805, т. II, ч. 4.
47. Семенов Е. И., Казакова М. Е. Циркониевые опалы из щелочных пегматитов.— Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 7.
48. Смирнов Г. А., Федорова Г. Г., Тумлянский А. М. Условия образования кремнистых тел в карбонатных породах.— Литология и полезные ископаемые, 1969, № 3.
49. Степанов В. И. О происхождении так называемых колломорфных агрегатов минералов.— В кн.: Онтогенетические методы изучения минералов. М.: Наука, 1970.
50. Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод определения вещества. Л.: Изд-во ЛГУ, 1949.

51. Тимофеев В. М. Халцедоны острова Суясари.— Тр. Императорского С.-Петербургского общества естествоиспытателей, 1912, т. 35, вып. 5.
52. Ферсман А. Е. Драгоценные и цветные камни России, т. I, Петроград, 1920—1922.
53. Финько В. И. Тулдуновское месторождение технического и ювелирного агата.— В кн.: Драгоценные и цветные камни, как полезное ископаемое. М.: Наука, 1973.
54. Фирсов Л. В. Особенности строения халцедоно-кварцито-кварцевых жезд из эффузивов.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1955, ч. 84, вып. 1.
55. Хворова П. В., Дмитрик А. Л. Электронно-микроскопическое изучение кремнистых пород и вопросы их постседиментационного формирования.— В кн.: Литология и полезные ископаемые, 1969, № 1.
56. Цветков А. И. О количественном определении кварца в горных породах.— ДАН СССР, 1952, т. 37, № 1.
57. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
58. Чухров Ф. В. Проблема образования железного пигмента красноцветных пород.— В кн.: Гипергенные окислы железа. М.: Наука, 1975.
59. Шайнюк А. И. О псевдоморфозах кварца и некоторых геохимических процессах в продуктивной толще Роздольского месторождения серы.— В кн.: Геология и геохимия месторождений твердых горючих ископаемых, 1965, вып. 1.
60. Шаронов Б. Н. Трубчатый агат и условия его образования.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1963, ч. 93, вып. 3.
61. Шаронов Б. Н. О совместном кристаллизационном росте сферолитов кальцита и халцедона.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1971, ч. 100, вып. 4.
62. Швецов М. С. Петрография осадочных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1958.
63. Шмелев Л. В. Способ определения свободной окиси алюминия в силикатных смесях.— Тр. н-и. керамич. ин-та, 1928, вып. 14.
64. Штринц Х. Минералогические таблицы. М.: Изд-во научно-технической литературы, 1962.
65. Щеглов И. Н. О голубом кварце базальных горизонтов нижней свиты Курской серии КМА.— В кн.: Вопросы геологии КМА. Воронежский ун-т, 1977, вып. 1.
66. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
67. Яковлева М. Е. О минералогическом составе Мулдакаевской, Аушкульской и Ташауловской яшмы Башкирской АССР.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1973, вып. 22.
68. Яковлева М. Е. О Наурузовском месторождении яшмы.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1974, вып. 23.
69. Яковлева М. Е. Минералогический состав и структура некоторых разновидностей яшм, связанных с основными эффузивами.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
70. Яковлева М. Е. Минералогический состав и причина окраски яшм красного цвета.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1977, вып. 26.
71. Яковлева М. Е., Пугалова Л. С. О минеральном составе некоторых яшм и о причине их окраски.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1971, вып. 20.
72. Яковлева М. Е., Свешникова О. Л., Бут Т. С. О рентгеновской диагностике кварца и халцедона.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
73. Aubry M. P. Nannopetrographie des silex de la craie la patine.— In: 4^e Réun. annu. Sci. Terre, Paris, 1976, P., 1976, vol. 21.
74. Badia D. Mele, Frohlich François. Identification de la calcédoine par son spectre infrarouge.— C. r. Acad. sci. D, 1975, 281, N 2/3.
75. Braitsch O. Röntgenographische und optische Untersuchungen und färbigen SiO₂-Varietäten, Heidelberg.— Beitr. Miner. und Petrogr., 1957, 5, N 4.
76. Correns C. W., Nagelschmidt G. Über Faserbau und optische Eigenschaften von Chaledon.— Ztschr. Kristallogr., 1933, Bd. 85, H. 3/4.
77. Dakke H. C. The agate book. Oregon: Miner. Publ. Co, 1951.
78. Dana E. S. The system of mineralogy. L., 1911.
79. Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Dresden; Leipzig, 1914, Bd. 11/1.
80. Drzymata G., Serkies G. On the Lechos Opals and Chrysoprases in Weathering Zone of Serpentinities from a Szklary (Lowes Silesia).— Bull. Acad. pol. sci. Sér. sci. terre, 1973, 21, N 2.
81. Flörke O. W. Die Modifikationen von SiO₂.— Fortschr. Miner., 1967, Bd. 44, N 2.
82. Folk R. L., Pittman J. S. Length-slow Chalcedony a new testament for vanished evaporites.— J. Sediment. Petrol., 1971, 41, N 4.
83. Folk R. L., Weaver C. E. A study of the texture and composition of chert.— Amer. J. Sci., 1952, 250, N 7.
84. Frondel C. Characters of quartz fibers.— Amer. Miner., 1978, 63, N 1/2.
85. Greer R. T. Significance of the microstructure associated with dendritic crystal growth of microcrystalline chalcedony (α -quartz).— In: Proc. 6th Intern. Conf. X-ray Optics and Microanal. Tokyo, 1972.
86. Hintze C. Handbuch die Mineralogie. Leipzig, 1915.
87. Hoss H. Nachtrag zu den Untersuchungen über die Petrographie kulmischer Kieselschifer.— Beitr. Miner. und Petrogr., 1959, Bd. 6, H. 4.
88. Jones F. T. Iris agate.— Amer. Miner., 1952, 37, N 7/8.
89. Kuellmer F. J., Poe T. J. The quartz kristobalite transformation.— J. Amer. Ceram. Soc., 1964, 47, N 6.
90. Leitner J. C. Agates again.— Lapidary J., 1976, N 8, p. 1124.
91. Matorolite — new mineral found in Rhodesia after 2 year's search chamber.— Miner. J., 1963, 9, N 7.
92. Micheelson H. The structure of dark flint from Stevns, Denmark.— Medd. Dan. geol. foren, 1966, 16, N 3.
93. Midgley H. G. Chalcedony and flint.— Geol. Mag., 1951, 88, N 3; Miner. Abstr., 1951, 11, N 7.
94. Monroe E. A. Electron optical observations of fine-grained silica minerals.— Amer. Miner., 1964, 49, N 3/4.
95. Hideki M., Akihiko N., Shin-ichi I. The texture of chalcedony.— Bull. Tokyo Inst. Technol., 1973, N 117.
96. Murata K. J., Norman M. B. An index of crystallinity for quartz.— Amer. J. Sci., 1976, 276, N 9.
97. Pello C. R. A study of chalcedony.— Amer. J. Sci., 1954, 254, N 1.
98. Pittman J. S. Silica in Edwards limestone, Travis Country, Texas.— In: Silica in sediments, 1959.
99. Raman C. V., Jayaraman A. The structure and optical behaviour of iridescent agate.— Proc. Ind. Acad. Sci. A, 1953, 38, N 3.
100. Smykatz-Kloss W. Das Hoch-Tief-Umwandlungsverhalten mikrokristalliner Quarze.— Contribs Miner. and Petrol., 1972, 36, N 1.
101. Sosman R. B. The properties of silica. N. Y., 1927.
102. Wahl F. M., Grim R. E., Graf R. B. Phase transformations in silica as examined by continuous X-ray diffraction.— Amer. Miner., 1961, 46, N 1/2.
103. Weymouth J. H., Williamson W. O. Some physical properties of raw and calcined flint.— Miner. Mag., 1951, 29, N 213.
104. White J. F., Corwin J. F. Synthesis and origin in chalcedony.— Amer. Miner., 1961, 46, N 1/2.
105. Wilson M. Y., Russel J. D., Tail J. M. A new interpretation of the structure of disordered α -cristobalite.— Contribs Miner. and Petrol., 1974, 74.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ХАЛЦЕДОН	6
К истории исследования халцедона	6
Формы выделений, физические свойства и микроскопическая характеристика	8
Поведение при нагревании	17
Состав элементов-примесей	27
Рентгеновские данные	29
Электронная микроскопия	36
Инфракрасная спектроскопия	40
Выводы	47
ДЕКОРАТИВНО-ХУДОЖЕСТВЕННЫЕ И ЮВЕЛИРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ХАЛЦЕ- ДОНА, ИХ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕН- НОСТИ	49
Хризопраз	49
Сапфирин	57
Сардер (карнеол, сардион, сердолик)	62
Кахолонг	67
Плазма и гелиотроп	70
Моховик	73
Кремень	80
Выводы	88
АГАТ	90
Концентрическизональный	91
Параллельно-слоистый (ленточный)	105
Иризирующий агат и халцедон	121
Выводы	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
ЛИТЕРАТУРА	136

Георгий Павлович Барсанов,
Мария Ефремовна Яковлева
МИНЕРАЛОГИЯ ПОДЕЛОЧНЫХ
И ПОЛУДРАГОЦЕННЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ
ТОНКОЗЕРНИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА

Утверждено к печати
Минералогическим музеем АН СССР

Редактор Л. М. Бекасова
Художественный редактор М. В. Версокая
Технические редакторы Н. П. Кузнецова, М. Ю. Соловьева
Корректоры Д. Ф. Арапова, Ф. А. Дебабов

ИБ № 27279

Сдано в набор 19.10.83.
Подписано к печати 28.12.83.
Т-22085. Формат 60×90^{1/16}
Бумага для глубокой печати
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 9,5 Уч.-изд. л. 10,17 Усл. кр. отт. 11,625
Тираж 1400 экз. Тип. зак. 3303
Цена 1 р. 60 к.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7 Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКА»
ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ КНИГИ:**

Заридзе Г. М.

**ГЛОБАЛЬНЫЕ ЭНДОГЕННЫЕ ФОРМАЦИИ КОНТИНЕНТОВ
И ОКЕАНОВ И СВЯЗАННОЕ С НИМИ ОРУДЕНЕНИЕ.**

1984. 7 л. 1 р. 10 к.

В книге на основании фактических материалов в историческом плане выделяются крупные переломные этапы геодинамической активности Земли (континентов и океанов) и отвечающие им формационные типы; составлены классификационные схемы эндогенных формационных типов для трех главных переломных этапов развития Земли, начиная со становления нашей планеты; сформулированы выводы, касающиеся формирования и дальнейшего развития Земли и образования ее континентальной коры.

Для геологов.

**ПЕТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОСТРОВНЫХ ДУГ
НА СЕВЕРО-ЗАПАДЕ ТИХОГО ОКЕАНА.**

1984. 13 л. 2 р.

Монография посвящена региональной петрохимии четвертичных вулканических пород активнейших участков континентальной окраины на северо-западе Тихого океана — Курильской и Алеутской островных дуг и полуострова Камчатки. Приведены результаты петрохимии четвертичных вулканических пород вулканических поясов и зон этих районов. На основе статистических методов выполнена петрохимическая классификация вулканических пород.

Для геологов и геофизиков.

КОЛЧЕДАННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗАРУБЕЖНЫХ СТРАН.

1984. 20 л. 3 р.

В книге обобщается, обширный литературный (отчасти оригинальный) материал по геологии около 200 колчеданных месторождений зарубежных стран. Используются новейшие данные зарубежных исследователей по литологии, петрохимии и тектоническому положению рудовмещающих толщ, изотопному составу рудных сульфидов, метаморфическим преобразованиям пород и руд.

Для геологов.

**МАГМАТИЗМ И МЕТАЛЛОГЕНИЯ КАРПАТО-БАЛКАНСКОЙ
И КАВКАЗСКОЙ СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ.**

1984. 10 л. 1 р. 50 к.

В сборнике рассмотрены магматизм и металлогения Карпато-Балканского и Кавказского складчатых поясов. Показано, что особенности геологического строения каждого из складчатых поясов определяются длительной и сложной историей формирования континентальной коры, что этот процесс необратимый и протекал циклично, возвратно-поступательно. Приведены новые данные о радиологическом возрасте магматических горных пород, о критериях связи оруденения с магматизмом и по изучению рудного вещества.

Для геологов.

Туговик Г. И.

**ФЛЮИДНО-ЭКСПЛОЗИВНЫЕ СТРУКТУРЫ
И ИХ РУДОНОСНОСТЬ.**

1984. 19 л. 2 р. 90 к.

В книге обобщен обширный материал о закономерной связи разнообразных проявлений эндогенной минерализации с флюидно-эксплозивными структурами. Показано, что последние связаны с различными типами магм (от ультраосновных до ультракислых) и проявлены в различной геологической обстановке.

Для геологов.

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресу: 117192, Москва, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»; 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига» или в ближайший магазин «Академкнига», имеющий отдел «Книга — почтой».

- | | | | |
|--------|---|--------|--|
| 480091 | Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 («Книга — почтой»); | 106034 | Ленинград, В/О, 9 линия, 16; |
| 370005 | Баку, ул. Джапаридзе, 13 («Книга — почтой»); | 220012 | Минск, Ленинский проспект, 72 («Книга — почтой»); |
| 320093 | Днепропетровск, проспект Гагарина, 24 («Книга — почтой»); | 103009 | Москва, ул. Горького, 19а; |
| 734001 | Душанбе, проспект Ленина, 95 («Книга — почтой»); | 117312 | Москва, ул. Вавилова, 55/7; |
| 375002 | Ереван, ул. Туманяна, 31; | 630076 | Новосибирск, Красный проспект, 51; |
| 664033 | Иркутск, ул. Лермонтова, 289; | 630090 | Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 23 («Книга — почтой»); |
| 420043 | Казань, ул. Достоевского, 53; | 142292 | Пущино, Московская обл., МР, «В», 1; |
| 252030 | Киев, ул. Ленина, 42; | 620151 | Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 («Книга — почтой»); |
| 252030 | Киев, ул. Пирогова, 2; | 700029 | Ташкент, ул. Ленина, 73; |
| 252142 | Киев, проспект Вернадского, 79; | 700100 | Ташкент, ул. Шота Руставели, 43; |
| 252030 | Киев, ул. Пирогова, 4 («Книга — почтой»); | 700187 | Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 («Книга — почтой»); |
| 277012 | Кишинев, проспект Ленина, 148 («Книга — почтой»); | 634050 | Томск, наб. реки Ушайки, 18; |
| 343900 | Краматорск Донецкой обл., ул. Марата, 1; | 450059 | Уфа, ул. Р. Зорге, 10 («Книга — почтой»); |
| 660049 | Красноярск, проспект Мира, 84; | 450025 | Уфа, ул. Коммунистическая, 49; |
| 443002 | Куйбышев, проспект Ленина, 2 («Книга — почтой»); | 720001 | Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42 («Книга — почтой»); |
| 191104 | Ленинград, Литейный проспект, 57; | 310078 | Харьков, ул. Чернышевского, 87 («Книга — почтой»); |
| 199164 | Ленинград, Таможенный пер., 2; | | |