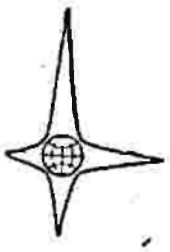
549
Д 94

ДЭНА Дж.
ДЭНА Э.С.
ФРОНДЕЛЬ К.

СИСТЕМА МИНЕРАЛОГИИ

минералы кремнезема





ИЗДАТЕЛЬСТВО

«МИР»

THE SYSTEM OF MINERALOGY

of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana
Yale University 1837—1892

SEVENTH EDITION
Entirely Rewritten and Greatly Enlarged

by

CLIFFORD FRONDEL
HARVARD UNIVERSITY

VOLUME III
SILICA MINERALS

JOHN WILEY AND SONS, INC.
NEW YORK, LONDON
1962

408

J77 9004

549
Д 94

Дж. Д. ДЭНА, Э. С. ДЭНА, К. ФРОНДЕЛЬ

СИСТЕМА МИНЕРАЛОГИИ

ТОМ III

МИНЕРАЛЫ КРЕМНЕЗЕМА

Перевод с английского
С. С. ЧЕКИНА и В. В. НАСЕДКИНА

Под редакцией и с предисловием
П. П. СМОЛИНА

ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА
Шифр
Инв. № 143
2
82

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва 1966

УДК 549. 518

Монография крупнейшего американского минералога Клиффорда Фронделя «Минералы кремнезема» — единственный в своем роде современный фундаментальный справочник по этой важнейшей группе минералов, на долю которых приходится 14% веса земной коры. Справочник представляет собой сводку огромного количества строго систематизированных фактических данных. Все свойства многочисленных модификаций и разновидностей кремнезема рассматриваются и интерпретируются в свете новейших достижений точных методик исследования вещества. В книге освещены кристаллография, кристаллическая структура, состав, самые различные свойства, полиморфные превращения, синтез, генезис месторождений, ювелирные качества и история изучения минералов кремнезема; при этом сохранены оптимальные пропорции между разделами. Особое внимание уделено соотношениям пьезоэлектрических и всех остальных свойств кварца.

Справочник будет полезен геологам любого профиля, как специалистам, так и студентам, кристаллохимикам, специалистам по физике твердого тела, коллекционерам минералов, инженерам разных отраслей промышленности, в которых используется кварц.

Редакция литературы по вопросам геологических наук

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ни одно минеральное семейство не служит человечеству так давно и постоянно, как минералы кремнезема. От кремневого топора, первого орудия человека, до пьезокварцевой пластинки, без которой немыслима современная радиотехника,— таков славный путь практического использования кварца. Ни одно минеральное семейство не удостоилось столь длительного и неослабного интереса ученых. Исследования кварца заложили основы наук о веществе. Кристаллография же не только ведет начало от наблюдений над формами кристаллов кварца, но и самое свое название получила от древнегреческого «кристаллос», и сейчас еще звучащего в наименовании «горный хрусталь».

В последние десятилетия сильно возрос интерес к изучению кварца в связи с возможностью его использования в качестве важнейшего пьезоэлектрика, а открытие в последние годы новых плотных модификаций кремнезема — коэсита и стишовита — вновь привлекло внимание минералогов, физиков и ученых других специальностей ко всему этому минеральному семейству. Кварц и его сородичи — после полевых шпатов наиболее распространенное семейство минералов в земной коре — имеют огромное значение и широко используются в промышленности и в науке. Они снискали себе также мировую славу как поделочные и драгоценные камни. Поэтому современная полная сводка о минералах кремнезема найдет широкий круг читателей не только среди геологов всех специальностей, но и среди физиков, химиков и инженеров различных отраслей промышленности.

Насущную потребность в таком справочнике в значительной мере, несомненно, удовлетворит предлагаемая вниманию читателей книга крупнейшего американского минералога Клиффорда Фронделя, среди многочисленных работ которого заметное место занимают оригинальные исследования минералов кремнезема.

Книга издана в рамках традиционного американского минералогического руководства «Система минералогии». Однако сразу же необходимо заметить, что настоящий (третий) том седьмого издания «Системы» подвергся радикальной переработке и расширению. Он, конечно, представляет собой совершенно самостоятельную и очень полную монографическую сводку, практически не сопоставимую с первыми двумя томами издания, имеющими характер довольно кратких справочников. Одно из главнейших достоинств настоящей книги, отличающее ее от всех остальных сводок по кварцу,— органическое сочетание давних минералогических знаний с современными данными, полученными с использованием новейших физических и химических методик исследования. В книге полно и глубоко изложены строго научные сведения, а также детально рассмотрены разновидности минералов кремнезема, выделенные по своим декоративным качествам, и синонимика. В связи с этим книга Фронделя будет настольным руководством квалифицированных специалистов и окажется полезной коллекционерам — любителям камня.

Непосредственное рассмотрение минералов предварено в книге вводным разделом, в котором сжато охарактеризованы соотношения фаз кремнезема, структурные их аналоги и дан перечень ошибочно установленных и недостаточно обоснованных полиморфных модификаций. В качестве самостоятельных минеральных видов, описываемых далее, фигурируют кварц, высокотемпературный кварц, тридимит, кристобалит, опал, китит, коэсит, стишовит; кроме того, кратко рассмотрены и высококремнеземистые синтетические и естественные стекла. Фрондель, правда, сразу же оговаривает условный характер выделения опала в самостоятельный минеральный вид ввиду его идентичности с низкотемпературным кристобалитом (опал-кристобалитом).

Естественно, что бóльшая часть книги (около 80% объема) посвящена кварцу и его разновидностям. В первых разделах весьма детально рассмотрены общие кристаллографические свойства, затем двойникование, сростки с другими минералами, физические (в том числе пьезоэлектрические) и оптические свойства, а также химический состав кварца. Самостоятельные круп-

ные разделы посвящены эффектам облучения и травления кварца, широко применяющимся при его исследованиях. В большом разделе «Разновидности кварца» освещаются самые различные особенности аметиста, цитрина, дымчатого, розового и голубого кварца, горного хрусталя, весьма детально описаны тонкозернистые разновидности — халцедон, агат и другие. Обширные разделы посвящены включениям в кварце и происхождению названий «кварц» и «горный хрусталь». Несколько схематичный характер имеет раздел, трактующий о распространении минерала.

С небольшими вариациями, обусловленными неравномерностью имеющихся сведений, эта схема изложения материала принята и в отношении других минералов. При описании всех минералов значительное место уделено характеристике фазовых переходов кремнезема.

К. Фрондель широко и творчески использовал огромную мировую литературу по кварцу. Примечательно, в частности, его основательное знакомство с русскими и советскими работами. Он использовал многие данные Н. В. Белова, Д. С. Белянкина, Д. П. Григорьева, В. В. Лапина, Г. Г. Леммлейна, В. П. Петрова, Е. К. Устиева, А. Е. Ферсмана, В. А. Франк-Каменецкого, Е. В. Цинзерлинг, И. И. Шафрановского и ряда других советских ученых. Однако естественно, что в поле зрения Фронделя оказались преимущественно лишь те советские работы, которые опубликованы в широко известных изданиях (Доклады и Известия АН СССР, Записки минералогического общества, Кристаллография, Журнал физической химии). Такие же советские издания, как труды отраслевых институтов, некоторые сборники, а также периферийные издания, оказались для Фронделя, к сожалению, недоступными.

В книге использованы работы, опубликованные до 1960 г.; описание стишовита (1961—1962 гг.) было включено уже в процессе подготовки сводки к изданию. При действительно огромном количестве литературы по минералам кремнезема внесение в книгу материалов, опубликованных за период с 1960 г. по настоящее время, было бы очень сложной задачей. Поэтому в кратких редакционных подстрочных примечаниях упоминаются лишь немногие советские работы, опубликованные в этот период,

в которых содержатся новые данные или представления, дополняющие или уточняющие справочник Фронделя. Из числа советских работ периода 1960—1965 гг., имеющих общее значение, необходимо упомянуть статьи Н. В. Белова (Зап. Всес. мин. о-ва, 90, вып. 2, 1961; Кристаллография, 8, вып. 3, 1963), посвященные принципиальным вопросам кристаллохимической систематики минералов кремнезема; в них с теоретических позиций обосновывается принадлежность этого минерального семейства к силикатам, и в частности к каркасным, что принято и К. Фронделем. Другая важнейшая работа — монография Е. В. Цинзерлинг «Искусственное двойникование кварца» (Изд-во АН СССР, М., 1961), в которой в значительной мере суммирован тридцатилетний опыт изучения кварца автором. Помимо этого, Е. В. Цинзерлинг в 1960—1965 гг. опубликовала в ряде статей новые данные по дислокациям и ореолам в кристаллах кварца, эпитаксии и дендритовому росту кварца. Общее значение имеет книга Е. Е. Костылевой «Некоторые методы изучения рудоносного кварца и опыт их применения» (Изд-во «Наука», М., 1964), в которой на конкретном материале рассмотрены возможности расчленения кварца рудных жил, грейзенов, пегматитов, хрусталеносных погребов на разнотемпературные и иные генерации по данным декрепитации, анализа состава газовых и жидких включений, pH суспензии и т. д. Кстати, следует заметить, что методика изучения кварца посредством определения pH суспензии вообще не упомянута К. Фронделем.

Многочисленные литературные ссылки в книге даны очень кратко, без инициалов авторов; в общем вся библиография приводится не по наилучшей системе. Изменение этой системы не входило в задачи переводчиков и редактора, однако все ссылки на работы, опубликованные на русском языке, даны по принятым в советской печати правилам. Статьи русских и советских авторов, опубликованные в иностранных изданиях, естественно, оставлены в оригинальной транскрипции.

Для облегчения работы с библиографией заметим, что в книге очень часты ссылки на журнал Zeitschrift für Kristallographie (Zs. Kr.), который до 1920 г. выходил под названием Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie.

Несколько замечаний к переводу терминов. Русская транскрипция названий минералов и их разновидностей принята по указателю «Минералогических таблиц» Х. Штрунца (Госгортехиздат, М., 1962). Названия разновидностей агатов нами приняты по А. Е. Ферсману. К. Фрондель отобрал для списков синонимов ограниченное количество названий. Однако и в их числе много устаревших или полных синонимов. Не всегда четко указаны излишние термины или оттенки их содержания. Например, большая часть названий, приведенных в списке синонимов опала, отражает лишь незначительные детали внешних признаков, условий залегания или происхождения, а многие из них — несомненно полные синонимы. Так, весьма многочисленны названия кремнеземистых опаловых туфов, или опаловой накипи,— фиорит, лассолатит, гейзерит, пеалит, ранданнит, кизельтуф, кизельсинтер, вандит и т. д. Для оценки целесообразности использования таких терминов читателю следует обратиться к только что упомянутому указателю «Минералогических таблиц» Х. Штрунца, где А. С. Поваренных определил значение малоизвестных названий применительно к русской транскрипции. Русская транскрипция малораспространенных в отечественной литературе кристаллоструктурных и термодинамических терминов принята по переводу фундаментального руководства В. Эйтеля «Физическая химия силикатов» (ИЛ, М., 1962). Английскому термину «hand», характеризующему понятие правизны-левизны кварца, в советской литературе соответствует термин «вращение». Однако при переводе книги было принято более общее определение «энантиоморфизм»; иными словами, понятию «тип вращения», встречающемуся в других работах, в настоящей книге соответствует термин «тип энантиоморфизма», тогда как применительно к конкретным кристаллам кварца явление энантиоморфизма здесь характеризуется терминами «правый», «левый» и «правосторонний», «левосторонний». В англо-американской литературе разнотемпературные полиморфные модификации вещества принято называть высокими (high), низкими (low), средними (middle). Эти термины в дословном переводе частично проникли и в отечественную геологическую литературу. Однако вряд ли уместно вводить их в отечественную научную тер-

минологию, так как на русском языке эти слова имеют более узкое смысловое содержание, чем их английские эквиваленты. Поэтому во всех случаях были приняты полные названия (высокотемпературный и т. д.), в том числе и для кварца, в обозначениях модификаций которого через α и β в литературе иногда до сих пор возникает путаница вследствие употребления их в разных работах в противоположном значении.

В заключение можно выразить уверенность, что появление книги К. Фронделя «Минералы кремнезема» в русском переводе будет способствовать более широкому исследованию и более углубленному изучению в нашей стране этого важнейшего минерального семейства.

П. Смолин

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Настоящая книга посвящена минералогии полиморфных модификаций кремнезема. В двух последующих томах, подготавливаемых к печати, будут описаны силикаты, прототипами которых в структурном отношении являются минералы кремнезема. Последние имеют огромное научное, практическое и историческое значение, что вполне оправдывает их детальное описание. Свойства кремнезема, непосредственно относящиеся к минералогии, изучались довольно широко. Однако при подготовке этого тома невозможно было использовать большинство специальных работ, авторы которых публикуют результаты применения кремнезема в керамическом производстве, химии и других областях. В настоящей работе использована периодическая литература, изданная вплоть до 1960 г., и несколько более поздних статей. Описание стишовита было добавлено уже во время публикации книги, поэтому не удалось дать новые ссылки и внести соответствующие исправления. С книгой Е. В. Цинзерлинг «Искусственное двойникование кварца», опубликованной Издательством АН СССР (Москва, 1961), автор познакомился слишком поздно и уже не мог ее использовать.

Касаясь истории изучения кварца, следует отметить, что в начале и середине XIX в. преобладал интерес к описательной кристаллографии кварца, но в конце XIX и начале XX в. резко усилилось изучение его физических свойств. В настоящее время в центре внимания находятся внутренняя структура и кристаллохимические свойства кварца, а также других полиморфных модификаций кремнезема. Такое более фундаментальное направление в изучении минералов стало возможным после открытия дифракции рентгеновских лучей кристаллами.

Широко распространенное выражение «кристально чистый» в конечном счете происходит от греческого слова *кристаллос*, обозначающего прозрачный горный хрусталь. Это выражение,

подразумевающее также чистоту материала, часто побуждало исследователей к субъективному выбору бесцветных прозрачных кристаллов кварца и других минералов в качестве стандартов для измерения их физических свойств. В некоторых случаях такие кристаллы использовались в более общих целях. Например, по исландскому шпату определялись длины волн рентгеновских лучей. Лишь относительно недавно были разработаны достаточно чувствительные аналитические методы, позволяющие определять небольшие изменения состава, очевидно всегда имеющие место в природном кварце. В течение целого столетия производились очень точные и трудоемкие измерения физических свойств кварца, включая и наиболее точные методики, применявшиеся к изучению вещества вообще; но лишь сейчас мы ясно сознаем, что очень немногие из этих измерений были произведены на образцах кварца известного состава и что ни одно из них не было сделано на кварце, свободном от твердых растворов и имеющем идеальный состав, отвечающий формуле SiO_2. Возможности использования вариаций состава кварца и других полиморфных модификаций кремнезема в генетической минералогии и других областях науки, в том числе прикладных, пока изучены очень слабо.

Клиффорд Фрондель

Кембридж, Массачусетс
Июль, 1962

ВВЕДЕНИЕ

Кремнезем представлен рядом различных полиморфных модификаций (табл. 1). Среди этих модификаций наиболее распространен низкотемпературный кварц, или просто кварц,— один из главных компонентов земной коры. Кристаллы кварца и большая часть окрашенных и мелкозернистых разновидностей кварца, а также опал были известны уже более 2000 лет назад. Некоторые названия этих разновидностей кварца сохранили свое первоначальное значение до настоящего времени.

Таблица 1

ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ КРЕМНЕЗЕМА

Название	Температурные пределы устойчивости при 1 *атм*, °С	Вид симметрии
Кварц	<573	Гексагональный-*P*; тригонально-трапецоэдрический
Высокотемпературный кварц	573—870	Гексагональный-*P*; гексагонально-трапецоэдрический
Низкотемпературный тридимит	<117	Ромбический
Среднетемпературный тридимит	117—163	Гексагональный
Высокотемпературный тридимит	163—1470 (устойчив при 870—1470)	Гексагональный; дигексагонально-дипирамидальный
Низкотемпературный кристобалит	<200	Тетрагональный; тетрагонально-трапецоэдрический (?)
Высокотемпературный кристобалит	200—1720 (устойчив при 1470—1720)	Кубический; тритетраэдрический (?)
Китит	Метастабильный в обычных условиях	Тетрагональный; тетрагонально-трапецоэдрический
Коэсит	Метастабильный в обычных условиях	Моноклинный; призматический
Стишовит	Метастабильный в обычных условиях	Тетрагональный; дитетрагонально-дипирамидальный

Слово «кварц», впервые появившееся в Саксонии в средние века, обозначало лишь массивную жильную разновидность кварца. Окрашенные и мелкозернистые разновидности его примерно до конца XVIII в. имели свои собственные названия. Общность

этих разновидностей была установлена отчасти по морфологическим признакам (так было выявлено родство аметиста, дымчатого кварца, или мориона, и горного хрусталя), а отчасти методами качественного химического анализа и путем изучения физических свойств. До первой половины XIX в. отсутствовали должные предпосылки для систематического изучения химизма и кристаллографии минералов кремнезема. В последующие годы Берцелиус и другие исследователи в общих чертах установили химический состав кварца и химическую природу кремния, а морфологическая кристаллография и оптические свойства этого минерала стали известны из работ Гершеля, Бийо, Вейсса, Розе и Деклуазо.

В 1868 г. Рат описал тридимит — первую полиморфную модификацию кремнезема, установленную после кварца, а в 1884 г. этот же исследователь описал кристобалит. Оба эти минерала были вначале обнаружены в изверженных породах района Серро-Сан-Кристобаль в Мексике. Ле Шателье в 1889 г. впервые получил высокотемпературный кварц в лабораторных условиях, а позднее этот минерал был обнаружен и в природе. Как было установлено позднее, тридимит представлен тремя самостоятельными полиморфными модификациями, имеющими сходные кристаллические структуры: высокотемпературный, среднетемпературный и низкотемпературный тридимит. В свою очередь, кристобалит имеет две полиморфные модификации: высокотемпературную и низкотемпературную. Высокотемпературная и низкотемпературная модификации тридимита обнаружены в 1884 г. Мерианом, а высокотемпературная и низкотемпературная модификации кристобалита — в 1890 г. Малляром. В начале XIX в. Фенер с исчерпывающей детальностью изучил устойчивость этих полиморфных разновидностей кремнезема и открыл среднетемпературный тридимит. Позднее были синтезированы еще три полиморфных модификации кремнезема: в 1953 г. Л. Коэсом — коэсит; в 1954 г. П. П. Китом — китит и в 1961 г. С. М. Стишовым и С. В. Поповой — стишовит. Впоследствии две из этих полиморфных разновидностей кремнезема — коэсит и стишовит — были обнаружены в природе.

Усовершенствование методов оптической микроскопии в конце XIX в. привело к определенным успехам, но в то же время и к некоторой путанице в идентификации тонкозернистых и волокнистых разновидностей кремнезема. На основании оптических характеристик было выделено множество новых полиморфных модификаций кремнезема, достоверность которых впоследствии не подтвердилась. Термические методы изучения минералов, получившие развитие в то время, привели к открытию высокотемпературного кварца; эти методы имеют большое значение в

исследовании полиморфных модификаций кремнезема и до настоящего времени. Кроме того, в конце XIX и начале XX в. проведены многочисленные, весьма точные измерения оптических констант, а также плотности и других физических свойств кварца. Эти измерения позволили обнаружить очень небольшие, но важные различия физических констант в образцах из разных районов. Значение таких вариаций не сразу было понято, поскольку данные анализов были не очень точными; количественную корреляцию этих различий еще предстоит осуществить.

Рентгеновские методы исследования вещества, начавшие развиваться в первые годы XX в., позволили понять важнейшие структурные соотношения между различными полиморфными модификациями и кристаллохимию кремнезема. Рентгеноструктурный анализ стал новым действенным методом изучения минералов кремнезема. В основном по данным рентгеновских методов стало известно, что опал, ранее считавшийся аморфным веществом, представляет собой разновидность кристобалита; были выяснены также соотношения волокнистых разновидностей кремнезема с кварцем и кристобалитом. Кроме того, в результате рентгеновских и термических исследований были установлены вариации разупорядочения в наложении слоев кристаллической решетки и сверхструктур, проявляющиеся при переходе тридимита в кристобалит. Эти вариации обусловлены главным образом химическим составом определенных образцов и теми термальными воздействиями, которым они подвергались. Дальнейшее развитие более чувствительных методов химического анализа создает предпосылки для определения пределов колебаний состава кварца и других полиморфных модификаций кремнезема. Использование этих методов для исследования образцов малого размера поможет глубже понять наблюдаемые различия свойств и структурных характеристик минералов кремнезема.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Низкотемпературный кварц — это полиморфная модификация кремнезема, термодинамически устойчивая при обычных температурах и давлениях. Обычно кварцем называют именно эту полиморфную разновидность. Низкотемпературные тридимит и кристобалит, а также китит, стишовит и коэсит могут существовать метастабильно при обычных условиях в течение длительного времени.

Низкотемпературный кварц устойчив при атмосферном давлении до температуры 573°; выше этой температуры он претерпевает обратимую инверсию в высокотемпературный кварц.

которая происходит быстро (по типу превращений смещения) [1]. Высокотемпературный кварц, по своей структуре очень близкий к низкотемпературному, устойчив при атмосферном давлении в интервале температур 573—870°. В некоторых случаях термин «кварц» в качестве родового названия применяется как к низкотемпературному, так и к высокотемпературному кварцу. Температура инверсии между низкотемпературной и высокотемпературной модификациями кварца колеблется из-за присутствия в них других элементов в виде твердых растворов. Так, температура инверсии значительно уменьшается при замещении Si на Al (что сопровождается одновременным вхождением атомов щелочных металлов в промежуточные положения, обеспечивающем компенсацию свободных валентностей) и увеличивается при замещении Si на Ge. Для кварца идеального состава температура инверсии (при нагревании) равна примерно 573,3°. В высокотемпературном кварце другие элементы в виде твердых растворов содержатся в бо́льших количествах, чем в низкотемпературном кварце, поскольку структура высокотемпературного кварца более открытая (рыхлая) и образуется он при более высоких температурах. Однако выделения этих примесей в виде продуктов распада твердых растворов при инверсии высокотемпературного кварца в низкотемпературный кварц не наблюдалось.

Тридимит (высокотемпературный) устойчив в условиях атмосферного давления при температурах 870—1470°. При 870° происходит инверсия (реконструктивного типа) высокотемпературного кварца в тридимит [2], которая протекает весьма медленно и при особо благоприятных условиях. Высокотемпературный кварц может существовать метастабильно и при температурах выше 870° до температуры плавления, если в нем нет плавней или минерализаторов. Температура плавления кварца точно не установлена, но она ниже температуры плавления тридимита (около 1670°) или кристобалита (1723°). Расплав высокотемпературного кварца при температурах ниже 1723° обычно раскристаллизовывается в кристобалит. Тридимит при охлаждении ниже температуры инверсии (870°) может существовать метастабильно до обычных температур, подвергаясь при этом двум интенсивным инверсиям типа превращений смещения: в менее высоко-

[1] Инверсия низкотемпературный — высокотемпературный кварц по новым трактовкам В. К. Семенченко относится к переходам критического типа (см. сб. «Применение ультраакустики к исследованию вещества», вып. 15, 11, М., 1961).— *Прим. ред.*

[2] Некоторые детали перехода кварца в тридимит и кристобалит рассмотрены в работах Н. Н. Синельникова (Зап. Всес. мин. об-ва, 87, вып. 6, 657, 1958; см. также библиографию к этой статье).— *Прим. ред.*

температурный или среднетемпературный тридимит при 163° и в низкотемпературный тридимит при 117°. Поведение этих полиморфных модификаций тридимита и пределы их устойчивости не совсем ясны, поскольку недостаточно известен их химический состав, а также в связи с появлением в них неупорядоченной кристаллической упаковки и сверхструктур. Обычно поведение конкретного образца при нагревании определяется условиями его образования и теми последующими термальными воздействиями, которым он подвергался. Почти все или даже все природные тридимиты, вероятно, в значительной степени отличаются по составу от SiO_2, поскольку в них присутствуют примеси Al, а также щелочей Ca и Mg в виде твердых растворов.

Кристобалит (высокотемпературный) — полиморфная модификация кремнезема, устойчивая при атмосферном давлении и температуре от 1470° до температуры плавления (1723°). Между высокотемпературным тридимитом и кристобалитом при 1470° происходит инверсия реконструктивного типа. При отсутствии плавней тридимит может существовать метастабильно при температуре выше 1470° до температуры его плавления около 1670°. Возникший расплав при температуре ниже 1723° может кристаллизоваться в кристобалит. В процессе охлаждения кристобалит обычно существует в метастабильной форме ниже температуры (1470°) его инверсии реконструктивного типа в тридимит и вплоть до комнатной температуры; при этом он претерпевает инверсию типа превращений смещения (при 267° или при температурах 267—200° и ниже) в структурно сходную полиморфную модификацию, называемую низкотемпературным кристобалитом. Кристобалит, нагретый до температуры 573—870° в присутствии плавней, может превращаться сначала в тридимит как метастабильную фазу, а затем в высокотемпературный кварц. Термическое поведение кристобалита, как и тридимита, усложняется вследствие возникновения неупорядоченной кристаллической упаковки и изменений химического состава; оно зависит также от особенностей термодинамической обстановки, в которой ранее находился данный образец. Кристобалит и тридимит могут кристаллизоваться непосредственно как метастабильные фазы при температурах соответственно ниже 1470 и 860°.

Если расплав кремнезема охладить до температуры ниже 1720°, он раскристаллизовывается с трудом, поэтому при переохлаждении из него легко получить стекло. Это стекло известно под различными названиями — стекловидный кремнезем, кремнеземистое стекло, кварцевое стекло и лешательерит. При медленном нагревании до температуры немного выше 1000° кремнеземистое стекло постепенно девитрифицируется и при

ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА
Шифр 2
14382

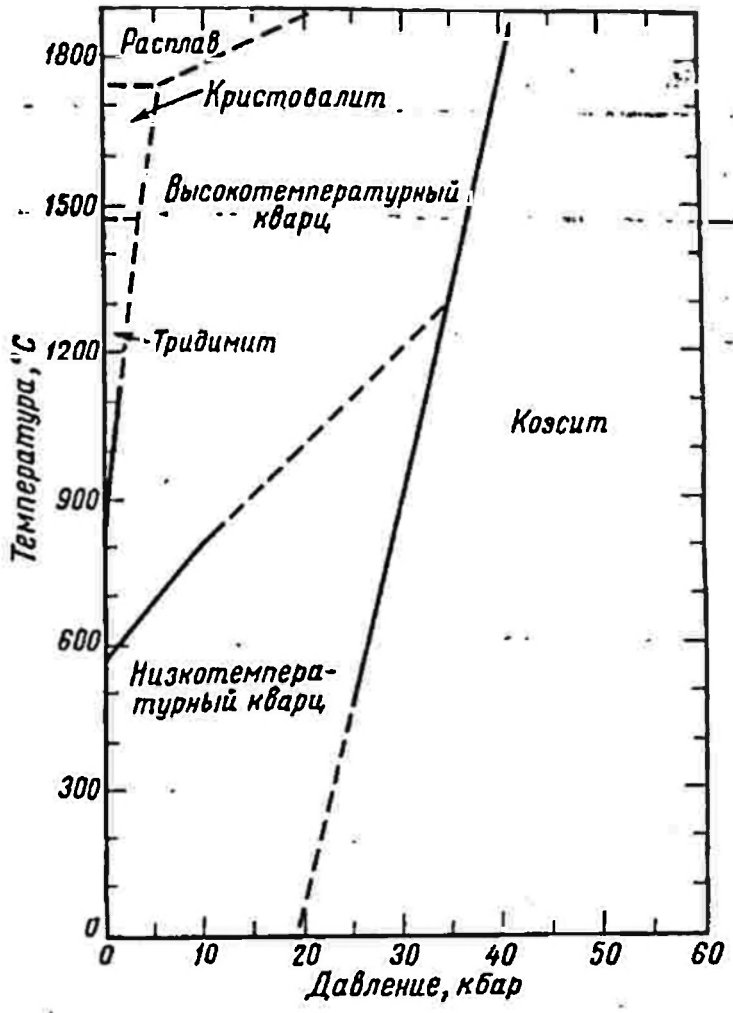
этом образуется кристобалит как устойчивая или метастабильная фаза. Кремнезем, химически осажденный из водного раствора при нормальных температурах и давлениях, представляет собой бесструктурный гель или золь, который при старении или при слабом нагревании превращается в плохо раскристаллизованную фазу типа кристобалита. Свободные энергии образования трех главных полиморфных модификаций кремнезема различаются очень мало, а границы фазовых равновесий, очевидно, значительно изменяются при вхождении H_2O или катионов в интерстициальные положения кристаллических структур. Поэтому метастабильный кристобалит, имеющий довольно рыхлую высокосимметричную структуру, очевидно, образуется легче, чем тридимит и кварц.

Кроме упомянутых выше полиморфных модификаций кремнезема, были установлены еще три разновидности, полученные искусственно при высоких температурах и давлениях,— китит, коэсит и стишовит. Китит получен как метастабильная фаза при температуре 380—585° С и давлении 5000—18 000 *фунт/кв. дюйм* (350—1260 *атм*). При нагревании в присутствии плавней китит переходит в другие полиморфные модификации кремнезема в температурных интервалах их устойчивости. Коэсит и стишовит получены при высоких давлениях, но эти полиморфные разновидности могут существовать метастабильно при нормальных температурах и давлениях. На фиг. 1 показаны поля устойчивости коэсита и других полиморфных модификаций кремнезема.

ВЕЩЕСТВА СО СХОДНЫМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ

Различные вещества имеют кристаллические структуры, сходные с кристаллическими структурами полиморфных модификаций кремнезема. В структурном отношении эти вещества можно объединить в три группы: простые аналоги (simple analogues), «совокупные производные» (coupled derivatives) и «начиненные производные» (stuffed derivatives).

Простые аналоги отвечают формуле AX_2. Распределение атомов в этих веществах такое же, как в SiO_2, однако положения A в них полностью заняты каким-либо другим атомом вместо Si, а положение X — либо кислородом, либо другими атомами. Эти простые аналоги, к которым относятся GeO_2 и BeF_2, имеют те же общие полиморфные характеристики, что и SiO_2. Поскольку анионно-катионные связи в GeO_2 и BeF_2 слабее, чем в SiO_2, то пределы устойчивости некоторых полиморфных модификаций этих веществ располагаются в области более низких температур. По этой причине, а также из-за большой растворимости и меньшей температуры плавления эти вещества характе-



Фиг 1. Диаграмма фазовых равновесий полиморфных разновидностей SiO_2.

ризуются как ослабленные кристаллические модели SiO_2. Такого рода аналогия распространяется и на поликомпонентные системы, представляющие собой парные аналоги (paired analogues). Так, NaF представляет собой ослабленную модель CaO, а фазовые отношения в системе $NaF\text{-}BeF_2$ аналогичны фазовым отношениям в системе $CaO\text{-}SiO_2$. Пределы растворимости компонентов по типу твердых растворов в системах $SiO_2\text{-}GeO_2$, $SiO_2\text{-}BeF_2$ и $GeO_2\text{-}BeF_2$ неизвестны, хотя в синтетических продуктах отмечалось небольшое замещение Si на Ge.

Совокупные производные основываются на особых структурных положениях A (или Sl) в формуле AX_2 в двух или более неэквивалентных положениях идентичной координации. Такого рода вещества отвечают формуле ABX_4, где A — один из трехвалентных атомов B, Ga, Al, Mn и Fe, тогда как B — один из пятивалентных атомов — P и As, а X — кислород. К этим веществам относятся BPO_4, $BAsO_4$, $AlPO_4$, $AlAsO_4$, $GaPO_4$, $GaAsO_4$, $MnPO_4$, $MnAsO_4$, $FePO_4$ и $FeAsO_4$. По характеру полиморфизма эти ве-

Таблица 2

НЕКОТОРЫЕ СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ КВАРЦА

Формула	a_0, Å	c_0, Å	Литературный источник
SiO_2	4,9029	5,3936	—
GeO_2	4,972	5,648	[2]
BeF_2	4,750	5,225 (при 200°)	[1]
$AlPO_4$	4,975	10,84	[3]
BPO_4	4,470	9,926	[4]
$BAsO_4$	4,562	10,33	[4]

щества в общем аналогичны и представляют ослабленные модели кремнезема, хотя полного их параллелизма с SiO_2 экспериментально не было доказано еще ни в одном случае. Для полиморфных модификаций этих веществ со структурой кварцевого типа, насколько это известно, характерна в два раза бо́льшая, чем у кварца, величина c_0 и гексагональная элементарная ячейка, что обусловлено упорядоченным чередованием атомов типа A и B в слоях, расположенных перпендикулярно оси c (табл. 2). Неупорядоченное распределение атомов в положениях A и B привело бы к образованию простого аналога SiO_2, отвечающего формуле $(A, B)O_2$. Совокупные производные SiO_2, в которых положения X занимает F, неизвестны.

В структурных аналогах SiO_2 третьего типа отношение катионов к анионам (кислород) отличается от 1:2 вследствие парного замещения Si с одновременным вхождением ионов подходящего размера в вакантные интерстициальные положения структуры типа SiO_2, обеспечивающим компенсацию валентности. Такие структуры, названные «начиненными производными» кремнезема, представлены главным образом алюмосиликатами. Перечисленные особенности характерны для обычных структур, отвечающих формуле $(V_{1-x}A_x)(Si_{1-x}B_x)O_2$, где V означает интерстициальные вакантные положения, A — одновалентный ион подходящего размера (обычно Li, Na или K), а B — трехвалентный ион подходящего размера (обычно Al). В структурах других типов интерстициальные положения могут быть заняты двумя различными одновалентными ионами, например Na и K, или двухвалентными ионами, например Ba, Sr или Pb, тогда как Si может быть частично или полностью замещен Al, Fe, Mg или Ca. Некоторые примеры таких структур приведены в табл. 3. Все они отражают стехиометрические составы конечных членов минеральных рядов. Однако соотноше-

ния минералов кремнезема с их производными такого рода определяются механизмом непрерывного характера, в связи с чем могут возникать и вещества промежуточного состава. Известны частичные твердые растворы, распространяющиеся на некоторые интервалы составов от стехиометрического силиката в направлении полиморфной модификации кремнезема либо, напротив, от полиморфной разновидности кремнезема к стехиометрическому конечному силикату.

Большая часть начиненных производных кремнезема основывается на довольно открытых структурах высокотемпературных полиморфных модификаций. Начиненные производные низкотемпературного кварца неизвестны, что главным образом обусловлено относительно плотной упаковкой его структуры, ограничивающей вхождение атомов в интерстициальные положения, которое необходимо для компенсации валентности. Однако и для низкотемпературного кварца характерны небольшие пределы колебания состава, связанные с этим общим механизмом замещения, которые имеют большое значение в отношении наблюдаемых колебаний свойств этой полиморфной модификации кремнезема. Образование начиненных производных сопровож-

Таблица 3

НЕКОТОРЫЕ НАЧИНЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МОДИФИКАЦИЙ КРЕМНЕЗЕМА [5]

Основные структуры	Производные структуры
Высокотемпературный кристобалит	$NaAlSiO_4$ (высокотемпературный карнегиит) Na_2CaSiO_4 $K_2Al_2O_4$ $K_2Fe_2O_4$ $Na_2Al_2O_4$
Высокотемпературный тридимит	$KAlSiO_4$ (кальсилит) $KAlSiO_4$ (калиофилит) $KNa_3Al_4Si_4O_{16}$ (нефелин) $K_2MgSi_3O_8$ (модификация альфа) $BaAl_2O_4$ $SrAl_2O_4$ $BaFe_2O_4$ $PbFe_2O_4$ $KLiSO_4$
Высокотемпературный кварц	$LiAlSiO_4$ (высокотемпературный эвкриптит)
Китит	$LiAlSi_2O_6$ (бета-сподумен) [17]

дается в общем бо́льшими или меньшими нарушениями основной решетки кремнезема. Начинепные производные обычно не проявляют того полиморфизма, который был бы строго аналогичен полиморфизму самого кремнезема, главным образом вследствие изменений устойчивости структур, вызванных вхождением начиняющих (stuffing) атомов и изменением прочности связи Si-O.

ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ, ВЫДЕЛЕННЫЕ ОШИБОЧНО ИЛИ НЕДОСТАТОЧНО ОБОСНОВАННО

Значительное количество модификаций SiO_2, помимо упомянутых выше, было выделено без должного обоснования или лишь умозрительно. Многие из таких модификаций определялись на основании оптических данных. Среди них можно указать две двуосные формы, выделенные на основании оптического явления, наблюдающегося при 573° в процессе инверсии высокотемпературного кварца в низкотемпературный [6]: моноклинную форму, выделенную на основании аномального дихроизма аметиста [7], и формы различных типов волокнистого кремнезема, выделенные по знаку оптического удлинения и другим характеристикам (люссатит, кварцин, псевдохалцедонит, кубосилицит и т. д.) [8]. Сообщалось о низкотемпературной модификации кварца [9], лишенной пьезоэлектрических свойств, существование которой не было подтверждено, и о метастабильной модификации тридимита с инверсией около 440°, обнаруженной при дилатометрическом исследовании [10]. При прокаливании кремнекислоты [11] получили несколько недостаточно полно охарактеризованных фаз, одна из которых, по-видимому, идентична кититу. В силикатном расплаве [12] были обнаружены призматические кристаллы, которые, возможно, представляют новую модификацию кремнезема. Предполагаемая триклинная форма кремнезема — вестан [13],— обнаруженная в виде фенокристаллов в изверженных породах, оказалась кварцем, тогда как асманит [14] из метеоритов идентичен тридимиту. Аналогичным образом и ройит [15] несомненно представляет собой кварц.

При окислении SiO_2 в условиях высоких температур была получена волокнистая ромбическая полиморфная разновидность, очевидно изоструктурная с SiS_2. Гипотетические полиморфные модификации можно получить путем экстраполяции от силикатов, в которых имеет место совокупный механизм растворимости твердых веществ и которые посредством такого механизма теоретически переходят в SiO_2 как конечный член.

Ссылки на литературу

1. Roy, Roy, Osborne, J. Am. Ceram. Soc., 36, 185, 1953.
2. Zachariasen, Zs. Kr., 67, 226, 1928.
3. Brill, De Bretteville, Am. Min., 33, 750, 1948; Winkhaus, Jb. Min., 83, I. 1951.
4. Dachille, Glasser, Acta Ctyst., 12, 820, 1959.
5. Buerger, Am. Min., 39, 600, 1954.
6. Steinwehr, Zs. Kr., 99, 292, 1938; Naturwiss., 25, 348, 1937.
7. Pancharatham, Proc. Indian Ac. Sci., 40A, 196, 1954; Trommsdorf, Jb. Min., Beil. Bd. 72, 464, 1937.
8. Michel-Lévy, Munler-Chalmas, Bull. soc. min., 15, 161, 1892; C. R., 110, 649, 1890; Wallerant, Bull. soc. min., 20, 52, 1897; Lacroix, C. R., 130, 430, 1900; Bombicci, Mem. accad. sci. ist. Bologna, 8, 67, 1899; Jb. Min., 1, 189, 1901; Riva, Zs. Kr., 31, 406, 1899; Lengyel, Föld. Közl., 66, 278, 1936.
9. Osterberg, Phys. Rev., 49, 552, 1936; см. также Balamuth, Rose, Quimby, Phys. Rev., 49, 703, 1936; Pavlovic, Pepinsky, J. Appl. Phys., 25, 1344, 1954.
10. Travers, Goloubinoff, Rev. métall., 23, 27, 100, 1926.
11. Endell, Kolloid.-Zs., 111, 19, 1948.
12. Fouqué, Lévy, Synth. des min. et des roches, Paris, 1882, 88; Morozewicz, Min. Mitt., 18, 158, 1898.
13. Jenzsch, Ann. Phys., 105, 320, 1878.
14. Maskelyne, Phil. Trans., 161, 361, 1871.
15. Sharma, Proc. Indian Ac. Sci., 12B, 215, 1940.
16. Weiss, Weiss, Zs. anorg. Chem., 276, 95, 1954.
17. Skinner, Evans, Am. J. Sci., 258A, 312, 1960.
18. Boyd, England, J. Geophys. Res., 65, 749, 1960.

КВАРЦ

Кварц. Кристаллос (κρύσταλλος греч.), кристаллус (Crystallus. лат.) по Плинию (Plinv. Nat. Hist., 37, 9, 10, 77 г. н. э.). Дымчатый кварц (Mormorion) по Плинию (Plinv, 37, 63). Морион (Morion). Кварц (Quartz. англ.; Kiesel, нем.; Qvarts, швед.; Quarzo, итал. Cuarzo. испан.; Quartz, франц.).

Хейторит (Haytorite) по Трипе (Tripe, Phil. Mag., 1, 40, 1827). Коттерит (Cotterite) по Харкнессу (Harkness, Min. Mag., 2, 82. 1878). Ройит (Royite) по Шарма (Sharma, Proc. Indian Ac. Sci., 12B, 215, 1940).

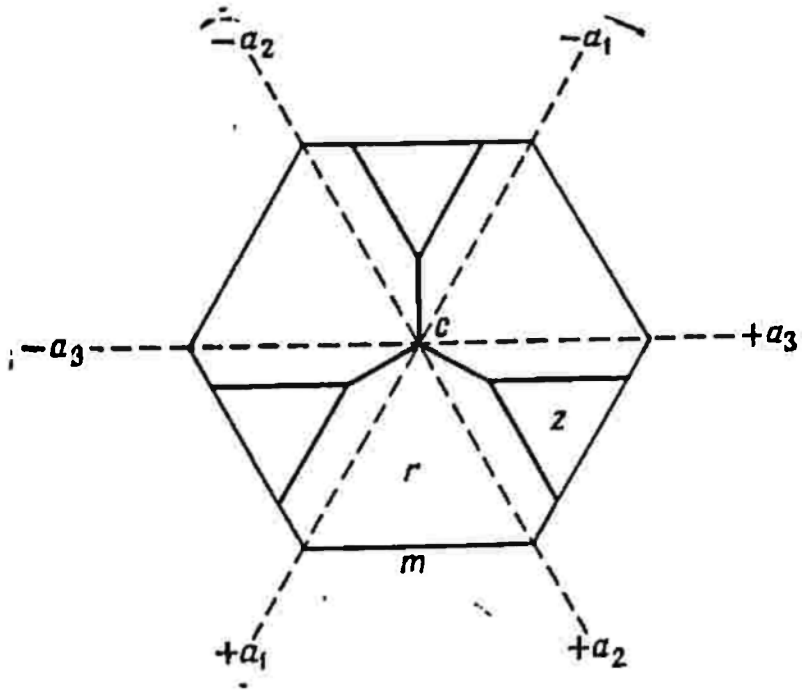
СИММЕТРИЯ

Кварц относится к тригонально-трапецоэдрическому классу (3 2) симметрии тригональной сингонии. Кристаллическая решетка — гексагонального типа. В кристаллах тригонально-трапецоэдрического класса присутствуют одна ось третьего порядка и три нормальные к ней полярные оси второго порядка, расположенные под углом 120° друг к другу. Не имеется ни центра, ни плоскости симметрии. Ниже перечислены обычные и редкие формы кварца.

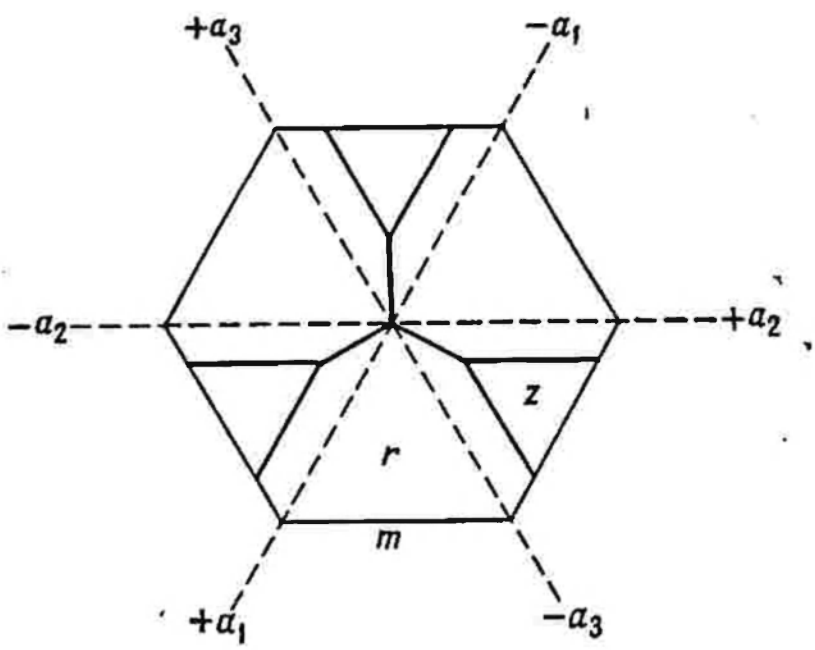
Формы тригонально-трапецоэдрического класса симметрии

Пинакоид	{0001}	
Призма гексагональная	{10$\bar{1}$0}	
Призмы тригональные (правая и левая)	(л) {2$\bar{1}\bar{1}$0}	(п) {1120}
Призмы дитригональные (правая и левая)	(л) {$l\bar{k}\bar{h}$0}	(п) {$hk\bar{i}$0}
Ромбоэдры (положительный и отрицательный)	(+) {$h0\bar{h}l$}	(—) {$0h\bar{h}l$}
Дипирамиды тригональные (правая и левая)	(л){2$h.h.\bar{h}.l.$}	(п) {$h.h.2\bar{h}.l$}
Трапецоэдры тригональные (положительный и отрицательный; правый и левый)	(+л) {$l\bar{k}\bar{h}l$} (—л) {$khil$}	(+п) {$hk\bar{i}l$} (—п) {$\bar{k}i\bar{h}l$}

Для описания геометрии кварца и кристаллов, построенных из гексагональных и ромбоэдрических решеток, было использовано в общем еще три различных типа расположения кристаллографических осей, помимо установки осей по Браве, которая используется в настоящей книге и по существу во всех кристаллографических работах. Ниже описаны эти положения осей (фиг. 2, 3, 4 и 5). Вейсс [1] разместил положительные концы трех горизонтальных осей a под углом 60° друг к другу, а ось c перпендикулярно плоскости, образуемой этими осями a (фиг. 2). Браве [2] расположил положительные концы осей a под углом 120° друг к другу (фиг. 3), а ось c также перпендикулярно плоскости, ими образуемой, при этом он получил адекватное расположение ромбоэд-

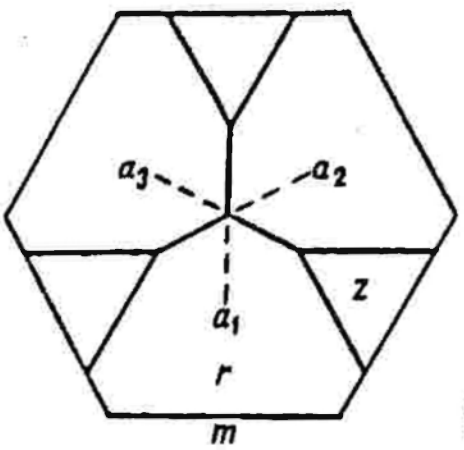


Фиг. 2.

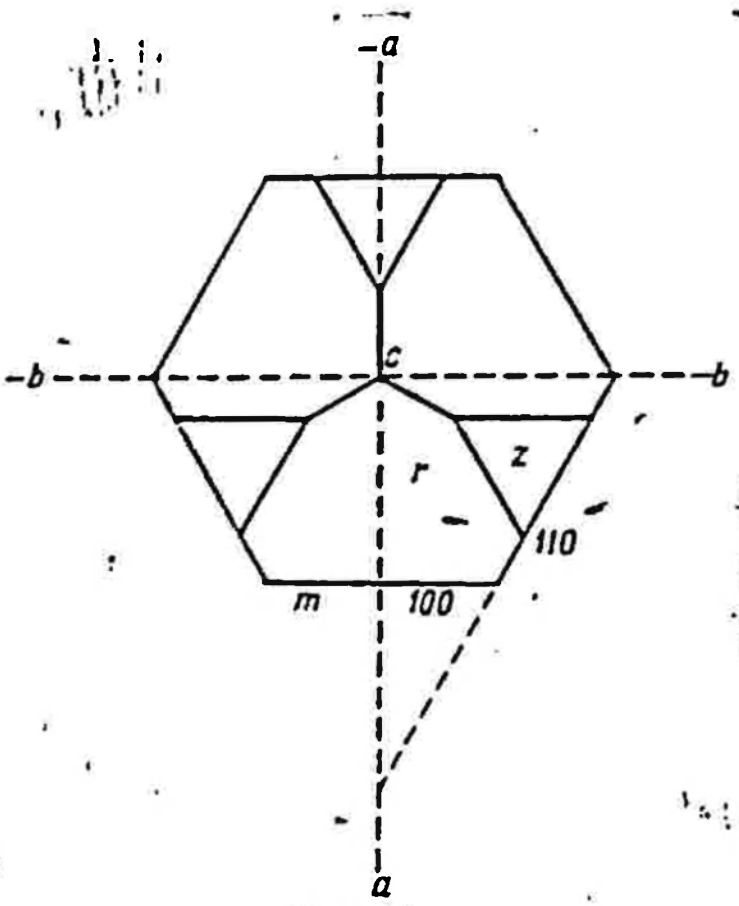


Фиг. 3.

рических решеток. Эти четырехзначные символы $\{hk\bar{i}l\}$ известны в настоящее время как символы Браве. Миллер [3] расположил три аналогичные оси не в одной плоскости, а параллельно полярным ребрам ромбоэдра (фиг. 4). Определяющей константой в данном случае является межосевой угол α вместо отношения осей $a:c$, как в установке Браве. Положение осей Миллера имеет некоторое преимущество при описании кристаллов с ромбоэдрической решеткой, но неудобно для описания гексагональных решеток. Шрауф [4] применил ортогональную псевдогексагональную установку (фиг. 5), причем отношение



Фиг. 4.

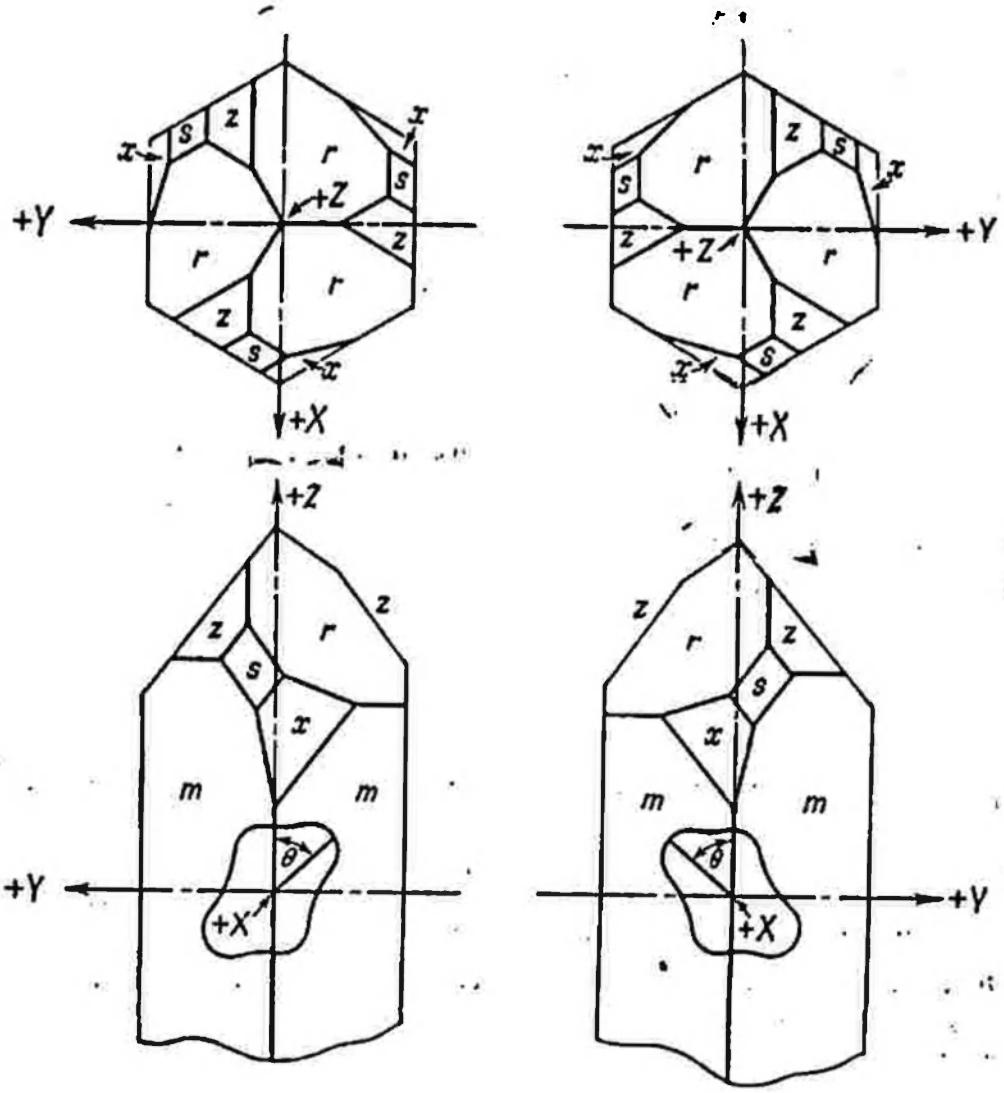


Фиг. 5.

Фиг. 2—5. Расположение кристаллографических осей по Вейссу [1] (фиг. 2), Браве [2] (фиг. 3), Миллеру [3] (фиг. 4) и Шрауфу [4] (фиг. 5).

$b:a=1:\sqrt{3}$. В этом случае, как и для положения осей Миллера, ни одна форма гексагонального кристалла не может быть выражена единой системой индексов граней.

Помимо так называемых кристаллографических, или геометрических, осей, рассмотренных выше, для описания пьезоэлектрических и других физических свойств кварца часто пользуются



Фиг. 6. Расположение пьезоэлектрических осей в правом и левом кварце.

дополнительной установкой с взаимоперпендикулярными осями. Эти оси также по-разному выбирались и обозначались. Одно из предложенных [5] положений осей для описания упругих и пьезоэлектрических свойств правого и левого кварца показано на фиг. 6. Некоторые авторы применяли правостороннее положение осей для описания как правого, так и левого кварца.

ЭНАНТИОМОРФИЗМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Класс кристаллов, к которому относится кварц, характеризуется энантиоморфизмом. Этим термином (от греческих слов *энантиос* — противоположный и *морфозис* — форма) обозначаются соотношения между двумя идентичными, но не совместимыми объектами, каждый из которых является зеркальным отражением другого. В структурном отношении кварц принадлежит к той или другой из этих двух энантиоморфных простран-

ственных групп, причем на основании признаков и терминологии, описанных ниже, для *структурно правых* кристаллов применяется обозначение $P3_12$, а для *структурно левых* кристаллов — $P3_22$.

Однако энантиоморфизм кварца всегда описывался на основании морфологических, оптических и других зависящих от структуры характеристик, увязанных друг с другом в систему рядом условных положений.

Эти повсеместно применяющиеся и принятые в настоящей работе правила описания энантиоморфизма кварца согласуются с морфологическим критерием Вейсса [6]. Однако характер энантиоморфизма, выявляющийся по видимым морфологическим и другим признакам, который можно назвать условным, *противоположен* характеру энантиоморфизма кристаллической структуры. Таким образом, морфологически правый кристалл в структурном смысле является левым, и наоборот. Поэтому термины «правый» и «левый» в том смысле, в каком они используются в настоящей книге и в литературе вообще, относятся к условному энантиоморфизму и заведомо неверны в приложении к внутренней структуре кварца.

Энантиоморфизм кварца в кристаллической структуре выражается в спиральном расположении тетраэдров SiO_4 или атомов Si в направлении осей третьего порядка, как это показано для части кристаллической структуры на фиг. 9 (стр. 35). Здесь уместно вспомнить основное правило в отношении этого явления, так называемое правило спирали или винта, которое наилучшим образом можно понять по аналогии с действием штопора. Спираль штопора правосторонняя, если он входит в пробку при движении от наблюдателя и при этом вращается по движению часовой стрелки. Если ось спирали расположена вертикально и перпендикулярно к линии зрения, то спираль, или резьба, правостороннего штопора направлена вверх и направо. Почти все штопоры, шурупы и т. п. имеют правостороннюю спираль, или резьбу, и называются правосторонними. Это обусловлено главным образом тем, что у большинства людей сильнее развита правая рука.

В структуре кварца, показанной на фиг. 9, атомы распределяются по левосторонней спирали, и в структурном отношении этот кварц описывается как левосторонний. Однако этот же кварц мог бы быть описан как правосторонний на основании некоторых традиционных признаков, характеризующих морфологию кристалла и направление вращения плоскости поляризации при прохождении света через кристалл в направлении к наблюдателю. Вследствие центросимметрии дифракции рентгеновских лучей (закон Фриделя) установление энантиоморфной группы

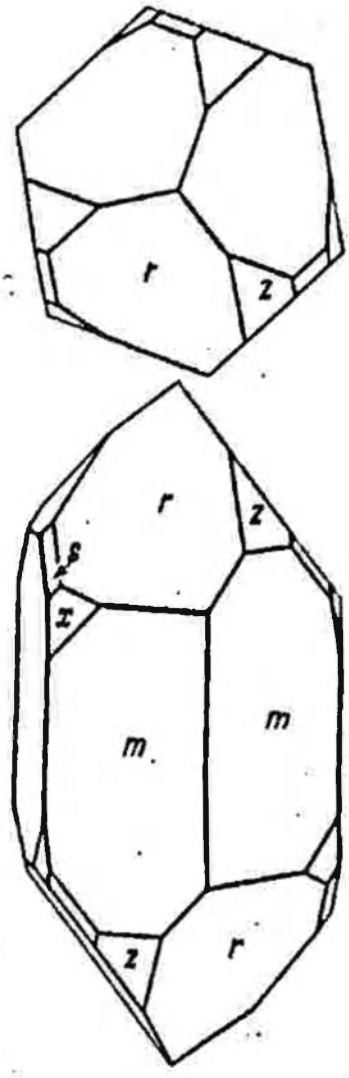
кварца возможно лишь с применением специальных рентгеновских методов. Однако, как обнаружили совсем недавно, характер энантиоморфизма структуры кварца можно определить по аномальному рассеиванию, возникающему в том случае, когда атомы в кристалле (в данном случае атомы Si) обладают характерной абсорбцией точно в длинноволновой части монохроматического излучения, использованного для получения дифракционного эффекта. Теоретическое рассмотрение этого явления свидетельствует, что структурно левый кварц, обладающий соответствующим винтовым расположением атомов, должен проявлять признаки правого в морфологии кристаллов и обычных оптических свойствах.

Это соотношение между энантиоморфизмом структуры, с одной стороны, и энантиоморфизмом, проявляющимся в форме кристаллов, и вращением плоскости поляризации, с другой стороны, было предсказано Ниггли в 1926 г. [8].

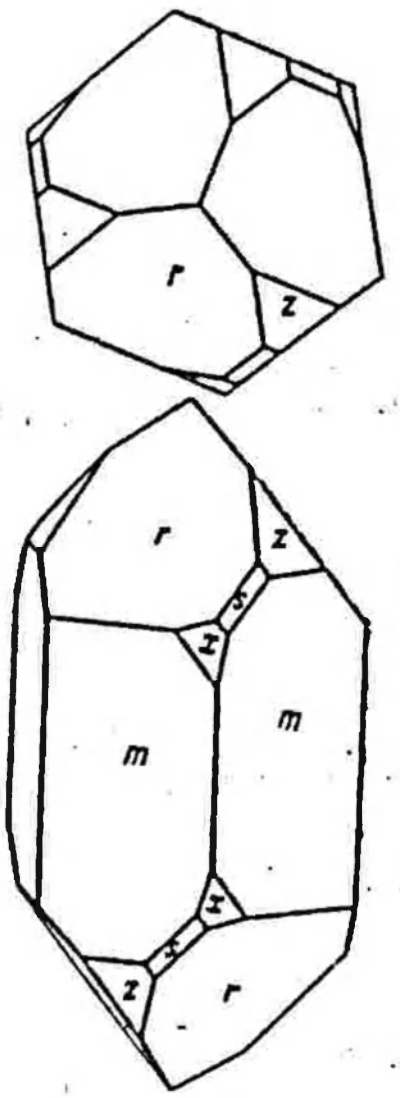
ЭНАНТИОМОРФИЗМ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ФОРМ

При рассмотрении морфологических признаков кристаллографы большей частью руководствовались правилом Вейсса [1], описавшего энантиоморфизм в кварце независимо от Гершеля. Это правило впоследствии было распространено на все подобные кристаллы. Согласно правилу Вейсса, правосторонний кристалл кварца имеет тригональную пирамиду у верхнего правого угла той грани призмы, которая расположена ниже положительной грани ромбоэдра $r\{10\bar{1}1\}$, тогда как полосчатость у правого кварца, если она присутствует, направлена на грани s вверх и направо. Положительная правая грань тригонального трапецоэдра x расположена сходным образом. Грани правой тригональной призмы $a\{11\bar{2}0\}$, очень редко встречающиеся у кварца, располагаются в таком случае вдоль ребра призмы ниже граней s и x. Обратные соотношения имеют место в левостороннем кристалле кварца. На фиг. 8 показан правосторонний кристалл, а на фиг. 7 — левосторонний. Эти фигуры не являются зеркальным отражением одна другой (тогда как в действительности кристаллы расположены именно таким образом), поскольку они изображены в наклонной проекции. По отношению к правостороннему кристаллу Вейсс употреблял термин «правозакрученный» (rechtsgewundenen) кристалл и характеризовал его как кристалл, в котором грани s и x (причем грань x обычно несколько вытянута) наклонены справа налево, как в правостороннем винте. Положительные и отрицательные грани ромбоэдра r и z могут быть перепутаны; грань r отражает рентгеновские лучи сильнее грани z примерно в $1^1/_3$ раза, обычно она

больше по размеру и имеет более блестящую поверхность. Для различия граней используют, кроме того, фигуры, получаемые при травлении (см. разд. «Эффекты травления»). Основываясь на противоположном оптическом вращении (бразильского двойника) аметиста. Брюстер [9] предполагал существование двух



Фиг 7. Левый кварц.



Фиг. 8. Правый кварц.

типов кварца, однако впервые этот факт был установлен Гершелем [10]. В дальнейшем Дове [11] описал связь между морфологией и оптическим энантиоморфизмом. Бийо [12] еще раньше предположил, что вращение плоскости поляризации вызывают основные частицы (молекулы) кремнезема и оно не зависит от способа их упаковки. Кристаллы, называемые в морфологическом отношении левосторонними, согласно правилу Гершеля, основанному на вращении плоскости поляризации, являются в то же время правосторонними по правилу Вейсса. Гаюи [13] привел в своей работе изображения кристаллов как право-, так и

левостороннего кварца, хотя они и не относились к одним и тем же формам. Трапецоэдрические кристаллы Гаюи — все левосторонние; один из кристаллов с тригональной пирамидой — правосторонний, а другие имеют эту форму, повторяющуюся на всех углах вследствие двойникования по дофинейскому закону (в то время неизвестному). Каппелер (Cappeler, 1723 г.) также изобразил кристаллы с гранями *s* и *x*, один из которых, очевидно, представлял собой дофинейский двойник.

ЭНАНТИОМОРФИЗМ В ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ

При описании энантиоморфизма в оптических свойствах кварца чаще всего пользуются правилом Бийо [12]. Это правило в конечном счете идентично морфологическому правилу Вейсса. Бийо обнаружил, что кварц вращает плоскость поляризаци света, проходящего параллельно оптической оси, либо в правую, либо в левую сторону (вращение плоскости поляризации открыл еще раньше Араго в 1811 г.). По правилу Бийо кварц называется правосторонним, если вращение плоскости поляризации происходит по часовой стрелке, когда наблюдатель смотрит через анализатор в направлении источника света. В современных исследованиях применяют вращение по часовой стрелке анализатора; (воображаемая) спираль, воспроизводящая вращение плоскости поляризации по часовой стрелке при прохождении света через кристалл в направлении к наблюдателю, является левосторонней, как и по структурному правилу.

Если используется пластинка правостороннего кварца, вырезанная перпендикулярно оптической оси, то вращение анализатора по часовой стрелке будет приводить к возникновению поляризационных цветов параллельного пучка белого света, сменяющихся в порядке увеличения их светопреломления, или уменьшения по шкале Ньютона, от красного к фиолетовому свету. В проходящем свете в левосторонней пластинке кварца при вращении николя по часовой стрелке наблюдается обратный порядок смены цветов, от фиолетового к красному. В монохроматическом свете при вращении николя вправо или влево соответственно происходит угасание в право- или левосторонием кристалле. В сильно сходящемся пучке белого света или монохроматическом свете концентрические кольца коноскопической фигуры движутся к центру в правосторонней пластинке и к периферии в левосторонней пластинке при вращении анализатора по часовой стрелке. Свои оптические наблюдения Бийо не связывал с морфологией кристаллов, и в действительности он еще не предполагал существования двух морфологически энантиоморфных типов кварца.

Гершель [10] применил противоположное правило для описания вращения плоскости поляризации. Он рассмотрел оптические явления, возникающие при вращении анализатора, когда наблюдатель смотрит от источника света в направлении его распространения. Направление вращения анализатора, требуемое для получения тех же оптических явлений, что и по правилу Бийо, в этом случае противоположное, что обусловливает и прямо противоположное название группы энантиоморфности. Правило Бийо следует применять потому, что оно было предложено первым и соответствует приемам определения энантиоморфности по морфологическим признакам, а также правилам выявления энантиоморфизма, обычно используемым применительно к эффектам травления, пироэлектрическим и пьезоэлектрическим свойствам.

Правила описания различных проявлений энантиоморфизма кварца в научной и технической литературе часто формулируются нечетко или используются в противоречии одно с другим. Правила Вейсса и Гершеля часто применяются отдельно в отношении морфологических и оптических свойств, при этом между ними не проводится четкого различия. Особенная путаница имеет место в литературе, посвященной описанию упругих и пьезоэлектрических свойств кристаллов кварца. Дополнительные осложнения, возникающие в этом случае, обусловлены тем, что в уравнениях, связывающих упругие и пьезоэлектрические константы правого и левого кварца при одинаковом принятом взаимоперпендикулярном расположении осей, вращение по часовой стрелке принимается с разным знаком — либо положительным, либо отрицательным. В литературе часто приводятся примеры сопоставления этих приемов [5]. Преимущество описания этих свойств на основании правостороннего расположения взаимоперпендикулярных осей координат в правом кварце и левостороннего их расположения в левом кварце (фиг. 6) заключается в том, что упругие и пьезоэлектрические константы при этом не меняют своих знаков.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ПРАВОГО И ЛЕВОГО КВАРЦА

Распространенность в природе право- и левостороннего кварца почти одинакова. Левый кварц встречается чаще правого примерно на 1% (табл. 4). В некоторых работах [14] рассматривались возможные значительные различия в распространенности правого и левого кварца в разных районах. Данные [15], указывающие на слишком большие различия и основанные на изучении небольшого количества образцов, не были включены в

Таблица 4

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ПРАВОГО И ЛЕВОГО КВАРЦА

Количество изученных кристаллов	Левый, %	Правый, %	Район	Литературный источник
4442[1]	50,05	49,95	Бразилия	[17]
2415	50,68	49,32	Бразилия, Колумбия	[18]
1811	50,6	49,4	Швейцария	[21]
6404[2]	50,61	49,39	СССР	[14]
298 (несдвойникованные)	50,7	49,3	США, Аляска	[19]
383 (дофинейские двойники)	50,1	49,9	» »	[19]
214 (несдвойникованные)	52,3	47,7	Австрия	[20]
840 (дофинейские двойники)	50,7	49,3	»	[20]
Всего 16 807 (средневзвешенное)	50,5	49,5		

[1] Эти данные, по-видимому, не очень точные, ввиду того что нет указаний на наличие и распространенность бразильских двойников.

[2] Эта цифра получена после вычитания 931 кристалла, характерных для тех районов, частота встречаемости в которых отличалась более чем на 5% от среднего значения для остальных районов. Если включить и эти данные, то распространенность левых кристаллов (7335 кристаллов) будет составлять 51,15%.

табл. 4. В ряде работ, посвященных этому вопросу, были высказаны некоторые общие положения — например, что правый и левый кварц распространены (почти) одинаково, а также что левый кварц встречается чаще правого [22]. Правый и левый кварц служат катализаторами в процессе превращения некоторых рацематов соответственно в правые и левые кристаллические формы [16].

Ссылки на литературу

1. Weiss, Abh. Ak. Wiss. Berlin, 318, 1816—17.
2. Bravais, J. école polytechn., 20, 117, 1851.
3. Miller, Treatise on Cryst., 1839.
4. Schraul, Ann. Phys., 114, 221, 1861.
5. Cady, van Dyke, Proc. Inst. Radio Eng., 30, 495, 1942.
6. Weiss, Abh. Ak. Wiss. Berlin, Phys. Kl., 187, 1836.
7. de Vries, Nature, 181, 1193, 1958.
8. Niggli, Zs. Kr., 63, 295, 1926.
9. Brewster, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 9, 139, 1823.
10. Herschel, Trans. Cambridge Phil. Soc., 1, 43, 1821.
11. Dove, Ann. Phys., 40, 607, 1837; Jb. Min., 550, 1838; Mitt. Ges. Naturforsch. Freunde Berlin, 37, 1836.
12. Biot, Mem. cl. sci. math. phys., inst. imp. France, 1, 241—243, 1814.
13. Haüy, Traité de minéralogie, Paris, 1801 (sec. ed. 1822).
14. Vistelius, Mém. soc. russe min., 79, 191, 1950; Laemmlein, Mém. soc. russe min., 73, 94, 1944.

15. Bindrich, Ze. Kr., 59, 113, 1924; Thompson, Rocks and Min., 12, 38, 1937; Osann, Jb. Min., 1, 108, 1891; Mügge, Jb. Min., 1, 1, 1892; Heritsch, Min. Mitt., 3, 115, 1953.
16. Schwab, Rudolph, Naturwiss., 20, 363, 1932.
17. Trommsdorff, Jb. Min., Beil. Bd., 72, 464, 1937.
18. Hurlbut, Am. Min., 31, 443, 1946.
19. Gault, Am. Min., 34, 142, 1949.
20. Brandenstein, Heritsch, Min. Mitt., 2, № 4, 424, 1951.
21. Friedlaender, Beitr. Geol. Schweiz., Geotech. Ser., Lfg. 29, 29, 87, 1951.
22. van Dyke, Proc. Inst. Radio Eng., 28, 399, 1940.

СТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Кристаллическая структура кварца основывается на гексагональной решетке. Элементарная ячейка имеет номинальные размеры a_0 4,913 Å, c_0 5,405 Å и состоит из Si_3O_6. Эти атомы сгруппированы в соответствии с энантиоморфной разновидностью в две пространственные группы $D_3^4 = C\,3_1 2$ и $D_3^6 = C\,3_2 2$. В группе $D_3^4 = C\,3_1 2$ атомы расположены следующим образом:

$$\text{Si}: (a)\ \bar{u},\ \bar{u},\ \tfrac{1}{3};\ u,\ 0,\ 0;\ 0,\ u,\ \tfrac{2}{3};$$

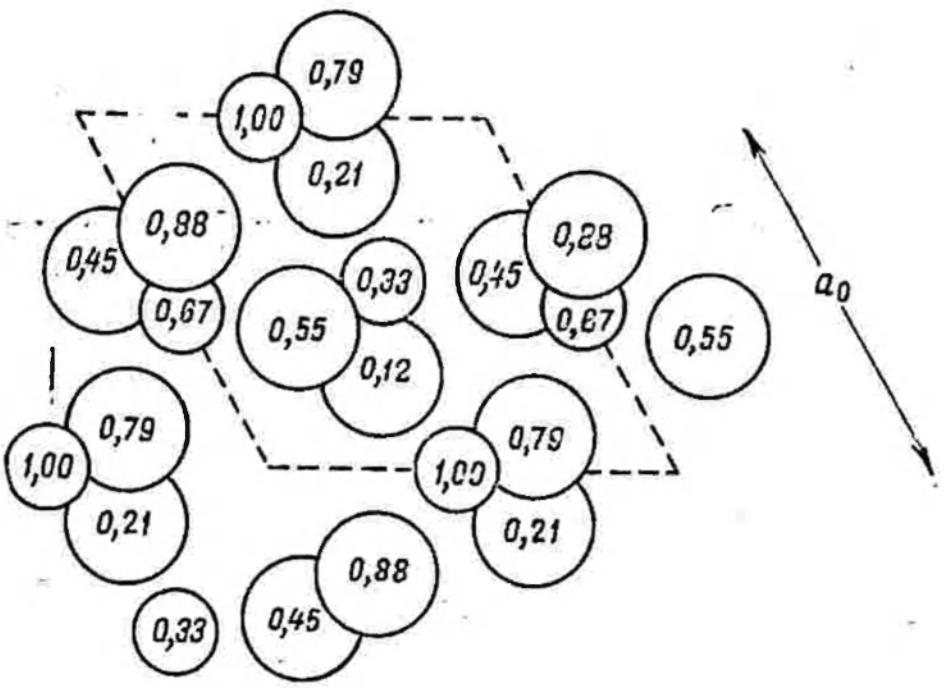
$$\text{O}: (c)\ xyz;\ y-x,\ \bar{x},\ z+\tfrac{1}{3};\ \bar{u},\ x-y,\ z+\tfrac{2}{3};$$

$$x-y,\ \bar{y},\ \bar{z};\ y,\ x,\ \tfrac{2}{3}-z;\ \bar{x},\ y-x,\ \tfrac{1}{3}-z.$$

Параметры [1]: $u=0{,}465$; $x=0{,}415$; $y=0{,}272$; $z=0{,}120$ (пределы точности для всех данных $\pm 0{,}003$).

Атомы Si находятся в четверной координации по отношению к кислороду, и вместе они составляют тетраэдры (SiO_4), которые являются основной структурной единицей во всех известных полиморфных модификациях SiO_2 и в силикатах вообще. В кварце каждый атом кислорода связан с двумя атомами Si, т. е. атомы кислорода, расположенные в вершинах одного тетраэдра (SiO_4), одновременно принадлежат соседним тетраэдрам; так образуется пространственная кристаллическая решетка. Подобные соотношения атомов наблюдаются и в других полиморфных модификациях SiO_2, однако расположение атомов в них иное. Тетраэдр (SiO_4) кварца имеет почти симметричную форму, причем расстояние Si-O равно 1,61 Å. Каждый атом кислорода, кроме двух атомов Si, окружен еще шестью соседними атомами кислорода, размещенными на расстояниях от 2,60 до 2,67 Å. Связи Si-O имеют примерно наполовину ковалентный, а наполовину ионный характер.

На фиг. 9 показаны детали расположения атомов в структуре кварца. Энантиоморфизм кварца заключается в спиральном расположении атомов Si или тетраэдров (SiO_4) вдоль оси



Фиг. 9. Распределение атомов в низкотемпературном кварце - в проекции на (0001). Структура левостороннего типа.
Маленькие кружки — атомы кремния, большие — атомы кислорода.

третьего порядка пространственной группы; при этом структурно правосторонняя спираль проявляется у морфологически левого кварца, а структурно левосторонняя спираль — у правого кварца. Характер энантиоморфизма структуры невозможно установить рентгеновскими методами, за исключением метода с применением Cr$K\alpha$-излучения, вследствие центросимметрической природы самих дифракционных эффектов. Однако при Cr$K\alpha$-излучении, которое имеет длину волны, близкую к резонансному уровню Si, можно наблюдать различия между интенсивностями рефлексов $hki\bar{l}$ и $\overline{hkil}$, что, следовательно, позволяет непосредственно определить энантиоморфную группу [2].

Касаясь истории изучения структуры кварца, следует отметить, что первый анализ кристаллической структуры кварца был выполнен в 1926 г. Гиббсом [3] после определения более простой структуры высокотемпературного кварца Браггом и Гиббсом [4] и Уайкоффом [5]. Структура низкотемпературного кварца и ее соотношение со структурой высокотемпературного кварца были установлены посредством постулированного механизма

смещения атомов Si из их положений в высокотемпературном кварце в течение инверсии типа превращений смещения этих полиморфных модификаций при 573°. Это смещение, при котором не нарушаются связи Si-O-Si и не изменяется характер энантиоморфизма структуры, приводит к исчезновению одной оси второго порядка высокотемпературного кварца и замене оси шестого порядка осью третьего порядка. Одновременно было установлено, что основная структурная единица кристобалита и тридимита представлена, как и в модификациях кварца, тетраэдром SiO_4 [6]. В более поздних работах [7] были уточнены атомные параметры низкотемпературного кварца. Тип кристаллической решетки и размеры элементарной ячейки кварца впервые были определены В. Х. Браггом в 1914 г., а пространственная группа (энантиоморфная) была установлена позднее [9] на основании его рентгеноструктурных данных. Центросимметрическое расположение точечных рефлексов кварца (симметрия Лауэ) было определено по лауэграммам Ринне [10] в 1915 г. Первые порошкограммы кварца, кристобалита, кварцевого стекла и кремнеземного геля были сделаны [11] в 1917 г. Структурная идентичность халцедона и кварца и прокаленных халцедона и кварца кристобалиту была установлена Галлом [12] на основании данных порошкограмм в 1922 г.

До внедрения рентгеновских методов изучения структура кварца рассматривалась с позиций его оптических свойств [13], пьезоэлектрических и пироэлектрических характеристик [14], а также геометрических соотношений его кристаллов и других полиморфных разновидностей.

Ссылки на литературу

1. Brill, Hermann, Peters, Ann. Phys., 41, 233, 1912; Naturwiss., 27, 676, 1939.
2. de Vries, Nature, 181, 1193, 1958.
3. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London, 110A, 443, 1926.
4. Bragg W. H., Gibbs, Proc. Roy. Soc. London, 109A, 405, 1925.
5. Wyckoff, Am. J. Sci., 11, 101, 1926; Zs. Kr., 63, 507, 1926.
6. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London, 113A, 351, 1926; Wyckoff, Am. J. Sci., 9, 448, 1925; Zs. Kr., 62, 189, 1925.
7. Wei, Zs. Kr., 92, 355, 1935; Machalschki, Zs. Kr., 94, 222, 1936; Brill, Hermann, Peters, 1942.
8. Bragg W. H., Proc. Roy. Soc. London, 89, 575, 1914; Bragg W. H., Bragg W. L., X-rays and Crystal Structure, London, 1915.
9. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London, 107A, 561, 1925; Huggins, Phys. Rev., 19, 363, 1922; Bragg W. H., Gibbs, 1925.
10. Rinne, Sitzber. Sachs. Ak. Wiss., Math. Phys. Kl., Leipzig, 67, 303, 1915.
11. Kyropoulos, Zs. anorg. Chem., 99, 197, 1917.
12. Hull, in Washburn and Navlas, Proc. Nat. Ac. Scl., 8, 1, 1922.
13. Sohncke, Mathem. Ann., 9, 504, 1876; Ann. Phys. Erg. Bd. 8, 16, 1878;

Zs. Kr., 13, 229, 1887; Wulff, Zs. Kr., 17, 629, 1890; Beckenkamp, Zs. anorg. Chem., 110, 290, 1920.
14. Kelvin, Phil, Mag., 36, 331, 1893; Beckenkamp, Zs. Kr., 32, 18, 1899
15. Beckenkamp, Zs. Kr., 34, 569, 588, 1901; 36, 483, 1902; Sosman, Properties of Silica, New York, 1927, Ch. 15, 16.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Параметры элементарной ячейки природного кварца варьируют довольно сильно, но ни пределы этих колебаний, ни параметры для минерала идеального состава SiO_2 точно не установлены[1]. Средним размерам элементарной ячейки бесцветного природного кварца, по-видимому, ближе всего отвечают следующие величины:

$$a_0 4{,}90290 \pm 0{,}0003;\ c_0 5{,}39365 \pm 0{,}0003$$ (в kX при 18° C).

Приведенные отклонения, вероятно, и отражают пределы колебаний параметров элементарной ячейки в исследованном материале. В табл. 8 сведены данные индицированных межплоскостных расстояний d и углы 2θ, вычисленные на основании указанных размеров элементарной ячейки. Экспериментальные измерения, на которых основываются эти размеры, были проведены на ограненных кристаллах низко- и среднетемпературного гидротермального кварца. В настоящее время отсутствуют точные измерения для зерен кварца, кристаллизовавшихся в изверженных породах или в иной высокотемпературной обстановке из глиноземистых сред, для которых можно ожидать более значительные вариации размеров элементарной ячейки.

В табл. 5 приведены имеющиеся в литературе параметры элементарной ячейки кварца, определенные с довольно высокой точностью, примерно 0,00003 или даже больше. В табл. 6 сведены те же данные, точность которых (известная или предполагаемая) ниже, но все же составляет примерно $\pm 0{,}0002$. Кроме того, опубликованы данные многочисленных измерений, точность которых невысока или не указана. В табл. 7 перечислены межплоскостные расстояния $(23\bar{5}4)$, вычисленные для некоторых образцов природного и синтетического кварца, для которых были определены температуры инверсии высокотемпературного кварца в низкотемпературный. Размеры элементарной ячейки на основании этих межплоскостных расстояний вычислить нельзя,

[1] Последние данные о параметрах элементарной ячейки см. в статье А. И. Белковского «Прецизионные определения параметров элементарной ячейки и температуры $\alpha \rightleftarrows \beta$ превращения кварца из некоторых месторождений Среднего и Южного Урала» (Докл. АН СССР, 154, № 1, 111, 1964; там же см. библиографию работ советских авторов, посвященных этому вопросу).— *Прим. ред.*

Таблица 5

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ КВАРЦА (НАИБОЛЕЕ ТОЧНЫЕ ДАННЫЕ)[1]

a_0, Å, при 25°	c_0, Å, при 25°	a_0, kX, при 18°	c_0, kX, при 18°	c_0/a_0	$d(hk\bar{i}l)$, kX, при 18°	Другие данные	Образец	Литературный источник
	5,404852		5,393616				Не описан	[6]
4,91361	5,40495	4,90320	5,39371	1,10004			» »	[7]
					3,33666(10$\bar{1}$1)		» »	[8]
					1,177628(1340)		» »	[9]
					3,336274(10$\bar{1}$1)		» »	[10]
4,913303		4,902890					» »	[11]
4,912996	5,404567	4,902585	5,393333	1,10010		Температура инверсии	Бразилия, бесцветный	[12]
4,913631	5,405053	4,903219	5,393818	1,100056			Синтетический, 290°	[12]
4,913250	5,404765	4,902839	5,393530	1,100083			Синтетический, 380°	[12]
4,913144	5,404736	4,902735	5,393500	1,10010			Синтетический, 390°	[12]
4,91329	5,40486	4,90288	5,39362	1,10009		Плотность	Не описан	[13]
4,91350	5,40507	4,90309	5,39383	1,100088		Химический анализ, температура инверсии, плотность, показатели преломления	Арканзас, бесцветный	[2]

[1] Параметры, приведенные в ангстремах при 25° С, пересчитаны из первоначальных данных в kX при 18° путем умножения на коэффициенты пересчета Å = kX (1,00202) и термические коэффициенты Джеффи [18].

так как отношение c_0/a_0 для большинства образцов неизвестно. В табл. 7*A* приведены данные анализировавшихся кристаллов кварца из швейцарских месторождений.

Стало давно известным фактом, что в химическом составе кварца наблюдаются небольшие, но весьма важные изменения. Это было установлено большей частью по наблюдениям вариаций таких свойств, например, как показатели преломления или плотность, которые можно было измерить с большой точностью, либо посредством измерений таких свойств, как электросопротивление, которые очень чувствительны к изменениям химического состава. Лишь в последние годы путем непосредственных измерений удалось доказать различия в размерах элементарной ячейки разновидностей кварца. Это связано главным образом с трудностью экспериментального измерения ребер ячейки с требуемой точностью. Кроме того, многие точные измерения параметров ячейки, к сожалению, были выполнены на образцах, у которых не определялись химический состав и такие свойства, как плотность и поведение при облучении, в связи с чем значение наблюдаемых вариаций оставалось невыясненным.

Природа и пределы изменений химического состава кварца, влияние их на размеры и отношение параметров элементарной ячейки до сих пор не вполне понятны. Изменение химического состава в основном происходит вследствие замещения Si на Al и вхождения Li, Na или Al [1] в интерстициальные положения (см. дальше разд. «Химический состав»), что проявляется в основном в увеличении объема элементарной ячейки и уменьшении отношения c_0/a_0. Замещение Si на Al обусловливает увеличение как a_0, так и c_0, но не в одинаковой степени, тогда как вхождение катионов в интерстициальные положения вызывает главным образом увеличение a_0 [1]. Увеличение содержания Al обычно понижает температуру перехода высокотемпературного кварца в низкотемпературный. Размеры элементарной ячейки кварца также увеличиваются при замещении Si на Ge, а температура инверсии при этом возрастает (табл. 7). При замещении Si на Ti, Mn, B и P во всех случаях следует ожидать увеличения объема элементарной ячейки.

Математическая зависимость между количеством Al в виде твердого раствора в кварце и размерами элементарной ячейки последнего неизвестна. Неизвестны также максимальные пределы этих вариаций. Данные, сведенные в табл. 5 и 6, свидетельствуют о том, что в бесцветных кристаллах кварца изменения величины параметров элементарной ячейки по меньшей

[1] В оригинале, по-видимому, опечатка. Должно быть H или OH.— *Прим. перев.*

Таблица 6

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ КВАРЦА (МЕНЕЕ ТОЧНЫЕ ДАННЫЕ, ЧЕМ В ТАБЛ. 3)[1]

a_0, Å, при 25°	c_0, Å, при 25°	a_0, kX, при 18°	c_0, kX, при 18°	c_0/a_0	$d(h\bar{k}i\bar{l})$, kX, при 18°	Другие данные	Образец	Литературный источник
4,913	5,404	4,903	5,393	1,0999			Не описан	[14]
4,91329		4,90288					Не описан (?)	[15]
(4,91329)	5,40451	(4,90288)	5,39327	1,10002				[16]
(4,91333)		(4,90292)			4,24605(10$\bar{1}$0)		Корнуолл, бесцветный	[16]
(4,91321)		(4,90280)			4,24595(10$\bar{1}$0)		Сан-Готард, бесцветный	[16]
(4,91362)		(4,90321)			4,24630(10$\bar{1}$0)		Дарем, молочный	[16]
(4,91350)		(4,90309)			4,21620(10$\bar{1}$0)		Чехия, розовый	[16]
4,91289	5,40442	4,90248	5,39319	1,10009		Химический анализ, плотность, светопреломление	Бразилия, темно-дымчатый	[2]
4,9134	5,4049	4,9030	5,3937	1,10008			Каррара, бесцветный	[2]
4,9141	5,4055	4,90334	5,3943	1,10005			Синтетический, 800°, $NaWO_4$	[2]
4,9144	5,4059	4,9037	5,3947	1,10006			Синтетический, 600°, богат Al	[2]
							Синтетический, 890°, очень богат Al	[2]
4,91375	5,40533	4,9040	5,39410	1,10009		Химический анализ	Бразилия, розовый	[2]
4,9134	5,4049	4,9030	5,3937	1,10003		Неполный анализ	Синтетический, бесцветный	[1]
4,9133	5,4051	4,9029	5,3939	1,10009		То же	То же	[1]
4,9132	5,4050	4,9028	5,3938	1,10011		» »	Калифорния, дымчатый	[1]
4,9132	5,4052	4,9028	5,3940	1,10014		» »	Синтетический, бесцветный	[1]
4,9139	5,4052	4,9035	5,3940	1,09997		» »	То же	[1]
4,9134	5,4047	4,9030	5,3935	1,09999		» »	Бразилия, аметист	[1]
4,9131	5,4047	4,9027	5,3935	1,10006		» »	Аметист, «озелененный»	[1]
4,9134	5,4050	4,9030	5,3938	1,10005		» »	Херкимер, бесцветный	[1]
4,9138	5,4047	4,9034	5,3935	1,09990		» »	Вулканический кварц	[1]
4,9141	5,4052	4,9037	5,3940	1,09993		» »	Розовый кварц	[1]
4,9131	5,4051	4,9027	5,3939	1,10014		» »	Цитрин	[1]

[1] Параметры, приведенные в ангстремах при 25° и в kX при 18°, связаны коэффициентом 1,00202 и термическими коэффициентами Джея [18].

Таблица 7

ТЕМПЕРАТУРА ИНВЕРСИИ И МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦОВ КВАРЦА [17]

a_0, Å	c_0, Å	c_0/a_0	d (2$\bar{2}$4), Å, при комнатной температуре	Нагревание	Охлаждение	Происхождение
4,9131 (4,9027 kX, при 18°)	5,4036 (5,3924)	1,0998	0,79120	573,3°	573,2°	Жильный кварц
			0,79122	572,4	572,7	Фенокристалл, риолит
			0,79122	573,7	573,8	Новакулит
			0,79122	573,6	573,5	Друза в доломите
			0,79123	573,6	574,0	Жеода в известняке
			0,79123	573,7	574,3	Новакулит
			0,79123	573,6	573,4	Жильный кварц (неполный анализ)
			0,79123	—	—	Синтетический
			0,79125	572,8	572,5	Риолитовый туф
			0,79125	573,5	573,5	Друза в известняке
			0,79126	571,8	572,0	Фенокристалл, риолит
			0,79126	570,3	573,2	Неполный анализ
			0,79126	570	574	Друза в сульфидной жиле
			0,79130	571,8	571,9	Зональный пегматит (неполный анализ)
			0,79133	573±2	573±2	Кремнистая порода
			0,79137	571,7	574,2	—
			0,79164	—	—	Синтетический, Ge-содержащий
			0,79167	623 (?)	—	Синтетический, Ge-содержащий
			0,79170	545	564	Пегматит
4,9172 (4,9068 kX, при 18°)	5,4069 (5,3957)	1,0996	0,79179	536	—	Волокнистый (неполный анализ)
			0,79187	592	591	Синтетический, Ge-содержащий

Таблица 7А

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ АНАЛИЗИРОВАВШИХСЯ ОБРАЗЦОВ АЛЬПИЙСКОГО КВАРЦА ПРИ 25° [22]

a_0, Å (±0,0001)	c_0, Å (±0,0001)	Количество атомов на миллион атомов Si				Цвет
		Al	Li	Na	H	
4,9129	5,4049	13	2,5	2,5	3	Дымчатый
4,9133	5,4045	115	66	30	18	Бесцветный
4,9145	5,4055	2350	1250	25	930	Зонально окрашенный

мере составляют 0,0006 по оси a_0 и 0,0005 по оси c_0. Еще большие колебания наблюдаются в синтетическом кварце, полученном из растворов, содержащих Al и щелочи. Параметры a_0 и c_0 элементарной ячейки кварца [2], полученного методом гидротермального синтеза при 890° совместно с $LiAlSiO_4$ в качестве сопутствующей фазы, примерно на 0,0014 kX превышают соответствующие минимальные величины для предположительно почти чистого кварца, определенные с большой точностью. Этот образец очень замедленно переходил из низкотемпературного кварца в высокотемпературный при 556°, т. е. при одной из самых низких из числа приводимых температур этой инверсии [3]. В этом эксперименте первоначально возникшая фаза, по-видимому, была представлена высокотемпературным кварцем, в состав которого Al и Li входят в относительно больших количествах.

Было установлено, что величина a_0 уменьшается, а температура инверсии повышается с увеличением содержания карбоната натрия или силиката натрия в растворах, из которых получают кварц при гидротермальной обработке геля кремнекислоты [4].

Параметры элементарной ячейки розового кварца несколько больше параметров чистого кварца и средних значений этих величин у бесцветного кварца. Кварц, приобретающий при воздействии рентгеновских лучей дымчатую окраску, также должен иметь более крупную элементарную ячейку, чем чистый кварц, поскольку известно, что центры окрашивания в этом случае обусловлены присутствием Al, замещающего Si. По этой же причине у природного дымчатого кварца элементарная ячейка должна быть больше, чем у чистого кварца, однако прямое сравнение дымчатого и бесцветного кварца одного и того же состава пока невозможно, так как еще не выявлен механизм расселения элементов, присутствующих в этом минерале в виде твердых растворов. Изменения размеров элементарной ячейки, происходящие при термическом обесцвечивании дымчатого кварца, видимо, очень незначительны [5]. В электрическом поле ионы Al, замещающие в кварце Si, приобретают способность к миграции, и в участках кристаллов, из которых они удаляются, размеры элементарной ячейки уменьшаются [5].

Точные определения размеров элементарной ячейки микрокристаллических и волокнистых халцедоновых разновидностей кварца отсутствуют. Довольно большие колебания этих величин, указываемые в некоторых работах, приводятся по данным измерений невысокой точности. Вариации величины обоих параметров элементарной ячейки, как a_0, так и c_0 у халцедонов, судя по имеющимся данным, не превышают 0,002. При рентгено-

структурном анализе таких образований заметное влияние на получаемые результаты оказывает предпочтительная ориентировка и размер частиц.

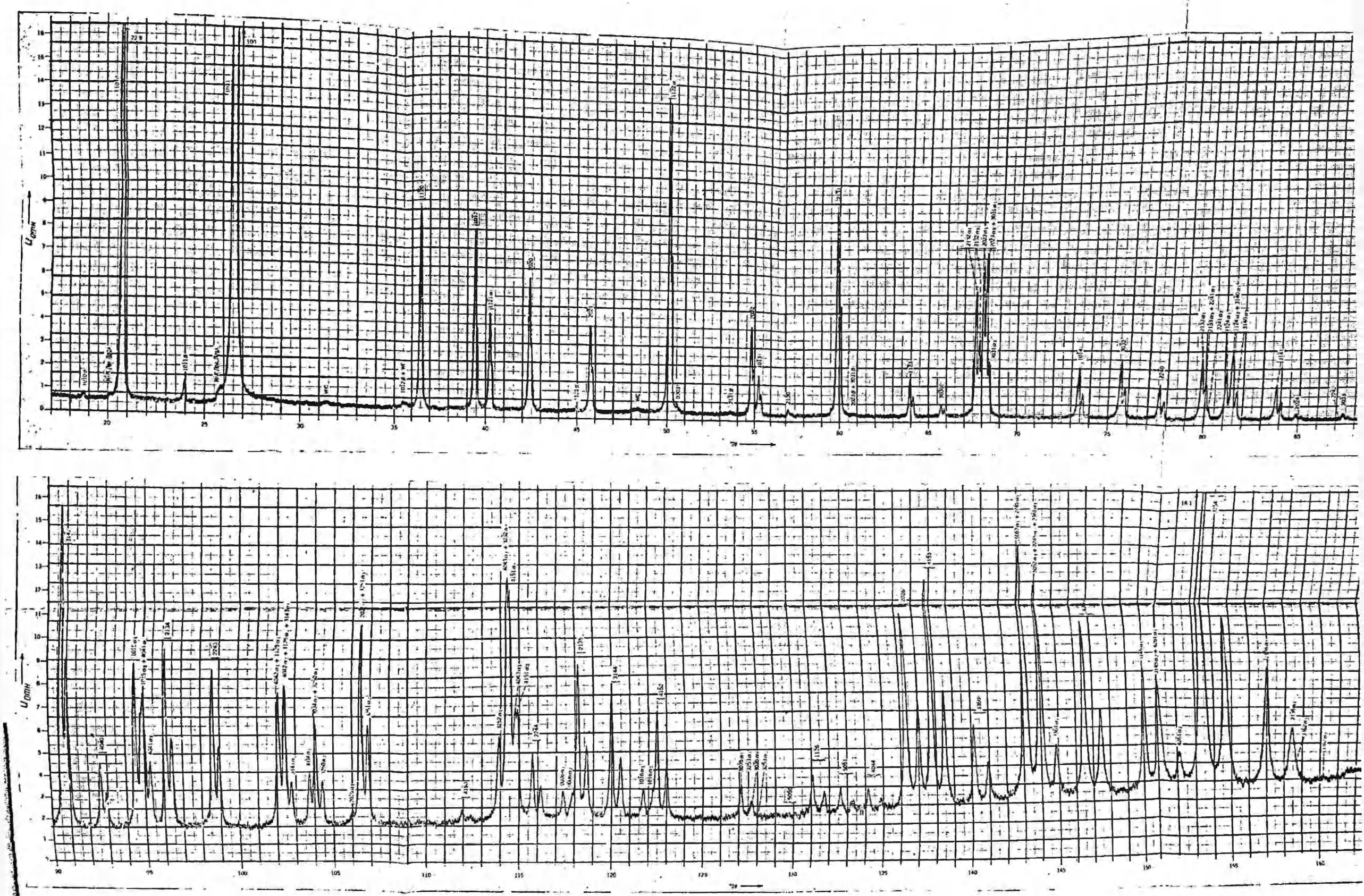
ДАННЫЕ ПОРОШКОГРАММ

Кварц дает превосходные порошкограммы с низким фоном, высокой интенсивностью, резкими линиями и четко разделяющимися дублетами $\alpha_1\alpha_2$ в области больших углов. Осевые коэффициенты термического расширения довольно небольшие и известны в пределах широкого температурного интервала [18]. По этим причинам кварц используется в качестве внутреннего стандарта в рентгеноструктурных исследованиях. Так как размеры элементарной ячейки кварца значительно колеблются, то произвольно взятые природные кристаллы бесцветного кварца можно использовать в качестве внутреннего стандарта только с той точностью, которая обусловлена пределами этих колебаний. Углы 2θ, приведенные в табл. 8, вычислены на основании вероятных средних размеров ячейки кварца, используемого обычно в этих целях, и дают точность расчетов более чем 0,0001. Если необходима бо́льшая точность определений, то следует использовать конкретный образец кварца, для которого параметры элементарной ячейки уже были ранее определены с требуемой точностью. Две другие опубликованные таблицы вычисленных углов 2θ и межплоскостных расстояний достаточно точны, но они менее ценны для расчетов, поскольку в одном случае они основываются на почти минимальных размерах ячейки [3], в другом — на почти максимальных размерах ячейки [19]. (Приведенная ниже таблица дана для сравнения.)

	[3]	Настоящая работа	[19]
a_0	4,902585[1]	4,90290	4,90320
c_0	5,393333	5,39365	5,39371
a_0/c_0	1,10010	1,10009	1,10004

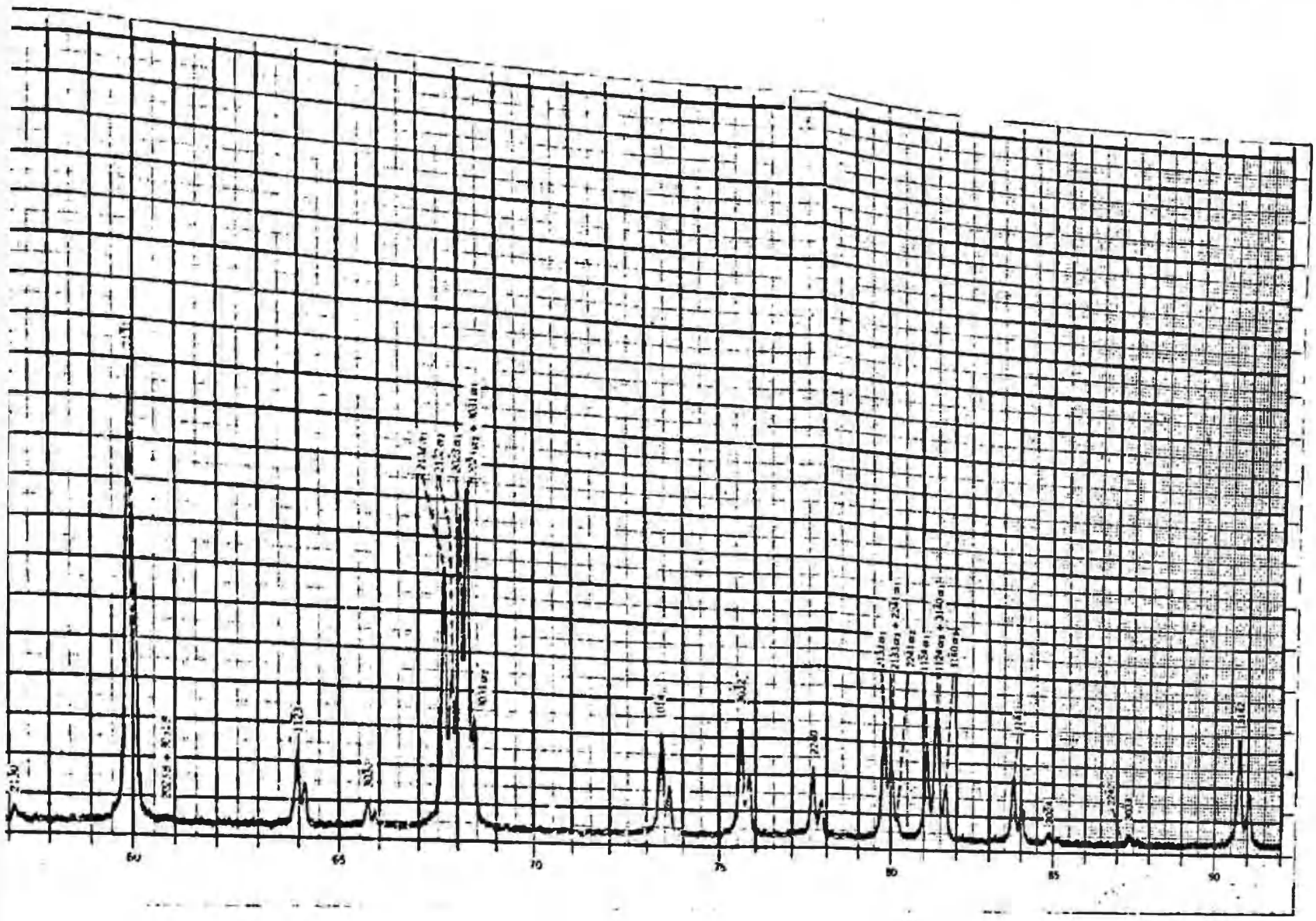
[1] Все величины даны в kX при 18°.

На фиг. 10 приведена индицированная дифрактограмма [20] порошка кварца.



Фиг. 10. Индицированная дифрактограмма порошка кварца.

Условия съемки: дифрактометр Норелко, Cu-излучение, 40 *кор*, 20 *ма*, Ni фильтр 0,0175 *мм*. Линейный источник $\psi = 6°$, 2 системы щелей Соллера с $\delta = 4{,}5°$, $R = 170$ *мм*, скорость вращения 1/2° (2 θ) *мин*$^{-1}$, постоянная времени 2 *сек*. Сцинтилляционный счетчик с анализатором. Область отражения: $\alpha = 1°$, область отражения при больших углах: $\alpha = 4°$, щель у счетчика 0,10° (2 θ). Интенсивность относительная: за 100 принята интенсивность (1011). Истинная интенсивность пиков, выраженная в *имп/сек*: (1010) = 2230, (1011) = 9724, (1120) = 896. Частицы размером менее 15 *мк*, образец вращался.
$I_{отн}$ — относительная интенсивность; NiK *Погл.* — полоса поглощения NiK





ограмма порошка кварца.

лей Соллера с $\delta = 4{,}5°$, $R = 170$ *мм*, скорость вращения 1/2° (2 θ)*мин*$^{-1}$, постоянная времени 2 *сек*. Сцинтилляционный

Интенсивность относительная: за 100 принята интенсивность (1011). Истинная интенсивность пиков, выраженная в мером менее 15 *мк*, образец вращался.

Пл. — полоса поглощения NIK

Таблица 8

МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ И УГЛЫ ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ КВАРЦА

Данные вычислены на основании ячейки с размерами a_0 4,91331 Å и c_0 5,40488 Å при 25°С. Используемые длины волн выражены в Å путем умножения на 1,00202 значений в kX (по Каушуа-Хулубей)

	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\alpha$	$K\beta$
Cu	1,54051	1,54433	1,54178	1,39217
Co	1,78892	1,79278	1,79021	1,62075
Fe	1,93597	1,93991	1,93728	1,75653
Cr	2,28962	2,29351	2,29092	2,08480

hkil	*d*	2θ			
		Cu	Co	Fe	Cr
$10\bar{1}0$	4,25505	α_1 20,859	24,269	26,299	31,215
		α_2 20,911	24,323	26,353	31,270
		α 20,876	24,287	26,317	31,233
		β 18,831	21,958	23,824	28,361
$10\bar{1}1$	3,34331	α_1 26,640	31,036	33,660	40,049
		α_2 26,707	31,104	33,730	40,119
		α 26,662	31,058	33,683	40,072
		β 24,034	28,055	30,460	36,334
$11\bar{2}0$	2,45666	α_1 36,545	42,704	46,410	55,550
		α_2 36,639	42,801	46,510	55,653
		α 36,576	42,736	46,444	55,585
		β 32,920	38,522	41,894	50,215
$10\bar{1}2$	2,28124	α_1 39,467	46,170	50,216	60,243
		α_2 39,569	46,275	50,325	60,356
		α 39,501	46,205	50,252	60,281
		β 35,533	41,616	45,287	54,380
$11\bar{2}1$	2,23647	α_1 40,291	47,149	51,293	61,579
		α_2 40,395	47,257	51,405	61,695
		α 40,326	47,185	51,330	61,617
		β 36,268	42,489	46,245	55,562
$20\bar{2}0$	2,12753	α_1 42,451	49,723	54,128	65,108
		α_2 42,562	49,837	54,247	65,232
		α 42,488	49,761	54,167	65,150
		β 38,195	44,779	48,763	58,676
$20\bar{2}1$	1,97968	α_1 45,795	53,721	58,545	70,660
		α_2 45,915	53,846	58,675	70,798
		α 45,835	53,763	58,588	70,706
		β 41,172	48,328	52,673	63,545

Таблица 8 (продолжение)

hkil	*d*	2θ			
		Cu	Co	Fe	Cr
$11\bar{2}2$	1,81781	α_1 50,140	58,951	64,349	78,067
		α_2 50,273	59,091	64,496	78,225
		α 50,184	58,998	64,398	78,120
		β 45,030	52,949	57,782	69,980
0003	1,80163	α_1 50,622	59,534	64,998	78,904
		α_2 50,757	59,675	65,146	79,064
		α 50,667	59,581	65,047	78,958
		β 45,457	53,462	58,351	70,703
$20\bar{2}2$	1,67166	α_1 54,874	64,698	70,769	86,445
		α_2 55,022	64,855	70,934	86,629
		α 54,923	64,750	70,824	86,507
		β 49,216	57,995	63,389	77,155
$10\bar{1}3$	1,65904	α_1 55,327	65,251	71,389	87,267
		α_2 55,476	65,409	71,556	87,453
		α 55,376	65,303	71,444	87,329
		β 49,615	58,479	63,927	77,852
$21\bar{3}0$	1,60826	α_1 57,232	67,582	74,010	90,768
		α_2 57,387	67,748	74,186	90,966
		α 57,284	67,638	74,068	90,834
		β 51,293	60,515	66,199	80,805
$21\bar{3}1$	1,54146	α_1 59,959	70,939	77,800	95,920
		α_2 60,123	71,115	77,989	96,136
		α 60,014	70,997	77,863	95,992
		β 53,089	63,433	69,467	85,101
$11\bar{2}3$	1,45282	α_1 64,035	76,002	83,561	103,997
		α_2 64,213	76,195	83,770	104,246
		α 64,094	76,066	83,631	104,080
		β 57,257	67,807	74,389	91,697
$30\bar{3}0$	1,41835	α_1 65,785	78,194	86,074	107,635
		α_2 65,969	78,395	86,292	107,902
		α 65,846	78,261	86,147	107,724
		β 58,783	69,689	76,518	94,604
$21\bar{3}2$	1,38204	α_1 67,743	80,662	88,919	111,859
		α_2 67,934	80,872	89,148	112,147
		α 67,806	80,732	88,995	111,955
		β 60,485	71,798	78,912	97,919
$20\bar{2}3$	1,37489	α_1 68,144	81,169	89,505	112,745
		α_2 68,336	81,381	89,737	113,039
		α 68,208	81,240	89,582	112,843
		β 60,833	72,231	79,403	98,607

Таблица 8 (продолжение)

hkil	*d*	2θ			
		Cu	Co	Fe	Cr
$30\bar{3}1$	1,37190	α_1 68,312	81,383	89,753	113,122
		α_2 68,505	81,596	89,985	113,417
		α 68,377	81,454	89,830	113,220
		β 60,980	72,413	79,611	98,897
$10\bar{1}4$	1,28784	α_1 73,467	87,981	97,464	125,479
		α_2 73,680	88,220	97,730	125,858
		α 73,538	88,061	97,552	125,606
		β 65,436	77,989	85,995	108,077
$30\bar{3}2$	1,25589	α_1 75,659	90,831	100,844	131,442
		α_2 75,880	91,082	101,127	131,876
		α 75,733	90,915	100,938	131,587
		β 67,319	80,371	88,745	112,200
$22\bar{4}0$	1,22833	α_1 77,669	93,470	104,008	137,500
		α_2 77,898	93,733	104,307	138,003
		α 77,746	93,558	104,107	137,667
		β 69,040	82,560	91,288	116,127
$21\bar{3}3$	1,19977	α_1 79,882	96,408	107,570	145,181
		α_2 80,121	96,685	107,889	145,807
		α 79,962	96,501	107,676	145,389
		β 70,927	84,977	94,113	120,646
$22\bar{4}1$	1,19779	α_1 80,042	96,621	107,830	145,792
		α_2 80,280	96,899	108,151	146,430
		α 80,121	96,714	107,937	146,004
		β 71,062	85,151	94,318	120,981
$11\bar{2}4$	1,18395	α_1 81,171	98,136	109,689	150,454
		α_2 81,415	98,422	110,020	151,201
		α 81,252	98,232	109,799	150,701
		β 72,021	86,388	95,772	123,392
$31\bar{4}0$	1,18014	α_1 81,488	98,564	110,216	151,890
		α_2 81,733	98,851	110,551	152,679
		α 81,570	98,660	110,327	152,151
		β 72,290	86,735	96,182	124,083
$31\bar{4}1$	1,15297	α_1 83,835	101,752	114,186	166,355
		α_2 84,090	102,057	114,547	168,092
		α 83,920	101,854	114,306	166,910
		β 74,275	89,313	99,235	129,404
$20\bar{2}4$	1,14062	α_1 84,954	103,291	116,130	
		α_2 85,215	103,604	116,505	
		α 85,041	103,396	116,255	
		β 75,218	90,546	100,706	132,097

Таблица 8 (продолжение)

hkil	*d*	2θ			
		Cu	Co	Fe	Cr
$22\bar{4}2$	1,11824	α_1 87,072	106,238	119,911	
		α_2 87,343	106,568	120,315	
		α 87,162	106,348	120,045	
		β 76,996	92,886	103,516	137,555
$30\bar{3}3$	1,11444	α_1 87,444	106,760	120,590	
		α_2 87,716	107,094	121,000	
		α 87,534	106,872	120,726	
		β 77,307	93,298	104,013	138,573
$31\bar{4}2$	1,08151	α_1 90,829	111,593	127,024	
		α_2 91,117	111,957	127,494	
		α 90,925	111,714	127,180	
		β 80,125	97,059	108,598	149,088
$40\bar{4}0$	1,06376	α_1 92,786	114,459	131,001	
		α_2 93,084	114,844	131,515	
		α 92,885	114,587	131,171	
		β 81,742	99,246	111,303	156,996
$10\bar{1}5$	1,04770	α_1 94,646	117,242	135,011	
		α_2 94,955	117,648	135,578	
		α 94,749	117,377	135,199	
		β 83,272	101,335	113,918	168,473
$40\bar{4}1$	1,04374	α_1 95,119	117,957	136,072	
		α_2 95,430	118,370	136,654	
		α 95,222	118,095	136,265	
		β 83,659	101,867	114,589	174,194
$21\bar{3}4$	1,03455	α_1 96,238	119,672	138,671	
		α_2 96,556	120,099	139,293	
		α 96,344	119,815	138,877	
		β 84,573	103,130	116,193	
$22\bar{4}3$	1,01489	α_1 98,744	123,608	145,025	
		α_2 99,076	124,071	145,772	
		α 98,854	123,762	145,271	
		β 86,608	105,971	119,852	
$40\bar{4}2$	0,989838	α_1 102,185	129,282	155,876	
		α_2 102,538	129,806	156,993	
		α 102,302	129,457	156,242	
		β 89,374	109,909	125,067	
$11\bar{2}5$	0,989426	α_1 102,244	129,383	156,100	
		α_2 102,597	129,908	157,229	
		α 102,362	129,558	156,470	
		β 89,421	109,977	125,159	

Таблица 8 (продолжение)

$hkil$	d	2θ			
		Cu	Co	Fe	Cr
$31\bar{4}3$	0,987200	α_1 102,566	129,932	157,354	
		α_2 102,921	130,464	158,550	
		α 102,683	130,109	157,745	
		β 89,677	110,346	125,659	
$30\bar{3}4$	0,978328	α_1 103,871	132,206	163,322	
		α_2 104,235	132,767	164,997	
		α 103,992	132,392	163,860	
		β 90,715	111,854	127,720	
$32\bar{5}0$	0,976176	α_1 104,194	132,779	165,145	
		α_2 104,560	133,348	167,056	
		α 104,316	132,969	165,752	
		β 90,971	112,229	128,237	
$20\bar{2}5$	0,963715	α_1 106,118	136,293		
		α_2 106,497	136,913		
		α 106,244	136,499		
		β 92,488	114,468	131,380	
$32\bar{5}1$	0,960634	α_1 106,608	137,219		
		α_2 106,991	137,854		
		α 106,735	137,430		
		β 92,873	115,041	132,201	
$41\bar{5}0$	0,928528	α_1 112,104	148,863		
		α_2 112,527	149,763		
		α 112,244	149,161		
		β 97,123	121,560	142,123	
$32\bar{5}2$	0,918114	α_1 114,060	153,932		
		α_2 114,499	155,023		
		α 114,205	154,291		
		β 98,606	123,928	146,115	
$40\bar{4}3$	0,916007	α_1 114,467	155,096		
		α_2 114,910	156,242		
		α 114,614	155,473		
		β 98,913	124,425	146,991	
$41\bar{5}1$	0,915122	α_1 114,639	155,603		
		α_2 115,084	156,774		
		α 114,787	155,988		
		β 99,043	124,635	147,367	
$22\bar{4}4$	0,908907	α_1 115,871	159,542		
		α_2 116,326	160,960		
		α 116,022	160,005		
		β 99,965	126,148	150,160	

Таблица 8 (продолжение)

hkil	d	2θ			
		Cu	Co	Г	Cr
0006	0,900813	α_1 117,534	166,382		
		α_2 118,004	168,639		
		α 117,600	167,093		
		β 101,199	128,212	154,307	
21$\bar{3}$5	0,897153	α_1 118,309	171,119		
		α_2 118,787	175,273		
		α 118,468	172,255		
		β 101,770	129,184	156,444	
31$\bar{4}$4	0,888855	α_1 120,125			
		α_2 120,620			
		α 120,289			
		β 103,095	131,485	162,294	
10$\bar{1}$6	0,881281	α_1 121,858			
		α_2 122,371			
		α 122,028			
		β 104,344	133,719	170,517	
41$\bar{5}$2	0,878140	α_1 122,599			
		α_2 123,121			
		α 122,772			
		β 104,874	134,687		
30$\bar{3}$5	0,859747	α_1 127,251			
		α_2 127,827			
		α 127,442			
		β 108,121	140,977		
32$\bar{5}$3	0,858285	α_1 127,646			
		α_2 128,227			
		α 127,838			
		β 108,391	141,532		
50$\bar{5}$0	0,851010	α_1 129,675			
		α_2 130,284			
		α 129,877			
		β 109,760	144,445		
11$\bar{2}$6	0,845748	α_1 131,215			
		α_2 131,846			
		α 131,424			
		β 110,781	146,741		
50$\bar{5}$1	0,840654	α_1 132,770			
		α_2 133,424			
		α 132,986			
		β 111,793	149,151		

Таблица 8 (продолжение)

$hkil$	a	2θ			
		Cu	Co	Fe	Cr
$40\bar{4}4$	0,835828	α_1 134,307			
		α_2 134,986			
		α 134,531			
		β 112,777	151,648		
$20\bar{2}6$	0,829521	α_1 136,421			
		α_2 137,138			
		α 136,658			
		β 114,099	155,332		
$41\bar{5}3$	0,825360	α_1 137,890			
		α_2 138,634			
		α 138,136			
		β 114,996	158,131		
$33\bar{6}0$	0,818885	α_1 140,310			
		α_2 141,105			
		α 140,573			
		β 116,432	163,465		
$50\bar{5}2$	0,811715	α_1 143,217			
		α_2 144,082			
		α 143,502			
		β 118,085	173,415		
$22\bar{4}5$	0,811488	α_1 143,314			
		α_2 144,181			
		α 143,600			
		β 118,138	173,999		
$33\bar{6}1$	0,809645	α_1 144,109			
		α_2 144,997			
		α 144,401			
		β 118,575			
$42\bar{6}0$	0,804129	α_1 146,621			
		α_2 147,582			
		α 146,937			
		β 119,911			
$31\bar{4}5$	0,797121	α_1 150,164			
		α_2 151,250			
		α 150,521			
		β 121,677			
$42\bar{6}1$	0,795374	α_1 151,124			
		α_2 152,249			
		α 151,493			
		β 122,129			

Таблица 8 (продолжение)

hkil	*d*	2θ			
		Cu	Co	Fe	Cr
$32\bar{5}4$	0,791283	α_1 153,523			
		α_2 154,759			
		α 153,927			
		β 123,210			
$21\bar{3}6$	0,785926	α_1 157,078			
		α_2 158,525			
		α 157,549			
		β 124,673			
$33\bar{6}2$	0,783696	α_1 158,747			
		α_2 160,318			
		α 159,256			
		β 125,298			
$42\bar{6}2$	0,770732	α_1 175,967			
		β 129,150			
$50\bar{5}3$	0,769485	β 129,542			
$41\bar{5}4$	0,765261	β 130,901			
$51\bar{6}0$	0,764230	β 131,241			
$30\bar{3}6$	0,760412	β 132,527			
$10\bar{1}7$	0,759719	β 132,765			
$40\bar{4}5$	0,758206	β 133,290			
$51\bar{6}1$	0,756703	β 133,821			
$33\bar{6}3$	0,745491	β 138,047			
$11\bar{2}7$	0,736600	β 141,817			
$51\bar{6}2$	0,735390	β 142,365			
$42\bar{6}3$	0,734306	β 142,865			
$22\bar{4}6$	0,726409	β 146,773			
$20\bar{2}7$	0,725805	β 147,094			
$32\bar{5}5$	0,724486	β 147,808			
$50\bar{5}4$	0,720095	β 150,326			
$31\bar{4}6$	0,716050	β 152,877			
$60\bar{6}0$	0,709175	β 157,949			
$41\bar{5}5$	0,704354	β 162,424			
$51\bar{6}3$	0,703550	β 163,293			
$60\bar{6}1$	0,703148	β 163,744			
$33\bar{6}4$	0,700317	β 167,396			
$43\bar{7}0$	0,699526	β 168,629			

[1] В оригинале напечатано 197,635, что следует считать опечаткой. — *Прим. перев.*

Ссылки на литературу

1. Cohen, Sumner, Am. Min., 43, 58, 1958.
2. Frondel, Hurlbut, J. Chem. Phys. 23, 1215, 1955; U. S. Signal Corps Eng. Labs., Ft. Monmouth, N. J., Contract Rpt. DA-36-039 SC-15350, 1953.
3. Keith, Am. Min., 40, 530, 1955.
4. Sabatler, Wyart, C. R., 239, 1053, 1954.
5. Hammond, Chi, Stanley, U. S. Signal Corps Eng. Labs., Ft. Monmouth, N. J., Eng. Rpt. E-1162, November 1955.
6. Elg, Zs. Phys., 106, 315, 1937.
7. Wilson, Lipson, Proc. Phys. Soc., 53, 245, 1941.
8. Kunzl, Köppel, C. R., 196, 787, 1933.
9. Brogren, Ark. Mat.. Astron., Fys., 36B, № 6, 1949
10. Brogren, Friskopp, Ark. Mat., Astron., Fys., 36B, № 4, 1949.
11. Brogren, Haegglom, Ark. Fys., 2, 1, 1950.
12. Keith, Proc. Phys. Soc., 63B, 208, 1034, 1950.
13. Brogren, Ark. Fys., 7, 47, 1953.
14. Harrington, Am. J. Sci., 13, 467, 1927.
15. Bergquist, Zs. Phys., 66, 494, 1930.
16. Bradley, Jay, Proc. Phys. Soc., 45, 407, 1933.
17. Keith, Tuttle, Am. J. Sci., Bowen Vol., 203, 1952.
18. Jay, Proc. Roy. Soc. London, 142A, 237, 1933; Wilson, Lipson, 1941.
19. Parrish, Philips Labs. (Irvington-on-Hudson), Res. Lab. Tech. Rpt., 68, 1953.
20. A tabulation of older powder data is given by Swanson, Fuyat, and Ugrinic, Nat. Bur. Stds. Circ., 539, III, 24, 1954.
21. Parrish, Seventh Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, Pergamon, New York, 1960, 230; Parrish, Hamacher, Lowitzsch, Philips Tech. Rev., 16, 123, 1954; Parrish, Kohler, Rev. Sci. Instr., 27, 795, 1956.
22. Bambauer, Schweiz. min. pet. Mitt., 41, 335, 1961.

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В данном разделе описывается морфология кристаллов кварца. Разновидности кварца, в основу выделения которых положены не особенности внешней формы, а цвет и способ группировки индивидов, описываются в других разделах (см. разд. «Разновидности кварца»).

С исторической точки зрения интересно отметить, что, изучая морфологию кварца, Стено в 1669 г. установил важный закон постоянства углов между гранями. Морфологические проявления энантиоморфизма также впервые были установлены в кристаллах кварца. Кристаллы кварца были известны древнеримскому философу Плинию, который в своей книге Historia naturalis (около 77 г. н. э.) описал гексагональную форму призм и отметил, что пирамидальное окончание кристалла не всегда имеет один и тот же облик. Описание признаков кварца и иллюстрации кристаллов приводятся во многих работах, вышедших в свет еще до зарождения кристаллографии как самостоятельной науки в конце XVIII в. Впервые двухгранные углы на

кристаллах кварца были измерены в 1708 г. Шойхцером (J. J. Scheuchzer), который установил, что угол $r/\!\backslash z$ верхней головки кристалла равен примерно 75° (фактически 76°26′). Систематические измерения двухгранных углов были проведены Роме де Лилем (Romé de l'Isle, 1783 г.), Малюсом (Malus, 1817 г.), Филлипсом (W. Phillips, 1817 г.) и Гаюи (Найу, 1801, 1822 г.). За простейшую форму кристалла Гаюи принял ромбоэдр с углом между гранями $(10,\bar{1}1)$ и $(\bar{1}011)$, равным 85°36′; в 1801 г. он описал 8 новых форм, включая трапецоэдр x, а в 1822 г.— 13 форм. Простые формы m, r, z и s (левый) и не известный до этого острый ромбоэдр ранее были установлены Роме де Лилем. Угол между полюсами граней r и z впервые с высокой точностью был измерен Купфером в 1823 г. Его данными по определению осевого отношения [1,09997 при 46°15′51,6″] большинство кристаллографов пользуются до настоящего времени. Морфология кристаллов кварца и теперь изучается гораздо чаще, чем морфология любых других минералов, за исключением кальцита. В связи с этим следует отметить монографии Деклуазо [1] и Г. Розе [2], а также сводную работу по морфологии кристаллов В. Гольдшмидта [3]. Среди более поздних исследований выделяются работы Рата, которому за период с 1870 по 1885 г. удалось установить ряд совершенно новых форм. В данной работе приводятся характеристики 112 точно установленных форм вместе с таблицей их кристаллографических углов и 423 редких, недостаточно доказанных или сомнительных форм.

Зависимость морфологии кристалла кварца от особенностей его кристаллической структуры рассматривалась Ниггли [5], который связывал развитие граней в виде определенных зон с изменениями плотности упаковки в структуре в разных направлениях. Обычно не наблюдается четкого соответствия между морфологией кристаллов и законом Браве, устанавливающим связь между относительным размером и распространенностью простых форм в кристаллах и плотностью сетки в плоскостях трансляции решетки. Не наблюдается также соответствия между морфологией кристаллов и видоизмененным законом Браве [6], в котором устанавливается дополнительное влияние винтовых осей и плоскостей скольжения. Основные трудности в данном случае связаны с полным отсутствием у кварца таких форм, как тригональная и дитригональная призмы и базальный пинакоид, а также с неодинаковым развитием положительных и отрицательных форм. Относительная роль кристаллографических форм кварца также рассматривалась с чисто теоретических позиций в свете их соотношений в зонах кристалла [7], тогда как В. Гольдшмидт [8] рассмотрел эту проблему с точки зрения числовых рядов (закон усложнения).

Ссылки на литературу

1. Des Cloizeaux, Mém. sur la cristallisation et la structure interieure du quartz, Mém. Ac. Scl. France, 15, 1858, 211, 123 figs.
2. Rose, Über das Krystallisationssystem des Quarzes, Abh. Ak. Wiss. Berlin, 1846, 58 p., 50 figs.
3. Goldschmidt V., Atlas der Krystallformen, 8, text and tables, Heidelberg, 1922.
4. Goldschmidt (1922), Hintze, Handbuch der Mineralogie, 1, Lfg. 9, 1353, Berlin, 1905; Gallitelli, Per. min. Rome, 6, 105, 1935; Fagnani, Weber, Bull. soc. fribourg. scl. nat., 39, 67, 1950; Friedlaender, Beitr. Geol. Schweiz., Geotech. Ser., № 29, 1951; Buttgenbach, Les minéraux de Belge et du Congo Belge, Liége, 1947, 102. См. также Mineral Abstracts и другие работы.
5. Niggli, Zs. Kr., 63, 295, 1926.
6. Donnay, Harker, Am. Min., 22, 446, 1937.
7. Weiss E., Abh. naturfor. Ges. Halle, 5, 51, 1860.
8. Goldschmidt, Zs. Kr., 28, 32, 1897.

ОСЕВОЕ ОТНОШЕНИЕ И ТАБЛИЦА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ УГЛОВ

Осевое отношение. Элементарная ячейка, используемая при описании морфологии кварца, впервые была выделена Гаюи (1801) и впоследствии принята почти всеми исследователями. Ячейка Гаюи подобна элементарной ячейке кварца, установленной в результате рентгеновского исследования. В данной работе при описании морфологии кристаллов используется величина осевого отношения $a:c=1:1{,}10009$. Ранее Дэна [1], Хинтце [2], Гольдшмидт [3] и др. употребили номинальное значение $a:c=1:1{,}0999$.

При наиболее точных морфологических измерениях осевого отношения кварца получают значения c, отличающиеся не более чем на 0,002. В табл. 9 приведены заимствованные из литературы данные по величине осевого отношения, измеренной с точностью порядка 30″ или более высокой. На основании точных измерений рентгеновским методом было установлено, что существующие колебания в величине осевого отношения вызваны изменением химического состава (см. разд. «Структурная кристаллография»). Максимальное изменение величины осевого отношения, установленное этим методом, составляет примерно 0,0002 и могло быть менее 0,0001, если бы можно было повысить точность измерения. Отклонение на величину 0,0001 в отношении $a:c=1:1{,}1000$ соответствует изменению угла ϱ в направлении r или z на 9,1″ и угла между полюсами граней r и z на 6,1″. Эти различия в величинах углов почти соответствуют предельной точности оптической гониометрии, которая зависит как от точности

самого инструмента, так и от качества кристаллов, и они значительно меньше тех, которые получаются при стандартных измерениях. Точность последних при измерении дуги на кристаллах хорошего качества обычно составляет не менее нескольких минут, что было установлено на основании определения изменения величины углов φ и ϱ по данным всех отражений от вершинных

Таблица 9

ОСЕВОЕ ОТНОШЕНИЕ В КВАРЦЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПО ДАННЫМ ТОЧНЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

$a:c$	Угол между полюсами граней r и z	Место взятия образца	Литературный источник
1:1,09997	46°15′51,6″	Сан-Готард	[5]
1:1,1002	46°16′3,7″	»	[6]
1:1,1002	46°16′4,8″	Херкимер и Марморош	[6]
1:1,1006	46°15′30″	Урал	[7]
1:1,0998	46°15′42″	Ризенгранд	[8]
1:1,1012	46°17′5″	Розенлауи	[8]
1:1,1018	46°17′43,8″	Северная Каролина	[8]
1:1,1000	46°15′54″	Херкимер	[9]
1:1,0997	(85°44′33,5″)	Бишенталь	[10]
1:1,0998	(103°33′55″)	»	[10]

граней r и z. Отсюда следует, что закономерные изменения величины осевого отношения кварца, вызванные колебаниями состава, невозможно установить путем исследования внешней формы кристалла. В связи с этим при обычных исследованиях необходимо принимать номинальное значение величины морфологического осевого отношения.

Наблюдающиеся изменения величины осевого отношения (см. табл. 9) в значительной мере обусловлены резкими различиями в физическом совершенстве измеренных кристаллов. Главными источниками ошибок в данном случае являются бугорки вицинален на гранях ромбоэдров головки кристаллов и наличие пересекающих грани внутренних границ, например плоскостей срастания двойников и линейных структур, обусловливающих появление небольших отклонений в величине углов.

Рентгеновские гониометрические измерения, выполненные на пластинках кристалла, вырезанных в направлении, пересекающем границы природных дофинейских двойников, часто показывают расхождения порядка 5 дуговых минут и более. Среди форм кварца, расположенных под углом к горизонтальной пло-

скости, грани *r* и *z* являются наиболее совершенными, и поэтому они всегда используются для определения величины осевого отношения при помощи оптических гониометрических измерений.

Однако при детальном исследовании удается установить, что вместо этих граней обычно развивается трехгранная вициналь ная пирамида с межгранными углами около 1° (см. разд. «Вициналь ные поверхности»). Грани вышеупомянутой вициналь ной пирамиды могут иметь разную величину, и в некоторых случаях одна грань может быть развита настолько сильно, что она почти полностью будет замещать *r* или *z*. Несмотря на то что оптические сигналы от названных вициналь ных граней могут быть очень четкими, полученные данные приводят к ошибке в определении величины углов между полюсами граней *r* и *z*. Из-за различия физического совершенства граней *r* и *z* в свое время были сделаны ошибочные выводы о существовании значительных колебаний в величине полярных углов этих граней и о разном значении осевых отношений у дымчатого кварца, аметиста и бесцветного кварца.

Величина осевого отношения уменьшается с возрастающей скоростью по мере повышения температуры вплоть до точки инверсии при 573°; в этой точке она скачкообразно уменьшается, а затем сохраняет постоянное значение в области существования высокотемпературного кварца по крайней мере до 1250° [4].

Таблица 10

ВЕЛИЧИНЫ ОСЕВОГО ОТНОШЕНИЯ НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КВАРЦА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Температура, °С	*c/a*	Температура, °С	*c/a*
—250	1,1015	500	1,0956
—200	1,1014	550	1,0946
—100	1,1009	573	1,0940 1,0922
0	1,1003		
100	1,0996	600	1,0921
200	1,0988	800	1,0916
300	1,0979	1000	1,0915
400	1,0969	1200	1,0916

Наиболее вероятные величины этого отношения для различных температур приведены в табл. 10. Температурный коэффициент этого отношения при 0° равен $6{,}14 \cdot 10^{-6}$. Изменения величины

Таблица 11

ТАБЛИЦА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ УГЛОВ ДЛЯ ПРОСТЫХ ФОРМ КВАРЦА

Сингония: гексагональная — P; вид симметрии: тригональный трапецоэдрический — 32; $a : c = 1 : 1{,}100090$; $\alpha = 93°56'10''$; $c_a : c_a = 1{,}27026 : 1$; $\lambda = 85°45'50''$

$hkil$	Миллер	φ	ρ	M	A_a	R	Z	Распространенность
c 0 0 0 1	111	—	00°00′00″	90°00′00″	90°00′00″	51°47′28″	51°47′28″	R
m 1 0 $\bar{1}$ 0	211	30°00′00″	90 00 00	60 00 00	90 00 00	38 12 32	66 51 58	VVC
a 1 1 $\bar{2}$ 0	$10\bar{1}$	00 00 00	90 00 00	90 00 00	60 00 00	47 07 02	47 07 02	R
$'a$ 2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0	110	60 00 00	90 00 00	30 00 00	120 00 00	47 07 02	90 00 00	R
K 2 1 $\bar{3}$ 0	$51\bar{4}$	10 53 36	90 00 00	79 06 24	70 53 36	42 04 24	53 33 37	R
k 5 1 6 0	$11.\bar{4}.\bar{7}$	21 03 06	90 00 00	68 56 54	81 03 06	39 05 10	60 23 58	R
ω 1 0 $\bar{1}$ 3	522	30 00 00	22 56 56	78 45 28	90 00 00	28 50 24	43 42 54	R
$'\omega$ 0 1 $\bar{1}$ 3	441	—30 00 00	22 56 56	101 14 31	70 15 53	43 42 54	28 50 24	R
D 2 0 $\bar{2}$ 5	311	30 00 00	26 56 08	76 54 33	90 00 00	24 51 12	43 09 44	R
π 1 0 $\bar{1}$ 2	411	30 00 00	32 25 16	74 27 02	90 00 00	19 22 04	42 52 49	LC
$'\pi$ 0 1 $\bar{1}$ 2	110	—30 00 00	32 25 16	105 32 57	62 20 04	42 52 49	19 22 04	C
r 1 0 $\bar{1}$ 1	100	30 00 00	51 47 20	66 52 00	90 00 00	00 00 00	46 15 58	VVC
z 0 1 $\bar{1}$ 1	$22\bar{1}$	—30 00 00	51 47 20	113 07 59	47 07 10	46 15 58	00 00 00	VVC
q 11 0$\bar{1}$1 10	$32.1.\bar{1}$	30 00 00	54 24 36	66 00 30	90 00 00	02 37 15	47 11 51	R
Σ 9 0 $\bar{9}$ 8	$26.\bar{1}.1$	30 00 00	55 01 01	65 48 59	90 00 00	03 13 40	47 25 38	R
Π 6 0 $\bar{6}$ 5	$17.1.\bar{1}$	30 00 00	56 44 02	65 17 14	90 00 00	04 56 41	48 06 12	LC
λ 5 0 $\bar{5}$ 4	$14.\bar{1}.1$	30 00 00	57 47 52	64 58 13	90 00 00	06 00 31	48 32 31	R
$'\lambda$ 0 5 $\bar{5}$ 4	332	—30 00 00	57 47 52	115 01 46	42 52 39	48 32 31	06 00 31	R
C 13 0$\bar{1}$3 10	$12.\bar{1}.1$	30 00 00	58 48 08	64 40 43	90 00 00	07 00 47	48 58 09	R
t 4 0 $\bar{4}$ 3	$11.\bar{1}.\bar{1}$	30 00 00	59 26 29	64 29 50	90 00 00	70 39 08	49 14 51	R
J 7 0 $\bar{7}$ 5	$19.\bar{2}.2$	30 00 00	60 39 07	64 09 44	90 00 00	08 51 41	49 47 16	R
g 10 0 $\bar{10}$ 7	$9\bar{1}\bar{1}$	30 00 00	61 08 33	64 01 45	90 00 00	09 21 12	50 00 45	R
j 3 0 $\bar{3}$ 2	$8\bar{1}\bar{1}$	30 00 00	62 18 30	63 43 18	90 00 00	10 31 09	50 33 22	LC
$'j$ 0 3 $\bar{3}$ 2	$55\bar{4}$	—30 00 00	62 18 30	116 16 41	39 55 46	50 33 22	10 31 09	C
U 8 0 $\bar{8}$ 5	$7\bar{1}\bar{1}$	30 00 00	63 48 06	63 20 31	90 00 00	12 00 45	51 16 28	R
ι 5 0 $\bar{5}$ 3	$13.\bar{2}.2$	30 00 00	64 43 00	63 07 16	90 00 00	12 55 39	51 43 35	C
$'l$ 0 5 $\bar{5}$ 3	$88\bar{7}$	—30 00 00	64 43 00	116 52 43	38 27 27	51 43 35	12 55 39	C
I 0 13 $\bar{13}$ 7	$20.20.\bar{19}$	—30 00 00	67 01 41	117 24 34	37 07 20	52 54 21	15 14 20	R
l 2 0 $\bar{2}$ 1	$5\bar{1}\bar{1}$	30 00 00	68 30 52	62 16 23	90 00 00	16 43 31	53 41 31	VC
$'l$ 0 2 $\bar{2}$ 1	$11\bar{1}$	—30 00 00	68 30 52	117 43 36	36 18 28	53 41 31	16 43 31	VC
χ 0 13 $\bar{13}$ 6	$19.19.\bar{20}$	—30 00 00	70 01 55	118 01 49	35 30 54	54 30 54	18 14 34	R
S 7 0 $\bar{7}$ 3	$17.4.\bar{4}$	30 00 00	71 21 22	61 43 16	90 00 00	19 34 01	55 15 00	R
μ 5 0 $\bar{5}$ 2	$41\bar{1}$	30 00 00	72 31 16	61 30 57	90 00 00	20 43 55	55 54 30	R
$'\mu$ 0 5 $\bar{5}$ 2	$77\bar{8}$	—30 00 00	72 31 16	118 29 02	34 18 21	55 54 30	28 43 55	R
ω 0 11 $\bar{11}$ 4	$55\bar{6}$	—30 00 00	74 01 31	118 43 50	33 38 06	56 46 28	22 14 10	R
M 3 0 $\bar{3}$ 1	722	30 00 00	75 17 47	61 04 39	90 00 00	23 30 26	57 31 12	VC
$'M$ 0 3 $\bar{3}$ 1	$44\bar{5}$	—30 00 00	75 17 47	118 55 21	33 06 20	57 31 12	23 30 26	VC
ν 22 0 $\bar{22}$ 7	$17.5.\bar{5}$	30 00 00	75 56 15	60 59 11	90 00 00	24 08 54	57 54 01	R
$'\sigma$ 0 10 $\bar{10}$ 3	$13.13.\bar{17}$	—30 00 00	76 42 43	119 07 05	32 33 31	58 21 49	24 55 22	R
h 7 0 $\bar{7}$ 2	$16.\bar{5}.\bar{5}$	30 00 00	77 19 25	60 48 11	90 00 00	25 32 04	58 43 57	C
$'h$ 0 7 $\bar{7}$ 2	$33\bar{4}$	—30 00 00	77 19 25	119 11 49	32 20 13	58 43 57	25 32 04	C
Υ 4 0 $\bar{4}$ 1	$31\bar{1}$	30 00 00	78 51 57	60 37 14	90 00 00	27 04 36	59 40 25	VC
$'\Upsilon$ 0 4 $\bar{4}$ 1	$55\bar{7}$	—30 00 00	78 51 57	119 22 45	31 49 05	59 40 25	27 04 36	VC
θ 13 0 $\bar{13}$ 3	$29.10.\bar{10}$	30 00 00	79 42 12	60 31 52	90 00 00	27 54 57	60 11 28	R
Δ 14 0 $\bar{14}$ 3	$31.\bar{1}\bar{1}.11$	30 00 00	80 25 29	60 27 35	90 00 00	28 38 08	60 38 25	R
$'\Delta$ 0 14 $\bar{14}$ 3	$17.\bar{1}7.25$	—30 00 00	80 25 29	119 32 25	31 21 17	60 38 25	28 38 08	R
e 5 0 $\bar{5}$ 1	$11.\bar{4}.4$	30 00 00	81 03 08	60 24 06	90 00 00	29 15 47	61 02 01	C
$'e$ 0 5 $\bar{5}$ 1	$22\bar{3}$	—30 00 00	81 03 08	119 35 53	31 11 11	61 02 01	29 15 47	C

Таблица 11 (продолжение)

hkil	Миллер	φ	ρ	*M*	A_2	*R*	*Z*	Распространенность
d 11 0 $\bar{1}\bar{1}$ 2	833	30°00′00″	81°51′15″	60°19′59″	90°00′00″	30°03′54″	61°32′23″	C
′*d* 0 11 $\bar{1}\bar{1}$ 2	13.13.20	—30 00 00	81 51 15	119 40 01	30 59 11	61 32 22	30 03 54	LC
ς 6 0 $\bar{6}$ 1	13.5.5	30 00 00	82 31 30	60 16 50	90 00 00	30 44 09	61 57 56	VC
′ς 0 6 $\bar{6}$ 1	7.7.$\bar{1}\bar{1}$	—30 00 00	82 31 30	119 43 09	30 49 58	61 57 56	30 44 09	VC
γ 13 0 $\bar{1}$3 2	28.$\bar{1}$1.$\bar{1}$1	30 00 00	83 05 39	60 14 22	90 00 00	31 18 18	62 19 44	R
φ 7 0 $\bar{7}$ 1	52$\bar{2}$	30 00 00	83 35 00	60 14 29	90 00 00	31 47 39	62 38 33	VC
′φ 0 7 $\bar{7}$ 1	8.8.$\bar{1}$3	—30 00 00	83 35 00	119 47 32	30 36 57	62 38 33	31 47 39	VC
B 8 0 $\bar{8}$ 1	17.7.7	30 00 00	84 22 47	60 09 31	90 00 00	32 35 26	63 09 22	LC
′*B* 0 8 $\bar{8}$ 1	33$\bar{5}$	—30 00 00	84 22 47	119 50 28	30 28 25	63 09 22	32 35 26	R
A 9 0 $\bar{9}$ 1	19.$\bar{8}$.$\bar{8}$	30 00 00	85 00 03	60 07 37	90 00 00	33 12 42	63 33 32	LC
T 10 0 $\bar{1}\bar{0}$ 1	73$\bar{3}$	30 00 00	85 20 55	60 06 07	90 00 00	33 42 34	63 52 59	LC
′*T* 0 10 $\bar{1}\bar{0}$ 1	11.11.$\bar{1}\bar{9}$	30 00 00	85 20 55	119 53 52	30 18 16	63 52 59	33 42 34	LC
Ψ 11 0 $\bar{1}\bar{1}$ 1	23.$\bar{1}$0.$\bar{1}$0	30 00 00	85 54 23	60 05 03	90 00 00	34 07 02	64 08 58	VC
′Ψ 0 11 $\bar{1}\bar{1}$ 1	44$\bar{7}$	—30 00 00	85 54 23	119 54 56	30 15 07	64 08 58	34 07 02	VC
X 16 0 $\bar{1}\bar{6}$ 1	11.5.$\bar{5}$	30 00 00	87 10 59	60 02 23	90 00 00	35 23 38	64 59 20	LC
Q 0 17 $\bar{1}\bar{7}$ 1	6.6.$\bar{1}\bar{1}$	—30 00 00	87 20 55	119 57 05	30 06 21	65 05 53	35 33 34	R
Y 18 0 $\bar{1}\bar{8}$ 1	37.7.$\bar{1}$7	30 00 00	87 29 44	60 01 53	90 00 00	35 42 23	65 11 44	R
ξ 1 1 $\bar{2}$ 2	52$\bar{1}$	00 00 00	47 43 43	90 00 00	68 17 07	23 07 59	23 07 59	C
′ξ 2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	5$\bar{1}\bar{2}$	60 00 00	47 43 43	50 08 46	111 42 52	23 07 59	65 24 48	LC
s 1 1 $\bar{2}$ 1	41$\bar{2}$	00 00 00	65 33 28	90 00 00	62 55 22	24 54 14	28 54 14	VVC
′*s* 2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	421	60 00 00	65 33 28	37 57 45	117 04 37	28 54 14	75 10 13	VC
χ 11 12 $\bar{2}\bar{3}$ 11	15.4.$\bar{8}$	—01 26 16	66 30 35	91 19 07	61 25 20	30 31 35	28 25 14	R
η 7 6 $\bar{1}$3 7	92$\bar{4}$	02 32 34	63 56 30	87 42 56	65 31 48	26 05 36	29 54 56	R
Ω 7 9 $\bar{1}\bar{6}$ 7	10.3.$\bar{6}$	—04 07 40	68 21 48	93 50 11	58 33 58	33 37 33	27 43 07	R
P 3 4 $\bar{7}$ 3	13.4.$\bar{8}$	—04 42 54	68 46 50	94 23 40	57 56 05	34 18 49	77 36 13	R
V 7 5 $\bar{1}$2 5	81$\bar{4}$	05 29 46	69 20 34	84 51 28	67 09 52	27 28 27	35 27 43	R
E 5 7 $\bar{1}$2 5	22.7.$\bar{1}$4	—05 29 46	69 20 34	96 08 31	57 05 24	35 27 43	27 28 27	R
Z 2 3 $\bar{5}$ 5	42$\bar{1}$	—06 35 12	47 55 02	94 53 01	63 44 41	28 01 00	18 14 58	R
α 3 2 $\bar{5}$ 3	11.2.$\bar{4}$	06 35 12	61 33 02	84 12 41	69 33 03	21 46 34	31 51 15	VC
p 2 3 $\bar{5}$ 2	31$\bar{2}$	—06 35 12	70 35 12	96 11 36	55 54 12	36 31 53	27 20 22	R
O 3 5 $\bar{8}$ 3	14.5.$\bar{1}$0	—08 12 47	71 21 22	97 40 46	54 07 01	38 29 25	27 14 36	C
H 2 1 $\bar{3}$ 5	10.4.$\bar{1}$	10 53 34	33 54 27	83 56 54	79 28 43	21 54 40	32 21 32	R
′*H* 1 2 3 5	320	—10 53 34	33 54 27	96 03 05	68 52 47	32 21 32	21 54 40	R
R 2 1 $\bar{3}$ 3	82$\bar{1}$	10 53 36	48 14 28	81 53 43	75 51 57	15 01 42	31 14 17	LC
′*R* 1 2 $\bar{3}$ 3	74$\bar{2}$	—10 53 36	48 14 28	98 06 17	60 45 56	31 14 17	15 01 42	LC
L 2 1 $\bar{3}$ 2	71$\bar{2}$	10 53 36	59 14 37	80 39 13	73 39 47	17 22 43	34 14 03	R
′*L* 1 2 $\bar{3}$ 2	21$\bar{1}$	—10 53 36	59 14 36	99 20 46	65 45 57	34 14 02	17 22 43	VC
ρ 2 1 $\bar{3}$ 1	20$\bar{1}$	10 53 36	73 25 47	79 33 51	71 42 56	27 22 25	41 46 49	LC
′ρ 1 2 $\bar{3}$ 1	52$\bar{4}$	—10 53 36	73 25 47	100 26 08	51 08 11	41 46 49	27 22 25	C
Σ 10 5 $\bar{1}\bar{5}$ 2	91$\bar{6}$	10 53 36	83 12 45	79 11 01	71 01 56	35 52 09	48 28 12	R
W 3 7 $\bar{1}\bar{0}$ 3	16.7.$\bar{1}$4	—13 00 14	75 07 10	102 33 38	48 45 46	44 25 22	27 44 24	LC
ψ 2 5 $\bar{7}$ 7	16.10.$\bar{5}$	—13 53 52	48 34 28	100 22 32	58 40 26	33 30 31	12 45 27	R

Таблица 11 (продолжение)

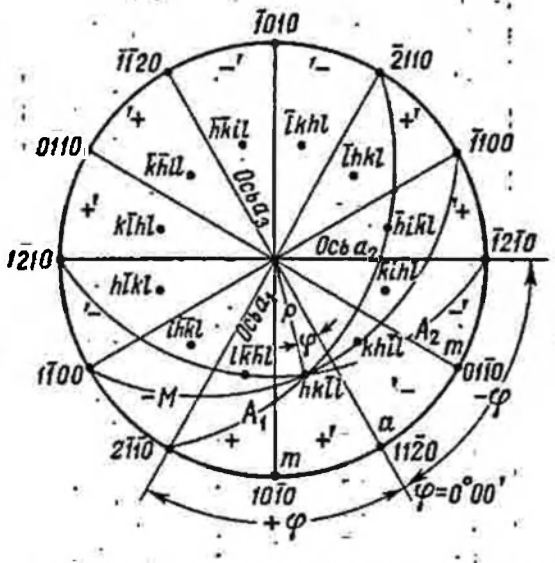
$hk\bar{i}l$	Миллер	φ	ρ	M	A_s	R	z	Распространенность
G 3 8 $\bar{11}$ 3	17.8.$\bar{16}$	—14°42′16″	76°30 55″	104°17′25″	46°50′17″	46°34′59″	28°12′22″	C
N 3 1 $\bar{4}$ 4	11.2.$\bar{1}$	16 06 07	48 52 03	77 56 32	79 34 37	11 04 31	35 11 27	LC
′N 1 3 $\bar{4}$ 4	3:2$\bar{1}$	—16 06 07	48 52 03	102 03 28	27 07 48	35 11 27	11 04 31	LC
u 3 1 $\bar{4}$ 1	8:$\bar{4}$	16 06 07	77 41 00	74 16 41	76 25 41	28 42 07	48 22 39	VC
′u 1 3 $\bar{4}$ 1	2:$\bar{2}$	—16 06 07	77 41 00	105 43 19	45 15 06	48 22 39	28 42 07	VC
o 2 7 $\bar{9}$ 16	970	—17 47 01	33 01 04	99 34 48	66 11 56	36 15 33	20 25 38	R
β 2 7 $\bar{9}$ 9	20.14.$\bar{7}$	—17 47 01	49 07 16	103 21 06	55 56 45	36 29 05	09 46 53	C
f 4 1 $\bar{5}$ 5	14.2.$\bar{1}$	19 06 23	49 20 21	75 37 22	81 45 27	08 45 21	37 30 37	LC
τ 1 4 $\bar{5}$ 4	10.7.$\bar{5}$	—19 06 23	55 30 18	105 39 03	51 27 47	39 15 44	09 31 11	C
y 4 1 $\bar{5}$ 1	10.$\bar{2}$.5	19 06 23	80 15 08	71 10 46	79 15 56	30 05 52	52 17 18	VC
′y 1 4 $\bar{5}$ 1	7:8	—19 06 23	80 15 08	108 49 13	41 50 22	52 17 18	30 05 52	VC
l 2 9 $\bar{11}$ 2	5:$\bar{6}$	—20 10 24	81 10 53	109 55 29	40 37 54	53 41 33	30 41 45	R
x 5 1 $\bar{6}$ 1	4$\bar{1}$.$\bar{2}$	21 03 06	81 57 08	69 09 55	81 08 26	31 13 33	54 51 14	VVC
′x 6 $\bar{1}$ $\bar{5}$ 1	4$\bar{2}$$\bar{1}$	38 56 53	81 57 08	51 30 22	98 51 35	31 13 33	68 31 37	LC
—′x 1 5 $\bar{6}$ 1	8.5.$\bar{10}$	—21 03 06	81 57 08	110 50 04	39 38 28	51 51 14	31 13 33	VC
— x $\bar{1}$ 6 $\bar{5}$ 1	5.8.$\bar{10}$	—38 56 53	81 57 08	128 29 30	22 28 30	51 51 14	31 13 33	R
e 7 1 $\bar{8}$ 7	22.1.$\bar{2}$	23 24 47	53 52 27	71 16 44	84 41 01	05 38 45	47 00 57	R
v 7 1 $\bar{8}$ 1	16.$\bar{5}$.8	23 24 47	84 02 49	66 43 13	83 20 50	32 48 27	57 59 50	R
b 9 1 $\bar{10}$ 9	28.1.$\bar{2}$	24 42 28	53 23 52	70 19 43	85 49 13	04 26 18	42 54 21	R
′b 1 9 $\bar{10}$ 9	20.17.$\bar{10}$	—24 47 28	53 23 52	109 40 15	49 00 34	42 54 12	04 26 18	R
n 12 1 $\bar{13}$ 1	26.$\bar{1}$$\bar{3}$.13	26 02 12	86 24 17	64 01 05	86 02 40	34 48 16	61 31 04	LC
′n 1 12 $\bar{13}$ 1	5:$\bar{8}$	—26 02 12	86 24 17	115 58 55	34 07 48	61 31 04	34 48 16	C

угла ϱ граней *r* или *z* в температурном интервале от 0 до 570° выражаются следующей экспоненциальной формулой (где T — температура в °С):

$$\rho = 51°47{,}4' - [0{,}01132T + 0{,}01335\,(e^{0{,}01T} - 1)].$$

При температуре, близкой к комнатной, изменение данного отношения составляет около $6 \cdot 10^{-6}$/1° С, что соответствует изменению угла ϱ граней *r* или *z* примерно на 0,55″/1° С.

Таблица углов. В табл. 11 и 12 представлены все простые формы, описанные для кварца в литературе. В табл. 11 приведены кристаллографические углы для точно установленных форм, причем величины углов даны в градусах, минутах и секундах. Для каждой формы в таблице приведена величина φ — азимутальный угол с плоскостью $(11\bar{2}0)$; в остальных графах приводятся междугранные углы рассматриваемой формы соответственно с гранями ϱ — с (0001); *M* — с $(1\bar{1}10)$; A_2 — с $(\bar{1}2\bar{1}0)$; *R* — с $(10\bar{1}1)$; *Z* — с $(01\bar{1}1)$. (На фиг. 11 в стереографической



Фиг. 11. Стереографическая проекция с обозначениями символов и углов, характерных для кварца.

проекции представлены важнейшие простые формы и кристаллографические углы кварца.) Последняя колонка справа в табл. 11 показывает, насколько часто встречаются эти формы: VVC обо-

Таблица 12

СПИСОК НЕТОЧНО УСТАНОВЛЕННЫХ И СОМНИТЕЛЬНЫХ ПРОСТЫХ ФОРМ КВАРЦА

D 4370	PV 0225	PV 7074	D 19.0.19.2
D 11.8.19.0	X 0.13.13.32	D 9095	D 12.0.12.1
D 10.7.17.0	X 0.7.7.17	D 0995	D 0.12.12.1
D 3250	X 0.5.5.12	D 0.29.29.16	PV 13.0.13.1
D 8.5.13.0	X 0.8.8.19	D 13.0.13.7	D 0.13.13.1
D 7.4.11.0	X 10.0.10.21	D 39.0.39.02	D 14.0.14.1
D 25.11.36.0	D 0335	D 0.23.23.11	D 15.0.15.1
D 5270	D 2023	D 0.21.21.10	D 0.15.15.1
D 3140	X 0223	PV 17.0.17.8	PV 0.16.16.1
D 4150	X 19.0.19.28	D 0773	D 0.18.18.1
D 12.1.13.0	X 13.0.13.19	X 26.0.26.11	D 19.0.19.1
D 0.1.1.32	PV 0334	D 0.17.17.7	D 0.20.20.1
D 1.0.1.30	PV 4045	D 13.0.13.5	D 0.22.22.1
D 0.1.1.23	PV 0445	D 8083	X 23.0.23.1
D 1.0.1.20	PV 21.0.21.20	D 0883	D 28.0.28.1
D 1.0.1.10	D 0.12.12.11	D 19.0.19.7	X 0.30.30.1
D 1019	D 0.11.11.10	X 45.0.45.16	X 31.0.31.1
D 0118	PV 0998	D 0.20.20.7	D 0.35.35.1
X 0.4.4.29	D 8087	PV 0.22.22.7	X 0.41.41.1
D 1017	D 7076	X 0.13.13.4	D 46.0.46.1
D 0.2.2.13	D 0.27.27.23	X 0.23.23.7	X 50.0.50.1
X 0.5.5.31	D 0665	PV 10.0.10.3	X 3.3.6.20
X 0116	PV 16.0.16.13	X 0.27.27.8	PV 1123
X 0.4.4.23	PV 9097	PV 0.17 17.5	X 7.7.14.16
X 2.0.2.11	PV 0997	X 41.0.41.11	X 4489
D 1015	D 0443	PV 15.0.15.4	D 2243
X 2029	D 11.0.11.8	PV 9092	X 3362
X 0.7.7.29	D 0.11.11.8	PV 19.0.19.4	X 23.24.47.23
X 1014	D 18.0.18.13	X 24.0.24.5	X 19.20.39.19
X 0.4.4.15	D 0775	PV 16.0.16.3	D 15.16.31.2
D 0.7.7.23	D 0.23.23.16	PV 17.0.17.3	X 15.14.29.15
X 0.5.5.16	D 13.0.13.9	D 23.0.23.4	X 14.15.29.14
X 0.11.11.34	X 47.0.47.30	PV 15.0.15.2	X 99.92.191.61
X 0.19.19.56	D 0.11.11.7	X 0.23.23.3	PV 13.12.25.25
X 0.7.7.20	D 17.0.17.10	D 17.0.17.2	D 12.13.25.2
X 0338	D 19.0.19.11	D 0991	D 10.11.21.10

Таблица 12 (продолжение)

D 11.10.21.11	D 13.9.22.9	D 3.6.9.13	D 7.22.29.7
X 8.9.17.26	D 13.19.32.32	PV 2134	X 5.16.21.21
PV 8.9.17.8	X 22.15.37.22	D 4261	X 4.13.17.17
D 45.40.85.29	PV 3258	X 17.8.25.42	D 3.10.13.11
D 17.15.32.62	D 2358	D 32.15.47.47	D 10.3.13.3
X 8.7.15.22	PV 2357	X 7.15.22.37	D 3.10.13.3
D 15.13.28.15	PV 3255	X 15.7.22.22	D 5.17.22.18
X 6.7.13.20	PV 3251	D 7.15.22.7	D 7298
X 7.6.13.19	X 23.15.38.38	D 13.6.19.6	D 2798
PV 6.5.11.6	D 19.12.31.12	X 6.13.19.6	D 7297
D 5.6.11.6	D 27.17.44.1	X 5.11.16.27	D 7293
PV 6.5.11.5	D 8.5.13.21	D 31.14.45.45	D 2792
D 5.6.11.5	D 5.8.13.18	D 9.4.13.6	D 3.11.14.14
PV 9.11.20.9	PV 8.5.13.8	D 4.9.13.4	X 11.3.14.3
D 5.4.9.14	X 8.5.13.5	D 3.7.10.17	D 4.15.19.17
D 4.5.9.14	X 11.18.29.11	D 7.3.10.14	PV 15.4.19.6
D 5.4.9.13	D 23.14.37.23	D 3.7.10.10	D 4.15.19.4
D 4599	D 5388	D 5.2.7.12	D 5.19.24.24
PV 4595	D 3588	D 2575	PV 1459
PV 4594	D 5385	D 2574	PV 4156
D 19.15.34.19	D 17.10.27.7	D 2573	D 2.8.10.9
PV 15.19.34.5	D 7.12.19.13	D 2572	D 4153
D 9.7.16.10	D 7.12.19.12	X 5.13.18.31	PV 4152
PV 3.4.7.11	D 26.15.41.26	PV 8.3.11.11	D 12.3.15.4
D 4377	D 7.4.11.18	PV 8.3.11.3	X 6.25.31.28
PV 3477	D 4.7.11.18	X 4.11.15.26	X 25.6.31.6
PV 4374	D 7.4.11.11	D 36.13.49.25	D 21.5 26.7
D 12.9.21.7	D 5.9.14.9	X 5.14.19.33	D 5.21.26.5
X 41.30.71.41	D 9.5.14.5	D 1349	D 17.4.21.9
X 11.8.19.27	X 6.11.17.28	PV 3147	D 13.3.16.16
D 8.11.19.12	D 11.6.17.11	D 9.3.12.17	D 13.3.16.7
D 8.11.19.2	D 8.15.23.23	D 3145	D 13.3.16.4
X 5.7.12.19	D 15.8.23.15	D 3143	D 22.5.27.5
D 5.7.12.7	D 8 15.23.15	D 1343	D 2.9.11.20
D 10.7.17.10	D 9.17.26.1	D 3142	PV 2.9.11.11
D 9.13.22.21	D 6.3.9.13	D 6283	PV 9.2.11.3
D 14.3.17.17	D 66.10.76.11	X 1.10.11.11	D 19.1.20.15
PV 14.3.17.3	D 5.33.38.5	X 10.1.11.2	D 1.19.20.1
D 4.20.24.21	D 47.7.54.19	PV 10.1.11.1	X 39.2.41.31

Таблица 12 (продолжение)

PV 5166	X 7.1.8.15	D 11.1.12.12	D 20.1.21.18
D 1566	D 1.7.8.13	D 11.1.12.11	D 1.20.21.1
PV 1565	D 7188	PV 1.11.12.11	D 61.3.64.4
PV 5163	PV 1787	D 11.1.12.8	X 6.125.131.16
D 5162	D 7184	D 11.1.12.7	PV 21.1.22.17
D 10.2.12.3	PV 7183	D 11.1.12.4	D 21.1.22.2
X 5.20.31.5	D 21.3.24.8	D 1.11.12.1	D 1.21.22.1
D 16.3.19.3	D 1781	PV 12.1.13.13	D 22.1.23.22
X 33.6.39.7	D 22.3.25.22	PV 1.12.13.13	D 1.22.23.1
D 11.2.13.2	D 15.2.17.17	PV 1.12.13.10	PV 23.1.24.1
PV 2.11.13.2	D 2.15.17.17	D 12.1.13.9	D 24.1.25.14
D 28.5.33.8	D 15.2.17.9	D 37.3.40.31	D 73.3.76.67
D 17.3.20.3	D 2.15.17.2	PV 3.38.41.1	D 1.27.28.28
X 5.29.34.5	X 23.3.26.14	PV 13.1.14.14	D 1.27.28.1
X 47.8.55.9	D 3.23.26.11	D 1.13.14.1	D 1.29.30.29
PV 1.6.7.13	D 8.1.9.10	PV 1.14.15.14	D 3.92.95.1
PV 6179	D 8198	D 14.1.15.4	D 35.1.36.1
PV 1677	X 8197	D 5.70.75.1	D 37.1.38.9
D 6176	D 8194	X 6.85.91.11	D 41.1.42.37
PV 1676	D 1892	X 99.7.106.11	D 44.1.45.9
PV 2.12.14.11	D 8191	D 29.2.31.41	D 1.51.52.52
PV 6173	D 1891	D 1.15.16.16	X 1.117.118.1
D 6172	D 5.42.47.5	X 3.45.48.1	
PV 6171	D 17.2.19.11	D 3.47.50.1	
PV 1671	D 1.9.10.11	D 1.16.17.1	
D 5.31.36.5	PV 1.9.10.10	X 162.10.172.17	
X 50.8.58.9	X 9.1.10.8	PV 1.17.18.17	
D 19.3.22.22	D 9.1.10.6	PV 17.1.18.1	
X 2.13.15.28	D 18.2.20.9	D 35.2.37.27	
D 2.13.15.13	PV 1.9.10.1	D 18.1.19.2	
D 13.2.15.7	D 19.2.21.13	D 1.18.19.1	
D 13.2.15.6	D 2.19.21.2	X 37.2.39.29	
PV 2.13.15.2	D 1.10.11.21	D 3.56.59.1	

значает весьма часто встречающиеся универсальные формы; VC — часто встречающиеся формы; C — обычные формы, отмеченные по крайней мере десятью исследователями; LC — менее обычные формы, отмеченные не менее чем шестью исследователями; R — редкие формы. В табл. 12 приведены недостоверные и весьма сомнительные формы [12]: значком PV отмечены формы, установленные с наибольшей степенью вероятности; D — несколько менее достоверные формы; X — весьма сомнительные формы. В этой связи необходимо отметить, что в опубликованных морфологических описаниях различие между правыми и левыми и положительными и отрицательными формами проведено не всегда четко или оно сомнительно ввиду того, что не было показано отсутствие двойниковатости. Кроме того, некоторые из мелких второстепенных форм, которые обычно описываются как вицинальные или искривленные, вероятно, скорее относятся к поверхностям растворения, чем к поверхностям роста. Ввиду этого нельзя определенно судить об относительной распространенности эквивалентных по величине, но менее обычных форм. Помехой при определении является неоднородность кристалла, обусловленная трещиноватостью.

Типичные формы, характерные для кристаллов кварца, и их относительная распространенность детально рассматриваются в следующем разд. «Габитус кристаллов».

Ссылки на литературу

1. Dana, System of Mineralogy, New York, 6th ed., 183, 1892.
2. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Berlin, 1, Lfg. 8, 1266, 1904.
3. Goldschmidt V., Atlas der Krystallformen, 7, Heidelberg, 60, 1922.
4. Sosman, Properties of Silica, New York, 373, 1927; Kôzu, Takané, Sci. Rpts. Tohoku Univ., Ser. III, 3, № 3, 239, 1929.
5. Kupffer, Ak. Wiss. Berlin, Preisschrift. phys. Kl., 61, 1825.
6. Dauber, Ann. Phys., 103, 114 1858.
7. Кокшаров Н. И., Материалы для минералогии России, СПБ, 8, 127, 1878.
8. Gill, Zs Kr., 22, 115, 1893.
9. Wright, J. Wash, Ac. Sci., 3, 485, 1913.
10. Kalb, Zs. Kr., 86, 458, 1933.
11. См. Kalb, 1933.
12. Palache C. (неопубликованное сообщение).

ГАБИТУС КРИСТАЛЛОВ

Распространенность форм

Призма $m\{10\bar{1}0\}$, а также положительный и отрицательный ромбоэдры $r\{10\bar{1}1\}$ и $z\{01\bar{1}1\}$ фактически являются универсальными формами для кварца. Обычно грани этих трех форм наиболее развиты и в общем определяют габитус кристаллов кварца. Положительный ромбоэдр r имеет несколько больший размер и большую распространенность, чем отрицательный ромбоэдр z. Обычно наблюдается комбинация обоих ромбоэдров, причем грани r, как правило, играют преобладающую роль. Сильное развитие граней r часто приводит к исключению z, хотя обратное явление встречается редко (впрочем, это не всегда можно заметить). Формы r и z иногда называют соответственно большим и малым ромбоэдрами.

Кроме m, r и z, для кварца было отмечено примерно 535 простых форм, включая точно установленные, не совсем достоверные и сомнительные (табл. 11 и 12). Все эти дополнительные формы за редкими исключениями присутствуют в виде относительно слабо развитых второстепенных граней. После названных главных форм следуют тригональная пирамида $s\{11\bar{2}1\}$ и положительный трапецоэдр $x\{51\bar{6}1\}$, однако они встречаются значительно реже, чем m, r и z. Тригональная пирамида $\{11\bar{2}2\}$ в свою очередь встречается гораздо реже, чем $s\{11\bar{2}1\}$. Эквивалентные грани правого и левого тригонального трапецоэдра и тригональной пирамиды, по-видимому, имеют одинаковые размеры и распространенность, однако широкие морфологические исследования, необходимые для точного установления этого факта, не проводились.

Относительная распространенность других немногочисленных обычных форм кварца точно не установлена. В виде слабо развитых граней часто отмечаются грани положительного правого тригонального трапецоэдра $\{32\bar{5}3\}$, $\{12\bar{3}2\}$, $\{2\bar{1}31\}$, $\{31\bar{4}1\}$ и $\{41\bar{5}1\}$ и их положительные левые эквиваленты. Эти формы обычно присутствуют в комбинации с $x\{51\bar{6}1\}$, формой, которая, несомненно, относится к наиболее распространенному типу тригонального трапецоэдра; реже встречаются трапецоэдры $\{31\bar{4}1\}$ и $\{41\bar{5}1\}$. Вышеназванные и другие тригональные трапецоэдры, в том числе имеющие вицинальную природу, часто встречаются совместно в пределах зоны, поверхность которой покрыта штриховкой или имеет округлую форму. В этом случае расшифровка индексов граней затруднена или весьма произвольна. Обычно присутствуют также грани тригональной пирамиды $\{11\bar{2}1\}$. Изредка в отдельных районах вместе с формами s, x встречаются

весьма хорошо развитые грани редких форм трапецоэдра. В этом случае другие распространенные типы второстепенных форм развиты очень слабо или полностью отсутствуют. Положительные формы тригонального трапецоэдра более распространены по сравнению с отрицательными и обычно имеют более крупный размер.

Известны случаи присутствия граней отрицательного правого трапецоэдра на кристаллах левого кварца [1], и наоборот. В связи с этим не ясно, какие буквенные символы использовать для обозначения такого тригонального трапецоэдра; при обозначении симметрии отрицательного трапецоэдра некоторые авторы относят его к противоположной по сравнению с приведенной на фиг. 11 энантиоморфной группе. Путаница может также быть вызвана присутствием скрытого двойникования, и поэтому необычные случаи одновременного проявления характерных кристаллографических форм разного знака или симметрии требуют подтверждения данными травления кристалла.

В зоне положительного ромбоэдра с символом $r\{10\bar{1}1\}$ также встречается целый ряд достоверно установленных второстепенных форм, в том числе $i\{50\bar{5}3\}$, $l\{20\bar{2}1\}$, $M\{30\bar{3}1\}$, $\Upsilon\{40\bar{4}1\}$, $e\{50\bar{5}1\}$, $\zeta\{60\bar{6}1\}$, $\varphi\{70\bar{7}1\}$, $h\{70\bar{7}2\}$, $\psi\{11.0.\bar{1}\bar{1}.1\}$. Из них наиболее часто встречаются формы $\{30\bar{3}1\}$ и $\{40\bar{4}1\}$. И та и другая имеют большее значение, чем $u\{31\bar{4}1\}$. Довольно часто встречается простая форма $\{70\bar{7}1\}$. В том случае, когда присутствуют второстепенные формы положительного и отрицательного ромбоэдров, они вместе с r и m и узкими промежуточными гранями вицинального типа образуют изменчивую комбинацию. Изредка и другие положительные ромбоэдры, отличающиеся от r и не всегда имеющие относительно небольшие значения индексов граней, могут образовывать очень крупные грани, которые и определяют габитус кристалла. Отрицательные ромбоэдры, включая $z\{01\bar{1}1\}$, в общем встречаются реже, чем их положительные эквиваленты; среди отрицательных форм наиболее обычными являются следующие: $\{07\bar{7}1\}$, $\{03\bar{3}1\}$, $\{04\bar{4}1\}$, $\{06\bar{6}1\}$. В отдельно взятых кристаллах обычно преобладает положительная зона. Относительно редко встречаются тупые ромбоэдры, например $\{01\bar{1}2\}$ и $\{10\bar{1}2\}$.

Среди других форм чрезвычайно редкими являются правая и левая дитригональная и тригональная призмы, описанные без указания условий нахождения в виде простых форм или в комбинации с другими формами. Очень редко встречается также базальный пинакоид $\{0001\}$, появляющийся обычно в виде шероховатой и неровной копланарной поверхности.

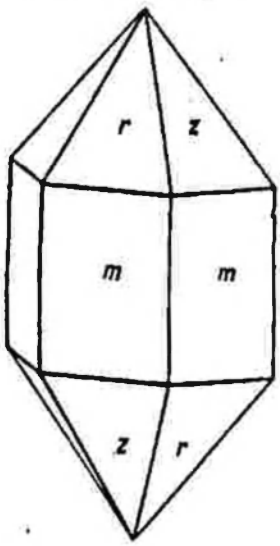
Ссылка на литературу

1. MacCarthy, Zs. Kr., 67, 29, 1928; Aminoff, Ark. Keml, Mln., Geol., 7, 1, 1919; Groth, Ann. Phys., 137, 435, 1869.

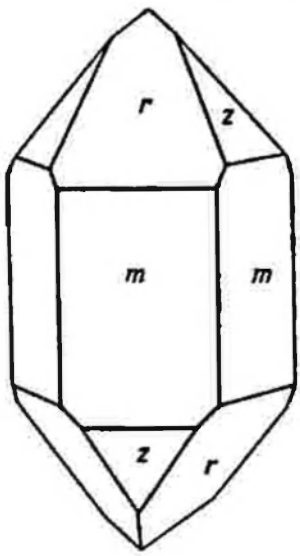
Развитие форм

Габитус идиоморфных кристаллов кварца, если принимать во внимание разные комбинации второстепенных форм, весьма изменчив, однако общий облик кристалла обычно зависит от сравнительно немногочисленных форм, обладающих наиболее развитыми гранями.

Призматический габитус. Вытянутость кварца вдоль оси *c* обусловливает его характерный коротконризматический габитус, главными формами являются призма $m\{10\bar{1}0\}$ в комбинации с ромбоэдрами $r\{10\bar{1}1\}$ и $z\{01\bar{1}\bar{1}\}$. Отношение ширины к длине кристаллов при измерении вдоль осей *a* и *c* обычно варьирует



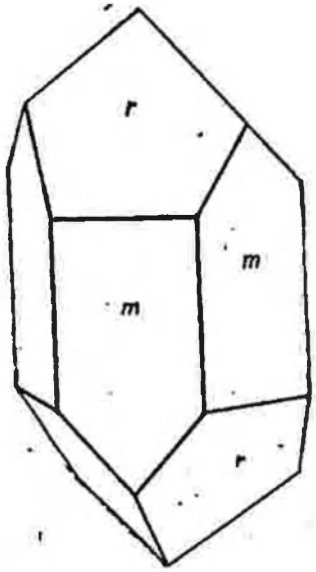
Фиг. 12.



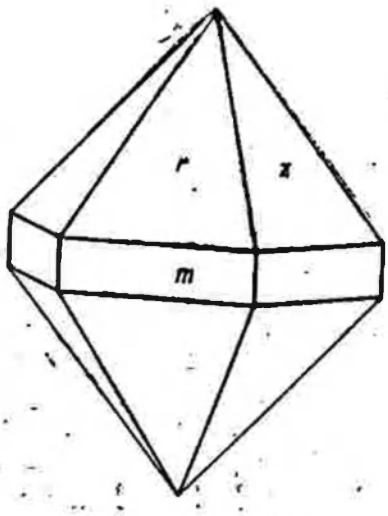
Фиг. 13.

от 2 : 3 до 1 : 4. Длиннопризматические кристаллы с удлинением, характеризуемым величиной отношения более 1 : 6, довольно необычны, а кристаллы игольчатого габитуса очень редки. Наиболее часто встречаются кристаллы, габитус которых определяется гранями *m*, *r*, *z* (фиг. 12—15). Часто присутствуют мелкие второстепенные грани, как правило, представленные формами $s\{11\bar{2}1\}$ и $x\{5161\}$, которые могут помочь при определении характера энантиоморфизма кристалла. В правом кристалле правая

тригональная пирамида *s* расположена выше и правее грани призмы, примыкающей снизу к положительному ромбоэдру, и штрихи, если они вообще имеются на *s*, направлены вверх и вправо; положительный правый тригональный трапецоэдр *x* расположен аналогичным образом. Обратные взаимоотношения между гранями характерны для левых кристаллов. Расположение граней положительного и отрицательного, правого и левого тригоиального трапецоэдров показано на фиг. 16. Специфические особенности *r* и *z* устанавливаются при помощи фигур травления; для *r* характерны крупные размеры и яркий блеск, в то время как грань *z* обычно тусклая. Грани второстепенных форм *s* и *x* (и других простых форм) обычно развиты неравномерно и редко присутствуют в виде полного комплекта. В некоторых случаях одна из граней *s* может достигать относительно крупного размера, в то время как другие грани данной формы развиты слабо или отсутствуют.



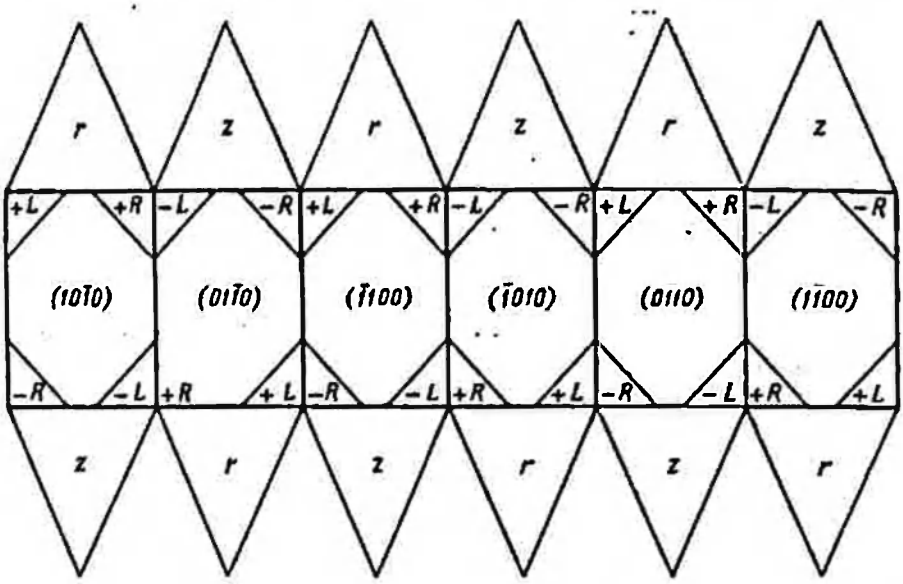
Фиг. 14.



Фиг. 15.

Появление многочисленных разновидностей кристаллов призматического габитуса обусловлено развитием зон тригонального трапецоэдра и ромбоэдра (фиг. 17—27). В том случае, когда в зоне трапецоэдра присутствуют несколько форм или отдельные грани крупного размера, кристалл может приобретать конусовидный или винтоподобный облик. В кристаллах из Даймонд-Хилл, Род-Айленд, призма увенчана гранями *s* с серией тригональных трапецоэдров, при этом грани ромбоэдров фактически отсутствуют. Распределение второстепенных граней из числа

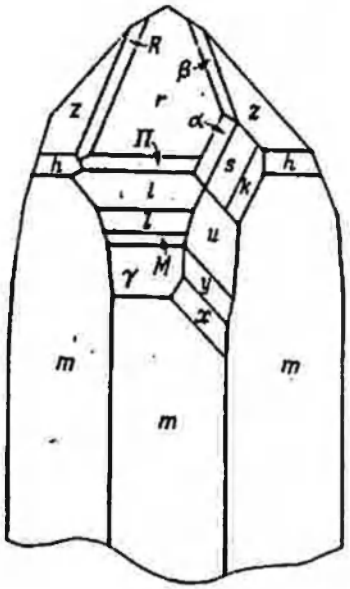
обычных форм часто усложняется двойникованием по законам параллельных кристаллографических осей (см. разд. «Двойникование»). Определение морфологических особенностей кристалла в этом случае облегчается применением оптических исследований и методов травления, позволяющих установить границы



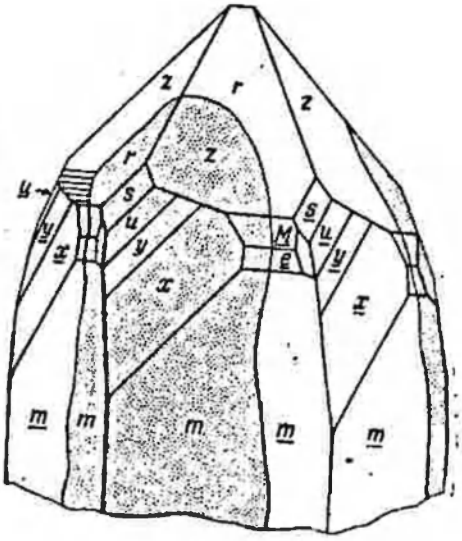
Фиг. 16. Особенности распределения положительного и отрицательного, правого и левого тригонального трапецоэдров.

двойников и характер энантиоморфизма кристалла. Идентификация кристаллов упрощается при наличии естественных фигур травления. Несдвойникованные кристаллы с полным комплектом второстепенных граней на обоих концах индивида и сдвойникованные кристаллы, в которых такие грани полностью повторяются в сросшихся индивидах, в природе встречаются очень редко. По мере развития граней острых ромбоэдров, например {30$\bar{3}$1}, {40$\bar{4}$1}, {50$\bar{5}$1}, и их отрицательных эквивалентов кристалл приобретает остроконечный ромбоэдрический габитус, особенности которого описаны ниже. Кроме того, вышеназванные острые формы изредка образуют только узкие второстепенные грани в кристаллах обычного призматического габитуса.

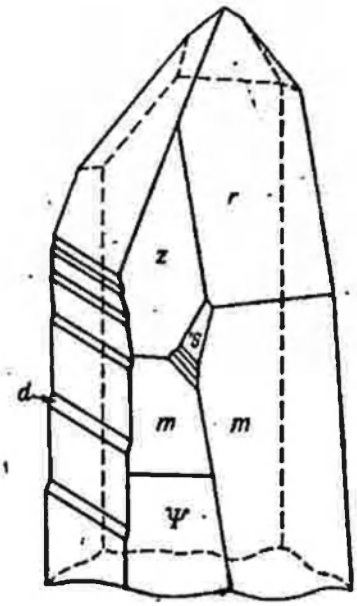
Грани призмы почти всегда покрыты горизонтальной штриховкой или бороздами, и эта особенность может помочь при ориентировке кристаллов неправильной формы. Штриховка ограничивается параллельными ей ребрами между гранями призмы и гранями *r* и *z*, а грани *s* и *x* обрывают ее [1]. В сдвойникованных кристаллах штрихи не пересекают двойниковые границы на поверхностях граней призмы. Ранее было отмечено, что грани *r*



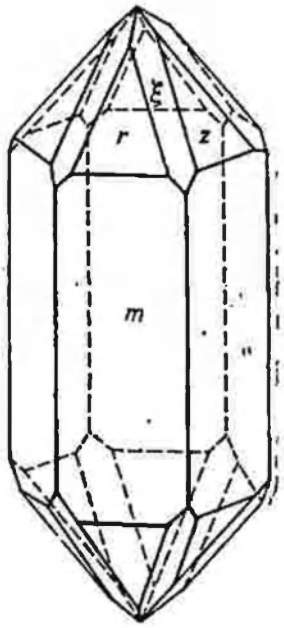
Фиг. 17.



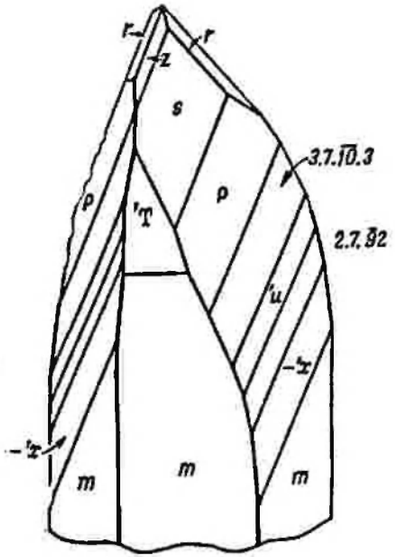
Фиг. 18.



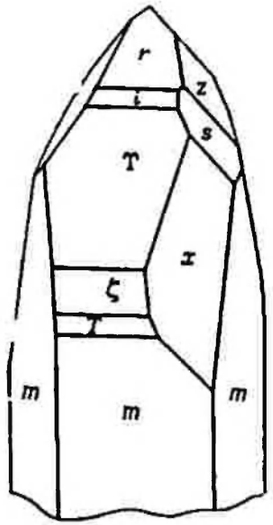
Фиг. 19.



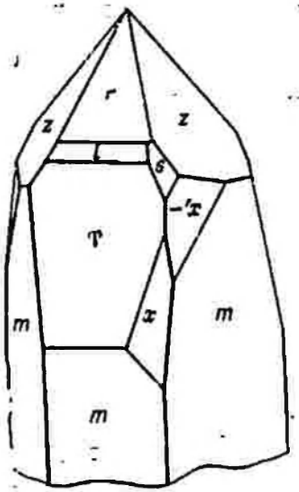
Фиг. 20.



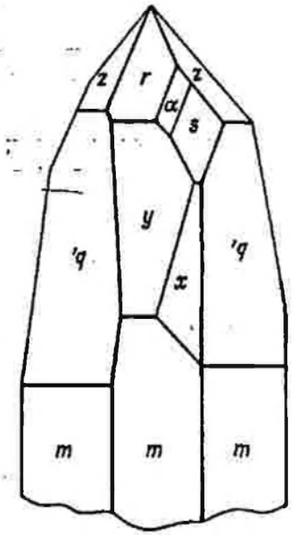
Фиг. 21.



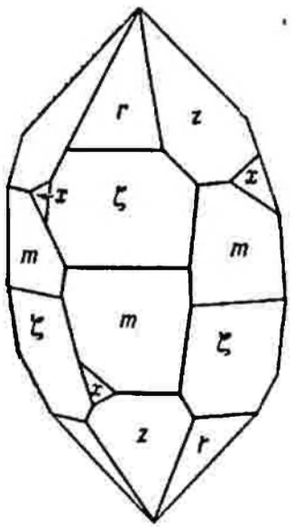
Фиг. 22.



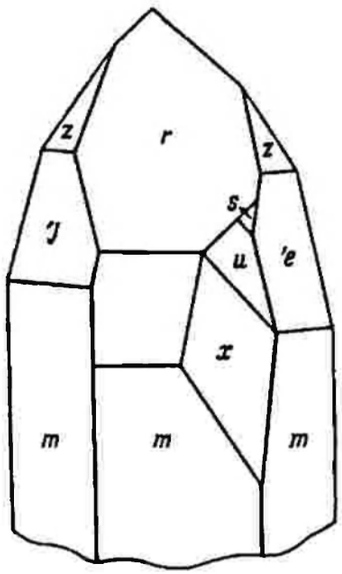
Фиг. 25.



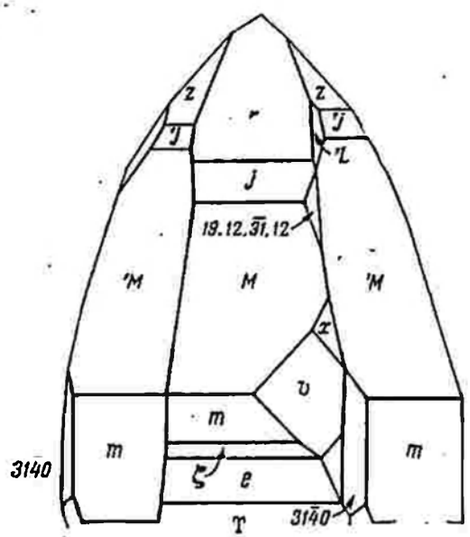
Фиг. 26.



Фиг. 23.



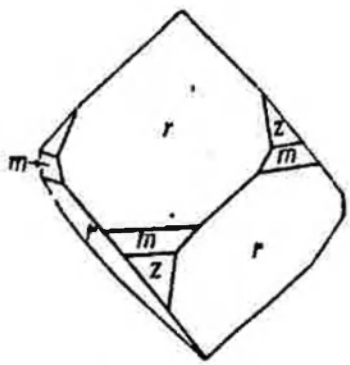
Фиг. 24.



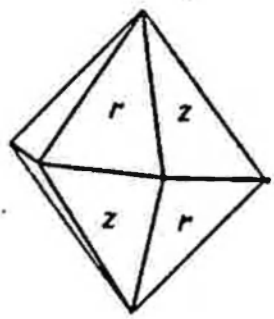
Фиг. 27.

обычно имеют более блестящую поверхность, чем грани z; для граней s также характерна блестящая поверхность, хотя иногда они покрыты штриховкой. Среди граней тригонального трапецоэдра грань x довольно часто имеет ровную и блестящую поверхность, в то время как грани u и грани отрицательного тригонального трапецоэдра в большинстве случаев тусклые.

Изометричный габитус. Как видно на фиг. 28 и 29, изометричные кристаллы обычно образуются в результате резко преобладающего развития граней одного или обоих ромбоэдров при отсутствии или почти полном отсутствии граней призмы $m\{10\bar{1}0\}$.



Фиг. 28.



Фиг. 29.

Термин «дипирамидальный габитус» (неправильное употребление), или «кварцоидный», применяется к кристаллам с одинаковым или почти одинаковым развитием как граней r, так и z, что придает кристаллу форму гексагональной пирамиды, причем m отсутствует или присутствует только в виде очень узких граней. Этот габитус типичен для высокотемпературного кварца с гексагональной формой $\{10\bar{1}1\}$, однако он также часто наблюдается в несомненно низкотемпературном кварце. Между гексагональным и нормальнопризматическим габитусами кристалла наблюдаются все переходные разновидности. Изометричный псевдокубический габитус образуется в том случае, когда вместо граней m и z получают развитие грани r, причем межгранный угол rr составляет 85°46′. Часто присутствуют слабо развитые грани m и z. Известны также псевдокубические кристаллы, образованные гранями z. На кристаллах этого габитуса очень редко встречаются второстепенные грани обычных простых форм.

Остроконечные кристаллы ромбоэдрического габитуса. В эту группу входят кристаллы, вытянутые вдоль оси c и внешне напоминающие трехгранное коническое тело. Появление подобного

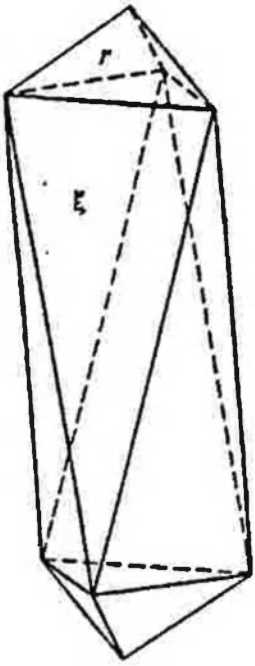
габитуса вызвано интенсивным развитием граней острого положительного ромбоэдра или, реже, острого отрицательного ромбоэдра; грани призмы, появляющиеся на противолежащих ребрах кристалла, развиты слабо или могут совсем отсутствовать. Для верхушки кристалла характерны очень мелкие грани *r* и *z;* второстепенные грани *s* и *x,* если и присутствуют, то также имеют относительно небольшие размеры. Конусовидная верхняя часть кристалла редко бывает представлена какой-нибудь одной формой вследствие наличия многочисленных комбинаций граней. Встречаются комбинации ряда острых или вицинальных ромбоэдров с гранями *m* или гранями главного ромбоэдра; причем поверхности граней могут быть изрезаны глубокими бороздами и покрыты горизонтальной штриховкой или характеризуются резким изменением наклона поверхности грани. Остроконечные кристаллы ромбоэдрического габитуса встречаются относительно редко. Вероятно, наиболее часты кристаллы, габитус которых определяется гранями положительного ромбоэдра {30$\bar{3}$1}. Эта форма либо является единственной, не считая очень слабо развитых вершинных граней *r* и *z*, либо она может встречаться в комбинации со слабо развитой формой {1010}. Обычно бывает развита только верхняя часть кристалла, вследствие чего последний приобретает форму трехгранной пирамиды. Благодаря комбинационному взаимодействию между *m* и *r* грани {3031}, как правило, покрыты горизонтальными бороздами и штриховкой. Вес отдельных кристаллов этого габитуса достигает нескольких фунтов. Кристаллы так называемого тессинского типа из района долины Маджа и других мест в Тессине (Тичино), Швейцария, характеризуются преобладанием {30$\bar{3}$1} или {50$\bar{5}$3}; кристаллы иногда псевдогемиморфны вдоль *c* за счет развития *r* и *z* на одном конце кристалла и серии острых положительных или положительных и отрицательных ромбоэдров — на другом [3]. Псевдогемиморфные кристаллы были также встречены в Дофине и других районах. Необычные конусовидные дымчатые кристаллы из Северной Каролины, описанные Ратом и др. [4], также характеризуются преобладающим развитием {30$\bar{3}$1}, {0$\bar{3}$31}, отрицательного трапецоэдра {12$\bar{3}$2} и рядом других форм, включая многочисленные очень острые ромбоэдры. Встречается также комбинация граней {30$\bar{3}$2} и {03$\bar{3}$2} совместно с *r* и *z* и второстепенными формами.

Отмечались также кристаллы, целиком образованные единичными гранями острого ромбоэдра, однако этот тип кристалла встречается очень редко. Известны описания кристаллов с двумя вершинами игловидной и столбчатой формы до 1,2 дюйма длины и 0,12 дюйма в поперечнике, образованными гранями {18.0.18.1}.

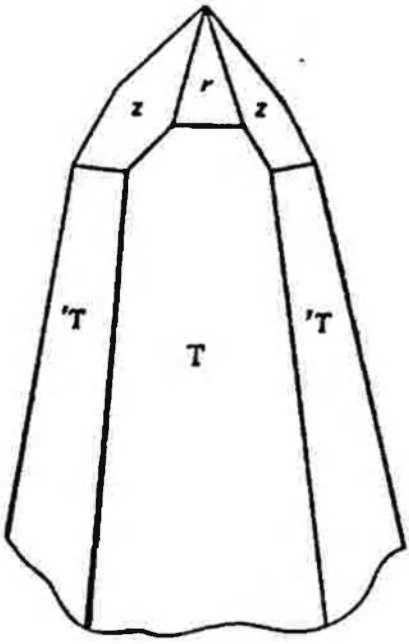
или комбинацией названных граней и слаборазвитых вершинных граней r и z (фиг. 30) [5]. Отмечалась также комбинация граней $\{0.11.\bar{1}\bar{1}.1\}$ и r [6]. В районе Кисбаня, Румыния [7], (фиг. 31) вместе со стибнитом и сидеритом встречаются мелкие кристаллы



Фиг. 30.



Фиг. 31.



Фиг. 32.

с двумя вершинами, образованные только гранями $\{60\bar{6}1\}$ и $\{10\bar{1}1\}$; иногда они образуют двойники прорастания по дофинейскому закону. Были описаны комбинации форм $\{70\bar{7}1\}$ с $\{13.0.\bar{1}3.7\}$ и $\{20\bar{2}1\}$ без r и z [8], а также форм $\{30\bar{3}1\}$ и $\{51\bar{6}1\}$. Среди других наиболее развитых форм острого ромбоэдра отмечались следующие формы: $\{40\bar{4}1\}$, $\{60\bar{6}1\}$, $\{70\bar{7}1\}$, $\{70\bar{7}2\}$, $\{70\bar{7}5\}$ и $\{34.0.\bar{3}\bar{4}.1\}$ [9]. При индексировании граней очень острого ромбоэдра возникает неопределенность, как, например, при отнесении ромбоэдра к положительному или отрицательному типу. Грань положительного ромбоэдра обычно ровная, блестящая и наибольшая по размеру, а грань отрицательного ромбоэдра покрыта штриховкой или бороздками и тусклая. Встречаются кристаллы, остроконечный габитус которых обусловлен интенсивным развитием граней тригональной пирамиды $s\{11\bar{2}1\}$. Более обыч-

ны случаи, когда единичная грань $\{11\bar{2}1\}$, развитая до очень крупного размера, изменяет облик нормального в других отношениях кристалла призматического габитуса.

Встречаются также конусовидные кристаллы, скорее гексагонального, нежели ромбоэдрического облика, что вызвано более или менее одинаковым развитием граней острого положительного и эквивалентного ему отрицательного ромбоэдра, например $\{30\bar{3}1\}$ и $\{03\bar{3}1\}$ или $\{40\bar{4}1\}$ и $\{04\bar{4}1\}$ (фиг. 32). Конусовидные формы также могут быть обусловлены наличием копланарных поверхностей, образование которых является результатом комбинационных отношений граней *m* с *r* или *rz*.

Габитус кристалла кварца зависит от условий, существующих в процессе кристаллизации, однако ни экспериментальные данные, ни особенности нахождения кварца в природе не позволяют пока сколько-нибудь полно осветить этот вопрос. Во многих случаях кристаллы из одного района характеризуются определенным габитусом или комбинацией различных форм. Формы *s* и *x*, по-видимому, чаще встречаются в кристаллах кварца, образованных при относительно высоких температурах. Как псевдокубический, так и дипирамидальный габитусы кварца, очевидно, связаны со специфическими условиями образования кристаллов, например они появляются у кристаллов, встречающихся в слоях гипса и в отложениях гематита, образующегося при циркуляции метеорных вод. Этот кварц относится к типичным низкотемпературным образованиям.

Ссылки на литературу

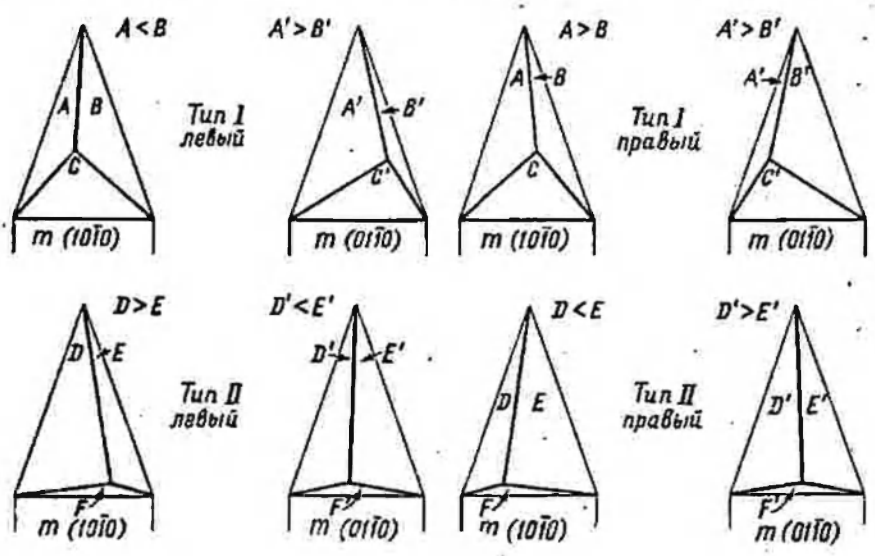
1. Seager, Min. Mag., 30, 12, 1953; van Praagh, Willis, Nature, 169, 623, 1952.
2. Tarr, Am. Min., 14, 19, 1929; Tarr, Lonsdale, Am. Min., 14, 50, 1929; Witteborg, Cbl. Min., 1933A, 289; Websky, Jb. Min., 113, 1874.
3. Cavinato, Mem. reale accad. Lincei, Cl. sci. fis., mat. nat., ser. 6, 1, 323, 1925; Bianchi, Mem. reale accad. Lincei, Cl. sci. fis., mat., nat., ser. 6, 14, 57, 1923; 32, 243, 1923; Casasopra, Schweiz. min. pet. Mitt., 19, 261, 1939.
4. vom Rath, Zs. Kr., 10, 156, 487, 1855; 12, 453, 535, 1887; Gill, Zs. Kr., 22, 99, 1893; Pogue, Goldschmidt, Jm. J. Sci., 34, 414, 1912.
5. Palache, Am. Min., 13, 297, 1928.
6. Lacroix, Min. de France, 3, 81, 86, 1901.
7. Drugman, Min. Mag., 25, 259, 1939.
8. Rosicky, Věstník Stat. geol. ústavu Československ. rep., 5, 155, 1929.
9. Bindrich, Zs. Kr., 59, 113, 1924; Heddle, Min. Scotland, 1, 43, 1923, Rosicky, 1929; Goldschmidt, Atlas der Krystallformen, 7, text and tables, Heidelberg, 1922.

Вицинальные поверхности

Термин «вицинальная грань» применяется к плоским, кристаллографически иррациональным поверхностям, которые по величине угла наклона и положению в кристалле напоминают простые формы. Они могут осложнять или целиком замещать такие формы. Вицинальные поверхности возникают в процессе роста или растворения кристалла; в последнем случае их называют гранями травления или растворения. Вицинальные поверхности, образовавшиеся как в процессе роста, так и в процессе растворения кристалла, весьма обычны для кварца. Вицинали роста характерны главным образом для единичной грани ромбоэдра головки кристалла. На указанных гранях вицинали во многих случаях проявляются в виде чрезвычайно плоской трехгранной пирамиды с межгранными углами порядка 1°. Вершина пирамиды обычно находится вблизи центра грани, однако она может быть сильно смещена в сторону. В некоторых случаях грань *r* (или *z*) целиком может замещаться одной вицинальной поверхностью. Вицинальные грани сильно затрудняют точные морфологические измерения на кварце. Существует два главных типа вицинальных пирамид [1]: в первом два нижних ребра пирамиды расположены друг к другу под углом примерно 90° (тип *I*) и во втором нижние ребра расположены под углом около 160° (тип *II*). Это хорошо заметно, когда грани *r* или *z* расположены перпендикулярно к лучу зрения. Положение верхнего ребра, оканчивающегося в вершине кристалла, играет важную роль в определении типа энантиоморфизма кварца и позволяет различать грани *r* и *z* (фиг. 33). Вицинальные грани можно использовать при выявлении двойников и типа двойникования [2]. Во многих случаях вицинали, развитые на гранях *r* и *z*, имеют неправильную или округлую форму либо состоят из ряда частично налагающихся друг на друга пирамид. Ступенчатое расположение вицинален весьма обычно.

Вицинальные поверхности роста также могут проявляться на гранях призмы, обычно в виде прямоугольных пирамид, причем особенности последних зависят от развития граней *s* и *x*, и, следовательно, вицинали могут способствовать правильному определению характера энантиоморфизма кристалла. Участки противолежащих граней призмы, примыкающих к граням *r* и *z*, могут различаться в деталях по строению вицинален и другим особенностям поверхности. Вицинальные грани весьма характерны также для зон ромбоэдра и тригонального трапецоэдра, и многие формы кварца с большими значениями индексов в действительности представляют собой вицинальные образования. Вицинальные грани, ассоциирующие с $s\{11\bar{2}1\}$, являются асимметричными

четырехгранными пирамидами, вытянутыми вдоль ребра между гранями *s* и *r*. Для кварца также характерны вицинальные поверхности, связанные с входящими углами, образование которых обусловлено параллельным ростом или контактным двойникованием. Вицинали могут соединять штрихи и бороздки на гранях



Фиг. 33. Некоторые типы вицинальных поверхностей, установленные на гранях ромбоэдра головки кристалла кварца, и их связь с типом энантиоморфизма кристалла.

призмы и других плоскостях. На кристалле аметиста были отмечены вицинальные грани, ассоциирующие с залеченными трещинами [3]. Другие наблюдаемые на кварце вицинальные формы являются результатом растворения. Для этих поверхностей характерна округлая или слегка вогнутая и изрезанная форма, они могут постепенно переходить в плоские вицинальные поверхности; такие образования особенно характерны для зоны тригонального трапецоэдра. Искусственные и природные вицинальные поверхности, возникшие на кристаллах кварца в результате растворения, многократно описывались в литературе [4].

Холмики роста. Спиральные дислокации. С вицинальными поверхностями роста, наблюдающимися на естественных и синтетических кристаллах кварца, тесно связаны и некоторые другие особенности поверхности кристалла. Часто встречаются низкие, очень широкие в основании конические холмики, отношение высоты к ширине основания в которых достигает 1 : 100 или более. Размер их достигает нескольких сантиметров. Форма холмиков

изменяется от более или менее изометричной или овальной до вытянутой, причем вершина холмика располагается около одного из концов основания. Изолированные холмики небольшого размера могут располагаться на одной грани, иногда в таком количестве, что, соприкасаясь друг с другом, они придают грани бугристый, пузырчатый или волнистый облик. В некоторых случаях один крупный холмик занимает бо́льшую часть грани или всю грань. Для граней *r* характерны холмики относительно плоской формы, на грани {0001} они более многочисленны, обычно соприкасаются друг с другом и имеют более крутой наклон боковой поверхности к основанию. При увеличении видно, что некоторые холмики образуют ступенчатую спираль, переходящую у вершины в спиральную дислокацию, распространяющуюся внутрь кристалла кварца [5].

Спирали роста на холмиках, расположенных на плоскости {0001}, имеют вид сферического равностороннего треугольника, причем правизна-левизна спирали не зависит от группы энантиоморфизма кварца. Исследование холмиков методом многолучевой интерферометрии [6] также свидетельствует о ступенчатой структуре, преимущественно спиральной природы, образование которой связано с неравномерным распределением слоев роста. Для исследования дефектов поверхности кристаллов кварца применяется метод адсорбции радиоактивных ионов [7].

Ссылки на литературу

1. Kalb, Witteborg, Jb. Min., Beil. Bd.; 56, 334, 1927; Kalb, Cbl. Min., 1927A, 279; Zs. Kr., 86, 439, 1933; Witteborg, Cbl. Min., 1933A, 289; Tokody, Mat. Termés. Ert., 55, 1001, 1937; Вировлянский Г. М., Зап. Всерос. мин. об-ва, 67, 425, 446, 1938; Bond, Andrus, Am. Min., 37, 622, 1952.
2. Kalb, 1933; Padurow, Jb. Min., Monatsh., Abt. A, 106, 1948.
3. Леммлейн, Докл. АН СССР, 555, 1934.
4. Gill Cf., Zs. Kr., 22, 99, 1893; Molengraaff, Zs. Kr., 14, 201, 1888; 17, 138, 1889; Gonnard, Bull. soc. min., 38, 78, 1915; Cavinato, Mem. reale accad. Lincei, Cl. scl., 1, 246, 1925.
5. Augustine, Hale, J. Phys. Chem. Solids, 13, 344, 1960; Бутузов В. П., Шкорникова Н. Ю., Докл. АН СССР, 97, 89, 1954: Zimonyi, Acta Phys. Ac. Sci. Hung., 8, 119, 1957; Keymeulen, Naturwiss., 44, 489, 1957.
6. Tolansky, Multiple-Beam Interferometry, Oxford, 1948; см. также Seager, Min. Mag., 30, 1, 1953.
7. Antkiw, Waesche, Senftle, Am. Min., 41, 363, 1956.

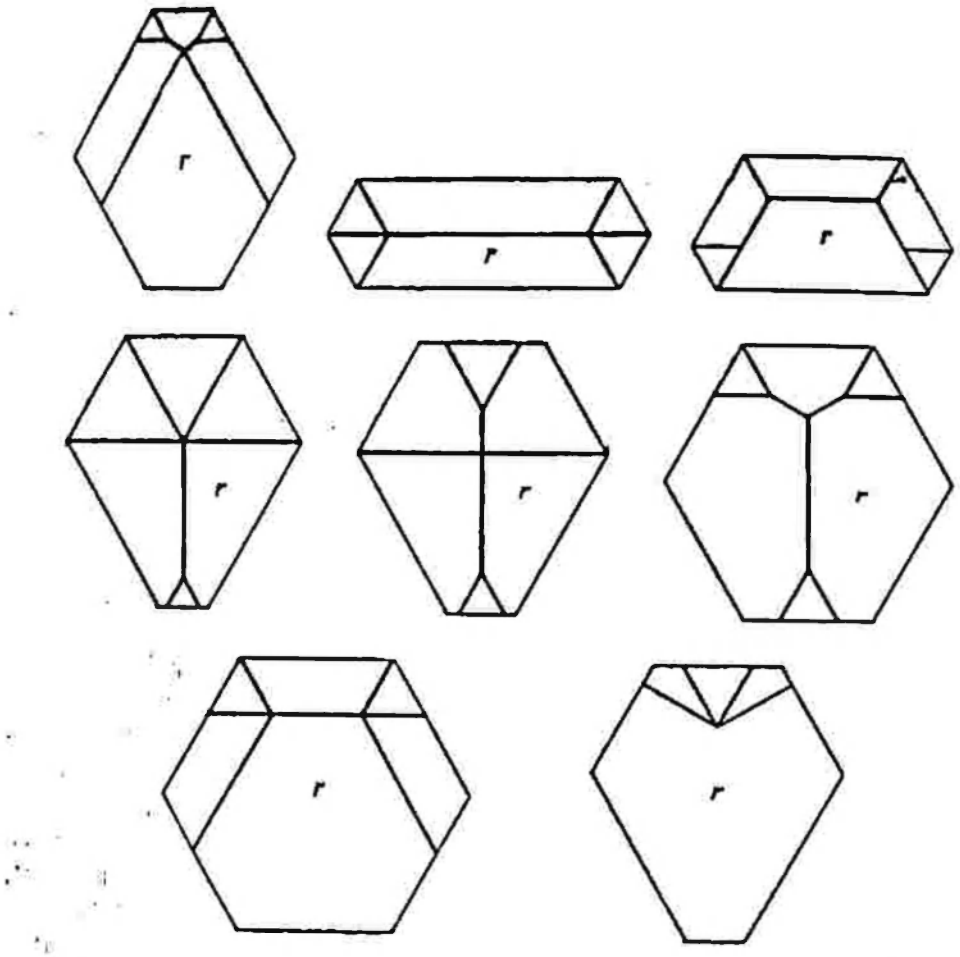
Кристаллы неправильной формы

В природных кристаллах кварца часто наблюдается довольно резко выраженное отклонение от идеальной формы. Это связано с неравномерным развитием эквивалентных граней одной или не-

скольких форм кристалла или с вытянутостью его вдоль одного или нескольких кристаллографических направлений второстепенного характера. При симметричном искажении облика кристаллов появляются индивиды, по форме напоминающие кристаллы ромбической или моноклинной симметрии, однако в большинстве случаев искажение асимметричное. Обычно грани призмы развиты равномерно, так что в поперечнике кристаллы имеют гексагональное сечение. Однако в некоторых случаях кристаллы приобретают более или менее таблитчатую форму вследствие сплющивания в направлении, перпендикулярном паре параллельных граней; если же пара противолежащих граней призмы имеет относительно небольшие размеры, то сечение, перпендикулярное к зоне призмы кристалла, имеет форму, характерную для алмаза. В некоторых индивидах наблюдается чередование относительно небольших по размеру граней $\{10\bar{1}0\}$, в результате этого кристалл приобретает форму тригональной призмы. Такая особенность обычно связана с развитием очень острых вициналь-ных (положительного или отрицательного) ромбоэдров, осложняющих противолежащие грани призмы.

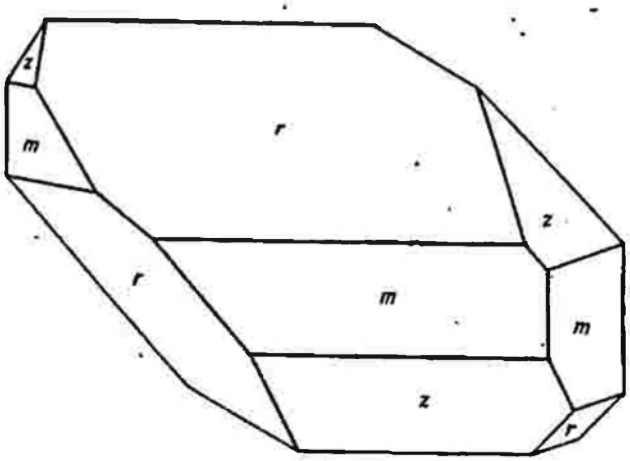
Довольно обычны также кристаллы, неправильная форма которых зависит от особенностей ромбоэдрических граней *r* и *z* при вершине (фиг. 34). Грани указанных форм часто асимметричны; грань *r* может иметь настолько крупные размеры, что вершина кристалла приобретает вид наклонной плоскости; или грани *r* и *z* могут развиваться настолько неравномерно, что габитус вершины кристалла становится ромбическим или моноклинным. Были описаны кристаллы ромбического облика, отчасти напоминающие топаз [1]. Поперечное сечение в зоне призмы у таких кристаллов имеет алмазоподобную форму, что обусловлено сокращением размера или отсутствием пары параллельных граней призмы и равномерным развитием пар граней из серии положительного и отрицательного ромбоэдров. Таким образом, кристалл приобретает сходство с ромбической призмой и пирамидами. Скрученные кристаллы, облик которых искажен в результате удлинения в направлении, параллельном оси *a*, при вертикальной ориентировке этих осей также внешне напоминают кристаллы ромбической симметрии (см. разд. «Скрученные кристаллы»). Встречаются также кристаллы сильно уплощенные по двум параллельным граням *r*, причем грани призмы почти или полностью отсутствуют.

Существуют также кристаллы кварца, неправильная форма которых обусловлена удлинением индивида вдоль оси *a* и сплющиванием по паре призматических граней, параллельных данной оси, что приводит к образованию в головке дополнительного ребра между противоположными гранями *r* и *z*. Эта особенность

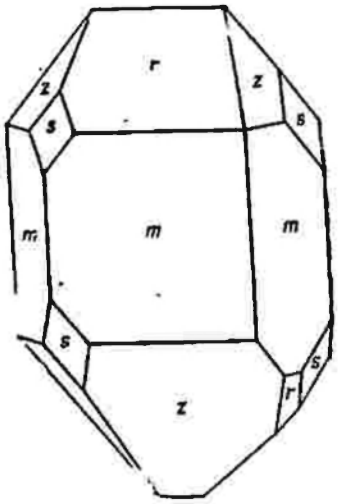


Фиг. 34. Типы псевдосимметричных комбинаций *r* и *z*, установленные на природных кристаллах.

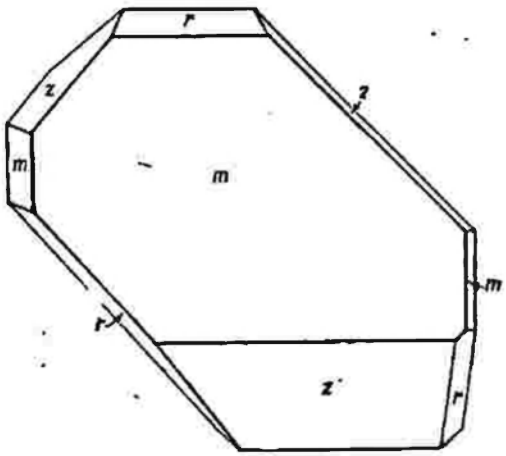
характерна для японских двойников и кристаллов, форма которых искажена в результате закручивания относительно оси *a*. Встречаются также кристаллы, удлиненные аналогичным образом, но с очень слабо развитыми гранями призмы и не обладающие таблитчатым габитусом. Другой распространенный тип кристалла с искаженной формой обусловлен вытягиванием индивида вдоль ребра между двумя прилегающими друг к другу гранями *r* и *z* в пределах одной вершины либо параллельно на обоих вершинах кристалла, что придает последнему моноклинный облик. При отсутствии грани *z* происходит вытягивание кристалла вдоль ребра между двумя смежными апикальными гранями *r* также на одной вершине либо параллельно на обоих вершинах, в результате чего кристалл приобретает облик, близкий к тетра-



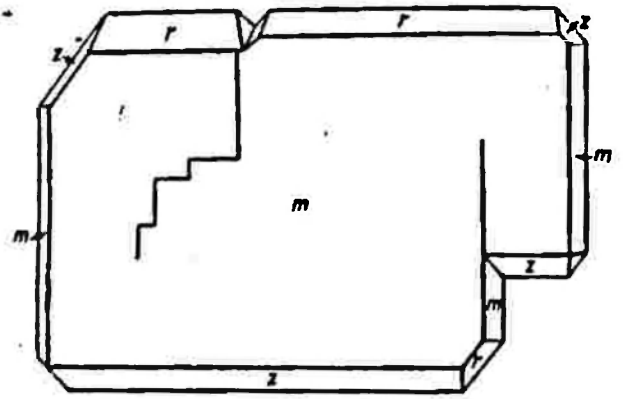
Фиг. 35.



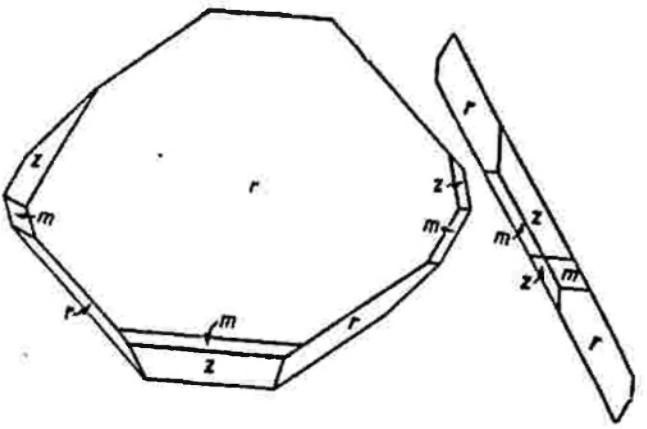
Фиг. 36.



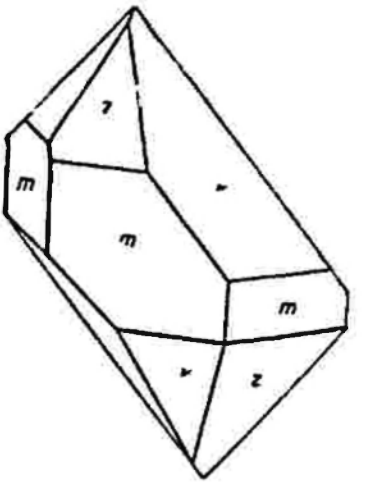
Фиг. 37.



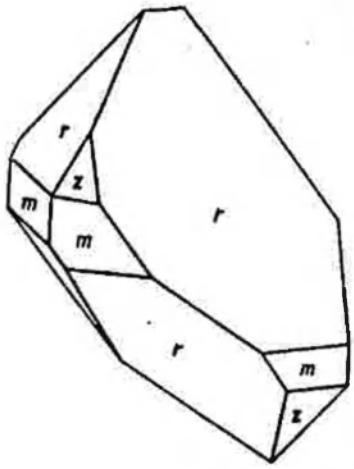
Фиг. 38.



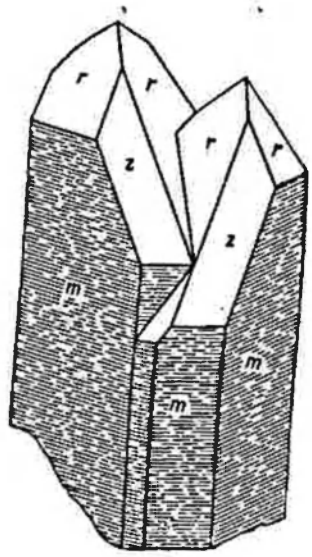
Фиг. 39.



Фиг. 40.



Фиг. 41.



Фиг. 42.

гональной призме. Несколько примеров кристаллов искаженного габитуса приведено на фиг. 35—42. Существует удобное правило для ориентировки кристаллов несовершенной формы; для этого надо воспользоваться гранями призмы, распознаваемыми по наличию горизонтальной штриховки.

Ссылка на литературу

1. Cross, Shannon, Proc. U. S. Nat. Mus. 71, Art. 18, 1927; Gallitelli, Per. min. Rome, 6, 105, 1935.

Направление движения растворов. У отдельных кристаллов, участвующих в агрегатах, инкрустирующих стенки в жилах, могут проявляться одинаковые искажения формы и общая пространственная ориентировка. Подобные явления связывают с кристаллизацией из движущихся растворов [1]. Обычно наибольшее количество материала отлагается на той части кристалла, которая обращена навстречу потоку раствора. Однако эту зависимость иногда трудно установить, исходя из данных о внешней форме кристалла. В общем же можно сказать, что если грани вершинного ромбоэдра кварца асимметричны, то наиболее развитые грани обращены навстречу потоку раствора, а наименее развитые расположены с противоположной стороны. Наиболее сильное искажение формы кристалла часто происходит тогда,

когда он ориентирован таким образом, что грань ромбоэдра расположена перпендикулярно к направлению движения раствора. Принято считать, что ориентировка системы осей любого кристалла в момент его зарождения не зависит от направления движения раствора. При оценке направления движения растворов также необходимо учитывать изменения мощности концентрических зон роста внутри кристалла, которые различимы по «фантомам» (пленкам чужеродного материала) или выявляются в искусственных срезах при травлении и получении наведенной иррадиационной дымчатой окраски; однако этими данными следует пользоваться с осторожностью. В том случае когда кристалл представляет собой простую закрытую форму, например кубический кристалл NaCl, или образован эквивалентными по значению гранями в отдельной закрытой зоне кристалла, например гранями призмы в кварце, то зоны роста наибольшей мощности возникают на той стороне индивида, которая была обращена навстречу потоку раствора. Концентрические зоны роста в кристаллах, образованных комбинацией кристаллографически различных форм с присущими каждой из них своими скоростями роста, имеют более сложную природу.

Часто встречаются кристаллы неправильной формы с ложной плосткостью симметрии, которые ориентированы в жиле вертикально, или кристаллы, в которых наиболее развитые грани обращены непосредственно вниз. Считают, что в этом случае форма кристалла зависит от вызванных силой тяжести концентрационных потоков в массе раствора, перемещения которого в целом не происходило [5]. Положение системы осей кристаллов кварца в жилах, залегающих среди метаморфических и других пород, в которых зерна кварца обладают предпочтительной ориентировкой, вызвано ориентирующим действием зерен, образующих выступы на стенках полостей [2]. Наиболее купные кристаллы растут от затравок, в которых оси *c* направлены внутрь полости, так как в этом случае создаются условия для поступления раствора к наиболее быстро растущим поверхностям. В том случае, когда происходит одновременный рост из большого числа близко расположенных центров, в результате геометрического отбора выживают немногие, наиболее благоприятно ориентированные кристаллы. Сохраняются и вырастают до наиболее крупного размера те кристаллы, оси *c* которых ориентированы примерно перпендикулярно по отношению к стенкам трещины [4].

Инкрустации на поверхности кристаллов и включения других минералов также могут свидетельствовать о селективном распределении вещества на кристалле кварца или внутри него. Эта особенность указывает на направление гравитационного осаждения или направление течения кристаллообразующих ра-

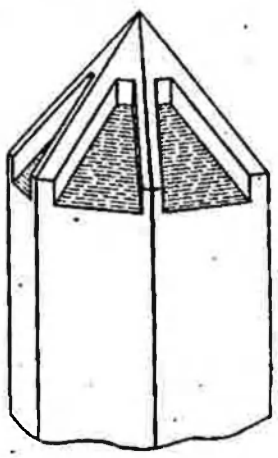
створов [3]. Полагают, что двойники преимущественно возникают в части кристалла, обращенной в сторону течения, а не навстречу потоку раствора.

Ссылки на литературу

1. Newhouse, Econ. Geol., 48, 541, 1953; Stoiber, Econ. Geol., 48, 541, 1953; Engel, Econ. Geol., 43, 655, 1948; Леммлейн Г. Г., Докл. АН СССР, 33, 415, 1941.
2. Леммлейн Г. Г., Докл. АН СССР, 22, 42, 1939.
3. Григорьев Д. П., Докл. АН СССР, 44, 198, 1944.
4. Леммлейн Г. Г., Докл. АН СССР, 48, 177, 1945.
5. Леммлейн Г. Г., Докл. АН СССР, 33, 415, 1941; Григорьев Д. П., Зап. Всерос. мин. об-ва, 76, 275, 1947.

Скелетные кристаллы

Поверхность граней кристаллов кварца иногда выгнута, а ребра ромбоэдров (фиг. 43) или, реже, призмы приподняты в виде четко обозначенных гребней. Поверхность внутренних частей граней в этом случае может быть ровной, но чаще она шероховатая или состоит из мелких, более или менее связанных друг с другом отдельных кристалликов, образующих единую копланарную поверхность. В таких кристаллах могут также наблюдаться внутренние каверны, причем крупные неправильные полости либо сообщаются с поверхностью, либо полностью изолируются в процессе роста и тогда во многих случаях бывают частично заполнены жидкостью (см. разд. «Включения в кварце»). Для кварца не известны такие типичные скелетные, ветвящиеся или дендритовые формы роста монокристаллов, как, например, для NH_4Cl.



Фиг. 43.

Фенокристы кварца в кислых вулканических породах также, вероятно, являются скелетными, во многих случаях они содержат расположенные симметрично включения основной массы. Кристаллы этого типа часто встречаются в риолитах, например в Эгейт-Пойнт, Онтарио, где фенокристы кварца содержат включения стекла в виде пленок или пластинок, расположенных параллельно граням ромбоэдра. В других случаях у фенокристов в шлифах наблюдаются сильно извилистые очертания, напоми-

нающие формы скелетного роста, однако они образуются при частичной резорбции граней расплавом, с которым они были в контакте [2]. Обычно эти кристаллы имеют дипирамидальный габитус и, вероятно, представляют первичный высокотемпературный кварц (см. гл. «Высокотемпературный кварц»).

Ссылки на литературу

1. Bain, Am. Min., 10, 435, 1925; См. также Foster, Am. Min., 45, 892, 1960; Laemmlein, Min. Mitt., 44, 470, 1933.
2. McMahon, Min. Mag., 8, 10, 1888.

Зональная и секториальная структуры

Кристаллы кварца, в том числе бесцветные и прозрачные, очень часто обладают внутренней зональностью. Мощность зон варьирует от микроскопических размеров до миллиметра и более. Эти зоны располагаются концентрически, параллельно внешним граням кристалла и характеризуют стадии его роста. В бесцветных кристаллах эти зоны не заметны на глаз, но могут быть выявлены путем облучения рентгеновскими лучами или травления, например, такими растворителями, как H_2O (при высокой температуре в запаянном сосуде), HF или $(NH_4)HF_2$ (см. разд. «Эффекты травления»). Четкость фигуры дифференциального травления в значительной степени зависит от температуры, концентрации и продолжительности воздействия растворителя. Наилучшие результаты получаются на поверхности срезов, подвергнутых шлифовке грубым абразивом. Зоны травления выявляются наиболее отчетливо в том случае, когда травление производится в электрическом поле [1]. В результате рентгеновского облучения зоны приобретают дымчатую окраску различной интенсивности (см. разд. «Эффекты облучения»). Очертания выявленных таким образом зон зависят от кристаллографической ориентировки сечения. Мощность зон, обнаруженных путем травления или облучения, может варьировать в зависимости от специфики формы кристалла, в особенности это касается вершинных ромбоэдров *r* и *z*. На границах двойниковых индивидов зоны могут обрываться, изменять свое направление или мощность. Зоны также могут быть ограничены секторами роста какой-либо отдельной грани, например грани $r\{10\bar{1}1\}$. Изучая указанным способом ряд разрезов кристалла, можно установить последовательное изменение его габитуса.

Зональность в кварце, несомненно, обусловлена изменениями его состава. Непосредственные анализы состава отдельных зон или определения связанных с этим изменением колебаний в плотности, показателях преломления или параметрах элемен-

тарной ячейки не производились. В одном из исследований [2] было показано, что температура превращения высокотемпературного кварца в низкотемпературный в образцах, взятых из нескольких последовательных зон, не постоянна. Было найдено, что температура инверсии в зонах роста возрастает по направлению от центра кристалла, что свидетельствует об уменьшении содержания Al в твердом растворе, сопровождающемся понижением температуры кристаллизации.

Секториальная структура. Родственный тип внутренней гетерогенности в кристаллах кварца выражается в тенденции Al, Li и других ионов, присутствующих в виде твердого раствора, избирательно концентрироваться в секторах роста различных граней. Подобное распределение примесей было установлено прямым определением состава вещества, взятого из секторов роста различных граней. Секториальная структура кварца четко проявляется при облучении его кристаллов или отдельных их сечений. Поскольку ионы-примеси играют роль центров окрашивания, сектора роста граней с относительно высоким содержанием Al и других ионов в виде твердого раствора после облучения приобретают темный дымчатый цвет. Данному вопросу был посвящен ряд исследований, материалом для которых служили искусственные кристаллы кварца, полученные методом гидротермального синтеза из растворов, содержащих Al и другие ионы.

В одной из работ [3] было установлено, что интенсивность окраски, возникшей после облучения, и содержание Al и других ионов возрастают в следующем порядке: $(0001)<(10\bar{1}0)<(11\bar{2}1)<(5\bar{1}6\bar{1})$. Изменение состава секторов роста этих граней варьирует в следующих пределах (в частях на миллион атомов Si): Al 110—175, Li 37—147, Na 26—212, Mg 9—23, Ge 248. Концентрация Li и Na изменялась параллельно с изменением содержания Al, а количество Ge оставалось постоянным. Ряд $(0001)<(2\bar{1}\bar{1}0)<(11\bar{2}1)<(5\bar{1}6\bar{1})$ [4] наблюдался в тех же случаях, когда и ряд $(0001)<(01\bar{1}1)$ [5]. Неравномерное содержание примесей в секторах роста параллельных граней тригональной призмы, причем $(2\bar{1}\bar{1}0)$ или $+X<(\bar{2}110)$ или $-X$, видно из следующих данных [6]:

Количество атомов на миллион атомов Si

	Al	Na	Li
(0001)	142	138	4,5
$(2\bar{1}\bar{1}0)$	120	102	2,6
$(\bar{2}110)$	244	157	12

Искусственные кристаллы, зеленая или коричневая окраска которых вызвана присутствием Fe, обнаруживают более интенсивное окрашивание и более высокое содержание Fe на грани (0001), нежели на гранях $(10\bar{1}1)$ или $(01\bar{1}1)$ [7]. Природные кристаллы кварца часто обнаруживают в секторах роста различных граней избирательное окрашивание в дымчатый или аметистовый цвет, однако, данные о количестве примесей для них отсутствуют. Различная реакция на облучение, проявляющаяся иногда в индивидах дофинейских двойников природных кристаллов, также является выражением морфологического контроля, обычно обусловленного принадлежностью частей двойника к секторам граней $(10\bar{1}1)$ и $(01\bar{1}1)$.

Более точно об избирательном распределении вещества примесей, присутствующих в виде твердого раствора, в различных секторах роста граней кристалла можно судить в том случае, когда изменение содержания примесей сопровождается изменением окраски кристаллов, как, например, в структуре песочных часов в авгите и в других типах окрашенных кристаллов. В непрозрачных кристаллах это явление также было установлено по данным травления и аналитических определений [8], а в кристаллах, содержащих U или Th,— по данным радиометрии. В бесцветных кристаллах наблюдалась избирательная флюоресценция отдельных секторов роста граней.

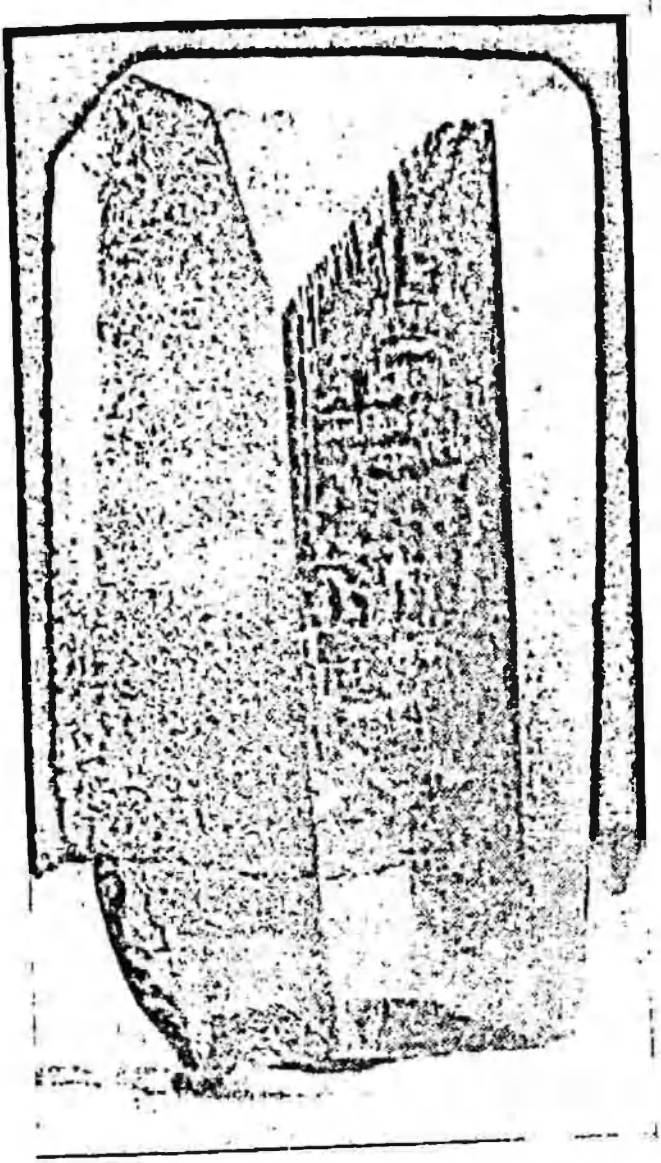
Поскольку зоны и секторы роста кристаллов кварца имеют различный состав, необходимо проверять гомогенность кристаллов, используемых в точных физических приборах или в качестве стандартов, путем травления или облучения.

Ссылки на литературу

1. Choong Shin-Piaw, Am. Min., 37, 791, 1952; Nature, 154, 464, 516 1944.
2. Keith, Tuttle, Am. J. Sci., Bowen Vol., 228. 1952.
3. Cohen, Hodge, J. Phys. Chem. Solids, 7, 361, 1958.
4. Cohen, J. Chem. Phys. Solids, 13, 321, 1960.
5. Brown, Thomas, J. Phys. Chem. Solids, 13, 377, 1960.
6. Augustine, Hale, J. Chem. Phys., 29, 685, 1958.
7. Цинобер Л. И., Ченцова П. Г., Кристаллография, 4, 593, 1960.
8. Frondel, Newhouse, Jarrell, Am. Min., 27, 726, 1942.

Скрученные кристаллы

Установлено, что в ряде случаев форма кристаллов кварца искажена вследствие скручивания относительно оси *a* (фиг. 44 и 45). Обычно такие кристаллы являются сложными. Они состоят из слившихся в той или иной степени воедино индивидов разме-



Фиг. 44. Скрученный кристалл дымчатого кварца, вытянутый вдоль оси *a*.

Ось *a* ориентирована в кристалле вертикально, ось *c* — горизонтально. Треугольная грань в верхней части — *x* (5$\bar{1}$6$\bar{1}$); вертикальные грани слева и справа *r* и *z*; вертикальная грань на переднем плане — (10$\bar{1}$0). Кристалл правый, длина около 2 дюймов, Швейцария. Коллекция Американского музея естественной истории.



Фиг. 45. Скрученный кристалл дымчатого кварца, вытянутый вдоль оси *c*.

Кристалл достигает в длину примерно 8¼ дюйма (21 *см*) гора Пайкс-Пик, Колорадо. Из коллекции Американского музея естественной истории природы.

ром от долей миллиметра до 1 *см* и более, последовательно смещенных вдоль оси скручивания. Если такие индивиды очень мелкие, грани сложного кристалла сохраняют ровную поверхность и характеризуются одинаковой кривизной. Часто более или менее четко выраженные кристаллы с отдельными ромбоэдрическими вершинами сливаются, соприкасаясь боковыми гранями и несколько смещаясь друг относительно друга. В таких образцах отдельные кристаллы или пластинчатые индивиды агрегата в свою очередь могут быть скручены и составлены из более тонких индивидов. Рентгеновское исследование показало, что структура отдельных индивидов при этом не нарушается и что скручивание отражает характер агрегации кристаллов. В шлифе в поляризованном свете видна пластинчатая или сложная структура с некоторым небольшим радиальным смещением направления погасания в прилегающих частях. Пластинки неправильной формы в кристаллах расположены вертикально и в значительной степени под прямым углом к оси скручивания *a*.

Скрученные кристалы кварца обычно сплющены по двум параллельным граням призмы и вытянуты вдоль горизонтальной оси скручивания, при этом в верхней и нижней частях кристалла между противоположными гранями положительного и отрицательного ромбоэдров образуется зазубренное или равномерно изогнутое ребро. Для многих кристаллов характерно отчетливое развитие граней тригонального трапецоэдра $x\{51\bar{6}1\}$. Принято считать, что скручивание в равной степени проявляется в право- и левостороннем кварце, однако сведения по этому поводу весьма ограничены. Скрученные кристаллы обычно прикреплены к какому-либо основанию одним концом оси скручивания *a*. Свободный конец оси скручивания обычно венчается двумя покрытыми штриховкой, но довольно плоскими гранями призмы с притупленным ребром между ними. Ось *a* кварца полярна, и размещение на свободном конце оси скручивания второстепенных граней $x\{51\bar{6}1\}$, несомненно, свидетельствует, что именно на этом ее конце возникает положительный заряд при сжатии в направлении оси *a* (пьезоэлектрическая ось *X*). Это правило для определения ориентировки прикрепленных к какому-то основанию и вытянутых вдоль оси *a* кристаллов справедливо как для правого, так и для левого кварца. Как было отмечено выше, некоторые скрученные кристаллы кварца вытянуты вдоль оси *c*. Такие кристаллы прикрепляются к основанию одним концом неполярной оси *c*.

Грани ромбоэдров, параллельные оси скручивания, могут иметь неодинаковый размер, причем преобладает положительный ромбоэдр. В другом случае могут отсутствовать две грани призмы, параллельные оси скручивания, и пересекающиеся гра-

ни вершинного ромбоэдра образуют искривленное ребро. Сплющенные кристаллы также иногда могут быть вытянуты вдоль оси *c* в большей степени, чем вдоль оси скручивания *a*. В кристаллах нормального габитуса, вытянутых по оси *c* и имеющих изометричное поперечное сечение, скручивание проявляется относительно редко. Полагают, что в этом случае скручивание происходит вокруг оси *c*. С морфологической точки зрения это идентично скручиванию вокруг оси *a* в противоположном направлении. В правом кристалле скручивание вокруг оси *c* происходит всегда влево (против часовой стрелки), а в левом — вправо (по часовой стрелке). Ребро при вершине между гранями *r* $(10\bar{1}1)$ и *m* $(10\bar{1}0)$, параллельное оси скручивания *a*, принимается в качестве направления, воображаемое перемещение кристалла вокруг которого определяет правизну-левизну скручивания. В правом кристалле скручивание относительно оси *a*, как указывалось, происходит по часовой стрелке, при этом ребро при вершине между $(10\bar{1}0)$ и $(01\bar{1}0)$ принимают за направление, перемещение вокруг которого определяет правизну-левизну скручивания. Во всех приведенных выше определениях принимают, что луч зрения исходит от наблюдателя и направлен от свободного вершинного конца кристалла к прикрепленному концу оси *a*. В литературе часто встречаются неправильные описания, искажающие знак скручивания.

Величина скручивания варьирует в разных образцах и даже в различных частях одного кристалла. Обычно скручивание составляет 1—5° на 1 *см* вдоль оси скручивания *a*. Средняя его величина на основании замеров в 16 кристаллах из Швейцарии составляет 3,7° на 1 *см* [1]. Другая серия измерений, проведенных на швейцарских кристаллах, дает среднюю цифру 1,2° на 1 *см*. В кристалле нормального габитуса из Пайкс-Пик, Колорадо, вытянутом вдоль оси *c*, было установлено общее скручивание относительно этого направления в 45° по всей длине кристалла, равной 21 *см* [2]. Были предприняты попытки установить единую форму описания скручивания, исходя из толщины отдельных индивидов агрегата [3], однако они не увенчались успехом ввиду того, что величина скручивания оказалась слишком различной. Считается, что величина скручивания относительно оси *a* грубо пропорциональна толщине кристалла [5].

Скручивание обычно характерно для дымчатого кварца темной окраски и редко встречается в бледном дымчатом, желтоватом или бесцветном кварце. Как бразильские, так и дофинейские двойники в скрученных кристаллах, по-видимому, встречаются относительно редко. Проявления скрученных кристаллов кварца немногочисленны. Скрученные кристаллы распространены главным образом в жилах альпийского типа в Швейцарии [4], где

коллекционеры-профессионалы называют их «гвендельнами» или «стралерами» в зависимости от происхождения соответственно из того или другого одноименного района. Здесь они залегают в полостях в виде обособленных кристаллов, ассоциирующих с хлоритом, адуляром, апатитом, кальцитом, сфеном и т. д. Они часто ассоциируют с неискаженными кристаллами дымчатого кварца нормального габитуса; скрученные кристаллы обычно прикреплены к основанию одним из концов оси скручивания *a*, в то время как нормальные кристаллы прикреплены одним из концов оси *c*. В одной полости могут присутствовать кристаллы, закрученные как в правую, так и в левую стороны. Размер кристаллов обычно колеблется примерно от 1 дюйма (вдоль оси *a*) до 10×8 дюймов (при измерении в двух направлениях вдоль *a* и *c*) при толщине кристалла до 1,5 дюйма. Более крупные кристаллы имеют относительно сложное строение. Известны скрученные кристаллы с северного Урала [5], Каррара (Италия) [7] и ряда других мест. Скрученные кристаллы не обнаружены во многих важных хрусталеносных провинциях, в том числе в Бразилии, и пегматитах Аппалачей и Новой Англии в Соединенных Штатах.

Причина скручивания не установлена. Ясно, что оно происходит в процессе роста кристалла, а не под влиянием вторичных процессов. Отсутствуют также точные рентгеновские, оптические и аналитические данные, которые могли бы помочь в установлении различий между скрученными кристаллами и другими типами кварца. Скручивание кристаллов кварца, проявляющееся в двойниковании на вицинальных гранях [6], возможно, связано со спиральными дислокациями кристаллической структуры.

Может показаться, что скрученные кристаллы — какое-то редкостное явление, однако они идентичны скрученным волокнам кварца, присутствующим иногда в халцедонах и представляющим еще более интересные образования. Названные волокна, часто достигающие только немногих микронов в поперечном сечении и миллиметра и более в длину, вытянуты вдоль [11$\bar{2}$0], реже вдоль других направлений и закручены относительно направления их удлинения с винтовым шагом микроскопических размеров (см. подразд. «Иризирующий агат», стр. 259).

Ссылки на литературу

1. Frondel, частное сообщение, 1959.
2. Frondel, Am. Mus. Nat. Hist. Novit., 829, 1936.
3. Billows, Rivista Min., 37, 3, 1909.
4. Friedlaender, Beitr. Geol. Schweiz., Geotechn. Ser., Lfg. 29, 1951; Niggli, Koenigsberger, Parker, Die Mineralien der Schweizeralpen.

Basel, 1940; Nowacki, Schweiz. min. pet. Mitt., 16, 408, 1936; Rosický, Publ. fac. sci. univ. Masaryk. 187. 1933; Spencer, Min. Mag., 19. 269, 1921.
5. Лемлейн Г. Г., Докл. АН СССР, IV, № 6, 1936; Изв. АН СССР, № 5, отдел. мат. и ест. наук, 1937.
6. Tschermak, Denkschr. Ak. Wiss. Wien, Math. Nat. Kl., 61, 35, 1894.
7. Alolsi, Atti soc. toscana sci. nat. Mem., 25, 3, 1909.

ДВОЙНИКОВАНИЕ

Двойником называют особый геометрически правильный тип срастания двух или более кристаллов одного и того же минерального вида (здесь кварца), который пользуется достаточно широким распространением. Для характеристики двойникования



Фиг. 46. Диаграммы, иллюстрирующие отношение между системами осей и энантиоморфизмом, кристаллов, сдвойникованных по законам трех параллельных осей.

Стрелки показывают тип энантиоморфизма.

в кварце необходимо определить угловые соотношения между системами осей сдвойникованных частей, взаимоотношения между полюсами осей *a* в этих системах и тип энантиоморфизма сдвойникованных кристаллов. Для удобства двойники кварца делятся на две категории: а) двойники с параллельными осями — обычно это двойники прорастания по дофинейскому, бразильскому и комбинированному законам (фиг. 46); б) двойники с осями, расположенными под углом,— обычно это двойники срастания, объединенные в группу японских двойников; к этому же типу относится двойникование по редким или точно не установленным законам.

Двойникование для кварца скорее является правилом, чем исключением. Деклуазо отмечал, что находка несдвойникованного кристалла кварца представляет величайшую редкость в минеральном царстве. Почти каждый кристалл содержит двойни-

ки прорастания по одному из законов параллельных осей, и присутствие в кристалле нескольких двойников этого типа весьма обычно. Наиболее часто встречаются дофинейские двойники. Бразильские двойники обычно присутствуют совместно с дофинейскими и лишь у аметиста проявляются в качестве самостоятельного типа. Двойники по комбинированному закону встречаются редко. Относительная распространенность двойников по тому или иному закону, а также отношение сдвойникованных кристаллов к несдвойникованным или слабо сдвойникованным в разных районах различны [1, 2]. Двойники с наклонным расположением осей очень редки. Из них наиболее часто встречаются двойники по японскому закону.

Относительная частота проявления различных законов двойникования в кварце вообще и в лево- и правосторонних его кристаллах в частности изучена недостаточно. В большинстве исследований идентификация двойников и типа энантиоморфизма кварца основывалась преимущественно или полностью на данных о внешних особенностях кристалла (его морфологии, природных или искусственных фигурах травления с добавлением в некоторых случаях оптических исследований), поэтому двойники, присутствующие во внутренней части кристаллов, могли быть пропущены. В связи с этим данные о количественном соотношении между несдвойникованными и сдвойникованными кристаллами, вероятно, в значительной степени могут быть ошибочны. Особенно трудно поддаются определению по внешним признакам пластинчатые и сателлитовые бразильские двойники. По данным, основанным на изучении поверхностных особенностей 4483 кристаллов из Бразилии, только в 41 было установлено наличие бразильских двойников [3]. С другой стороны, опыт работников промышленности, которые в связи с производством кварцевых пластинок для резонаторов длительное время занимались сортировкой кристаллов кварца из Бразилии и исследовали пластинки оптически и путем травления, показывает, что бразильские двойники распространены довольно широко [4]. В других работах комбинированные двойники либо не были обнаружены вовсе, либо охарактеризованы недостаточно полно.

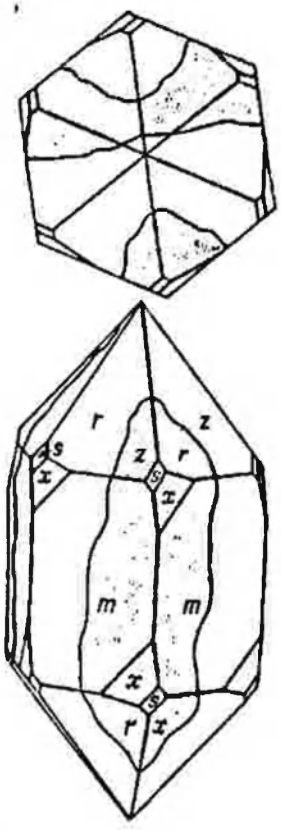
В настоящее время мы располагаем весьма ограниченными данными о связи между двойникованием и габитусом кристалла, особенностями среды формирования и изменениями в химическом составе кварца. Бразильские двойники неизменно присутствуют в аметисте, но, по-видимому, относительно редки в дымчатом кварце, по крайней мере в кристаллах из Швейцарии [2, 5], и, по всей вероятности, отсутствуют в розовом кварце. Очевидно, наиболее часто они встречаются в кварце, образованном при относительно низкой температуре [5]. Большинство бразильских

двойников и, вероятно, некоторые дофинейские двойники возникают в кристалле не сразу, а развиваются на более поздних стадиях его роста. Дофинейскпе двойники могут также возникать и после окончания роста кристалла в результате возникновения напряжений механического и термического характера. Для конусообразных кристаллов призматического габитуса из районов Бразилии, по-видимому, характерно относительно небольшое количество двойников [1]. При искусственном воспроизведении или удалении дофинейских двойников кварца немаловажную роль играет его состав. Считают, что в кварцевых зернах изверженных пород двойники встречаются реже, чем в жильном кварце [43].

А. ДВОЙНИКИ КВАРЦА С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ОСЯМИ

Дофинейский закон. (Синонимы: ориентационное двойникование, электрические двойники, двойникование по швейцарскому закону.) Отдельные части двойника геометрически совмещаются при повороте на 180° вокруг оси *c* и относятся к одной энантиоморфной группе. Кристаллографические оси индивидов располагаются параллельно, но полярные электрические заряды пьезоэлектрических осей *a* в сдвойникованных частях имеют противоположный знак, отсюда эти двойники иногда называют «электрическими». Дофинейские двойники, образовавшиеся в результате срастания двух правых или двух левых кристаллов, по-видимому, встречаются одинаково часто. Дофинейские двойники почти всегда относятся к типу прорастания. Поверхность двойникового срастания в кристалле обычно имеет неправильную форму и ориентирована вертикально (фиг. 47). Сдвойникованные части обычно образуют сложные прорастания, по форме напоминающие губку (фиг. 48), или, как это видно на выпиленных и протравленных базальных разрезах, распределяются секториально, грубо подчиняясь симметрии с осью третьего порядка (фиг. 49). Характер распределения секторов, по-видимому, зависит от положения граней головки кристалла или ребер в кристаллах призматического габитуса. Как это видно на вершинных гранях *r* и *z*, двойниковые границы обычно имеют неправильные очертания, хотя местами они могут быть прямолинейными; в некоторых случаях они проходят вдоль или примерно вдоль ребра *rz*, далее часто опускаются в направлении граней призмы, приближаясь к углу *mrz*, и затем грубо параллельно следуют ребру призмы. Если присутствует грань тригонального трапецоэдра, например *x*, может возникнуть входящий угол между *x* и (сдвойникованной) гранью *m*. На кристаллах с признаками естественного травления вдоль двойникового шва иногда заметны углубления с неровными краями.

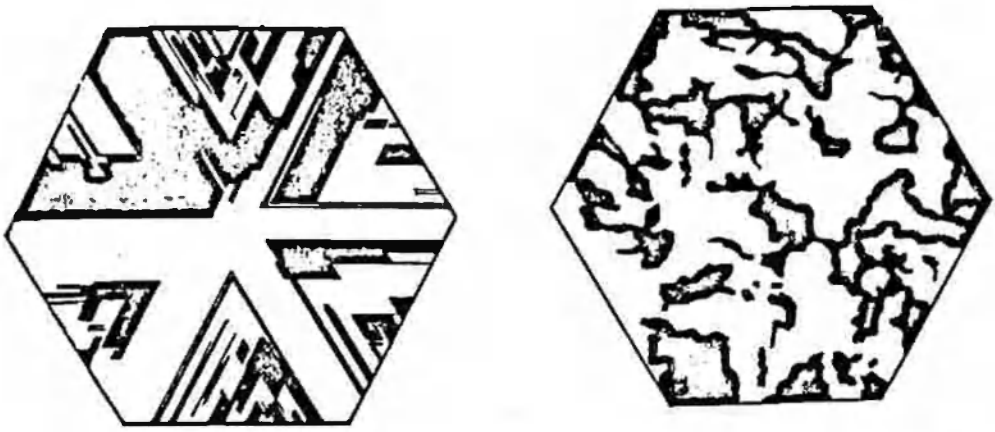
В редких случаях два индивида близкого размера могут сочленяться по неправильной, сложной, почти вертикальной поверхности. Хорошо образованные кристаллы этого типа могут состоять из двух сросшихся в виде контактных двойников индивидов с большими входящими углами при вершинах и боковых гранях; отдельно взятые грани *r* и *z* в этих двух частях двойника параллельны. Морфология таких двойников зависит от природы входящего угла при вершине: этот угол может быть образован парами граней *r*, граней *z* или ребер *rz*. Наблюдались идиоморфные кристаллы в виде двойников прорастания, состоящие из полностью слившихся индивидов, в головках которых развита лишь форма *r*. На каждой грани *r* одного индивида выступает в виде фронтона ребро ромбоэдрических граней другого индивида (см. фиг. 50 и 51) [41].



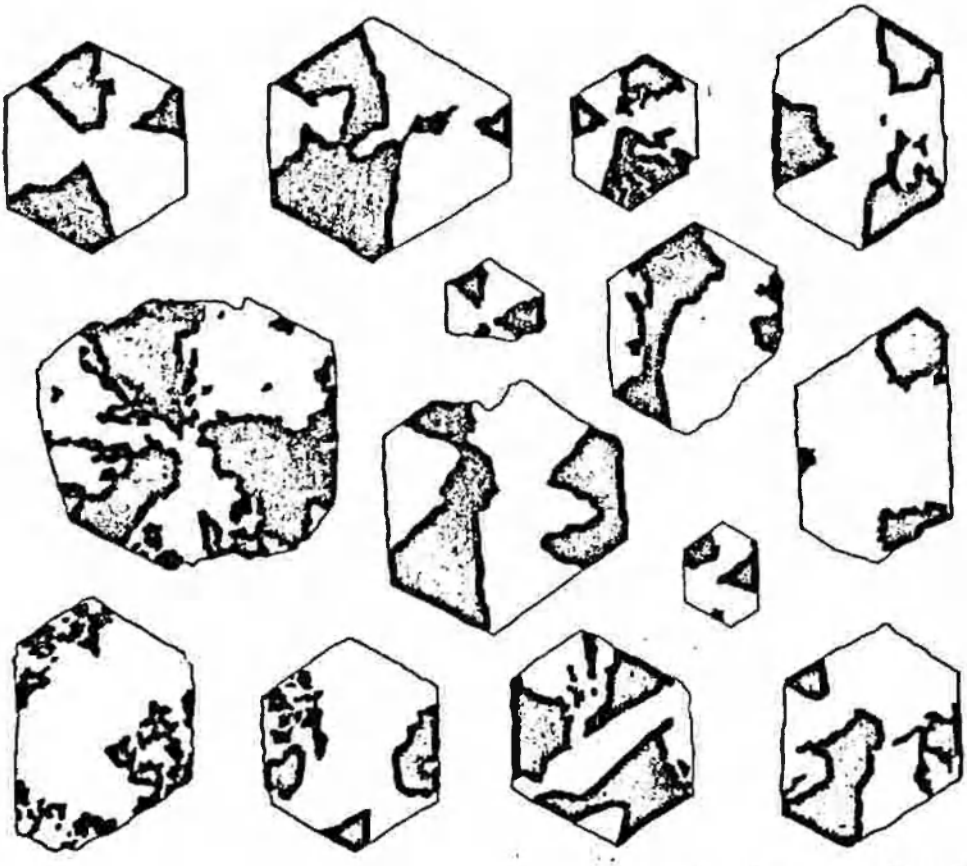
Фиг. 47.

Дофинейские двойники невозможно выявить оптическими методами [1], но они могут быть установлены при помощи травления кристалла или выпиленной из него пластинки [7]. Доказательством наличия дофинейских двойников служат также: присутствие участка грани *z* (обычно она тусклая) в *r*, и наоборот, разрыв сплошности горизонтальных штрихов на $(10\bar{1}0)$ вертикальной извилистой канавкой, направленной в сторону ребра грани призмы, и морфологические особенности распределения граней *s*, *x* и других обычных форм. Исследование дофинейского и других типов двойникования в кварце может производиться при помощи лауэграмм [8]. Электрические заряды, возникшие в результате сдавливания или изменения температуры на концах осей *a*, в сдвойникованных частях противоположны по знаку; однако испытания такого рода могут быть проведены только в специально ориентированных разрезах. Границы на поверхности граней, обусловленные наличием линейной структуры или субпараллельных сростков кристаллов, могут быть ошибочно приняты за по-

[1] Инденбом В. Л. (Кристаллография, 2, вып. 1, 83, 1957) теоретически рассмотрел возможность выявления дофинейских двойников оптическими методами при изучении кристаллов кварца, находящихся под воздействием механической нагрузки или в электрическом поле.— *Прим. ред.*

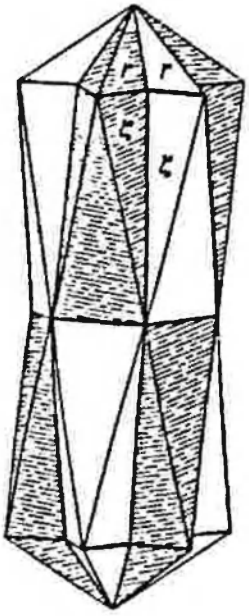


Фиг. 48. Протравленные базальные сечения кварца, характеризующие мозаичный тип дофинейского двойника (справа) и бразильский двойник (слева) [7].

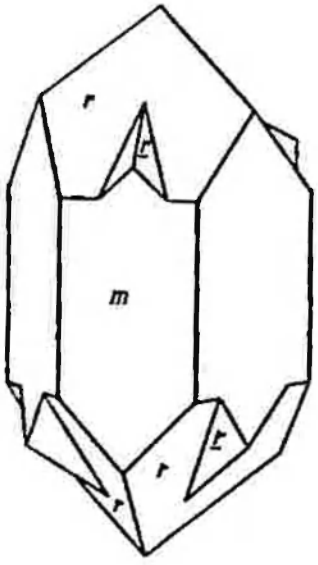


Фиг. 49. Распределение индивидов природных дофинейских двойников в базальных сечениях с осью симметрии третьего порядка.

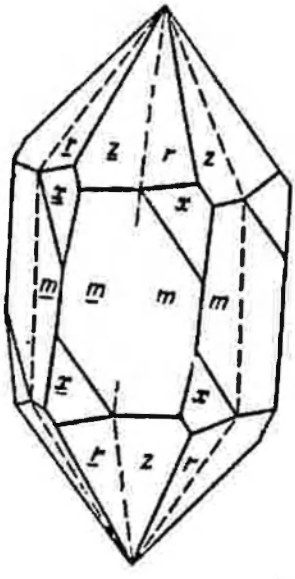
Выявлено травлением. Кристаллы из Бразилии. 1/6 натуральной величины.



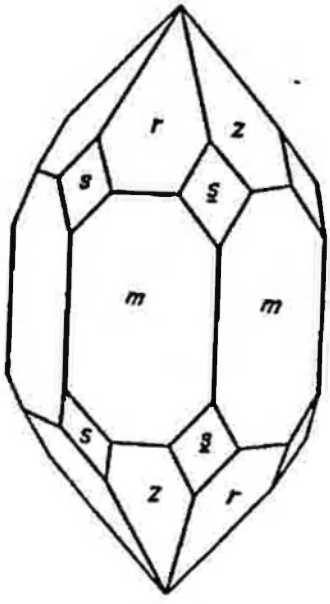
Фиг. 50.



Фиг. 51.



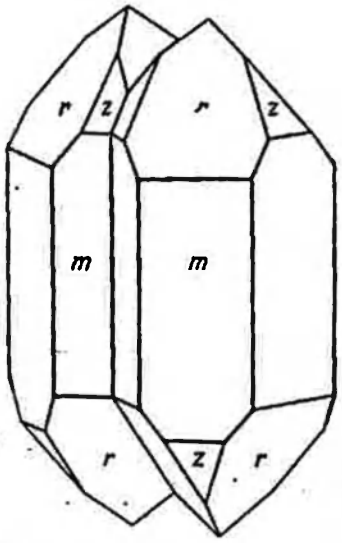
Фиг. 52.



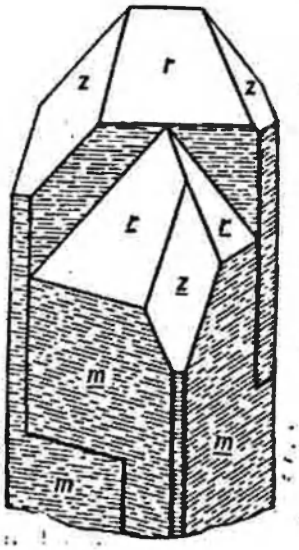
Фиг. 53.

Фиг. 50—53. Дофинейские двойники.

На фиг. 52 и 53 показан идеальный случай распределения граней $s\{11\bar{2}1\}$ и $x\{51\bar{6}1\}$.



Фиг. 54.



Фиг. 55.

верхности срастания двойников. В идеальном дофинейском двойнике, имеющем вертикальные поверхности срастания, тригональный трапецоэдр повторяется у каждой из шести граней призмы, располагаясь вверху и внизу у противолежащих углов этой грани, а тригональная пирамида *s* аналогичным образом повторяется у каждой из двенадцати вершин *mrz* (фиг. 52, 53). Полный комплект сдвойникованных граней простых форм в верхней и нижней частях кристалла встречается редко; обычно присутствуют только немногие неравномерно развитые грани. Грани нижней части кристалла в большинстве случаев отсутствуют, так как призматические кристаллы одним из концов оси *c* обычно прикрепляются к какому-либо основанию. Закономерное повторение граней объясняется тройным секториальным распределением индивидов двойника. Некоторые разновидности дофинейских двойников представлены также на фиг. 18, 54 и 55.

Присутствие дофинейских двойников в большей степени, чем бразильских, отражается на морфологии кристаллов и возможности практического использования кварца, так как сдвойникованные части кристалла, как правило, имеют более или менее одинаковые объемы. Бразильские двойники обычно представляют собой небольшие включения индивида одной энантиоморфной группы в периферических частях кристалла с противоположным характером энантиоморфизма. Прецессионные рентгеновские гониометрические измерения, произведенные по обе стороны от границы природных дофинейских двойников, видимых на срезах

или полированных поверхностях, показывают расхождение кристаллографических направлений в несколько дуговых минут.

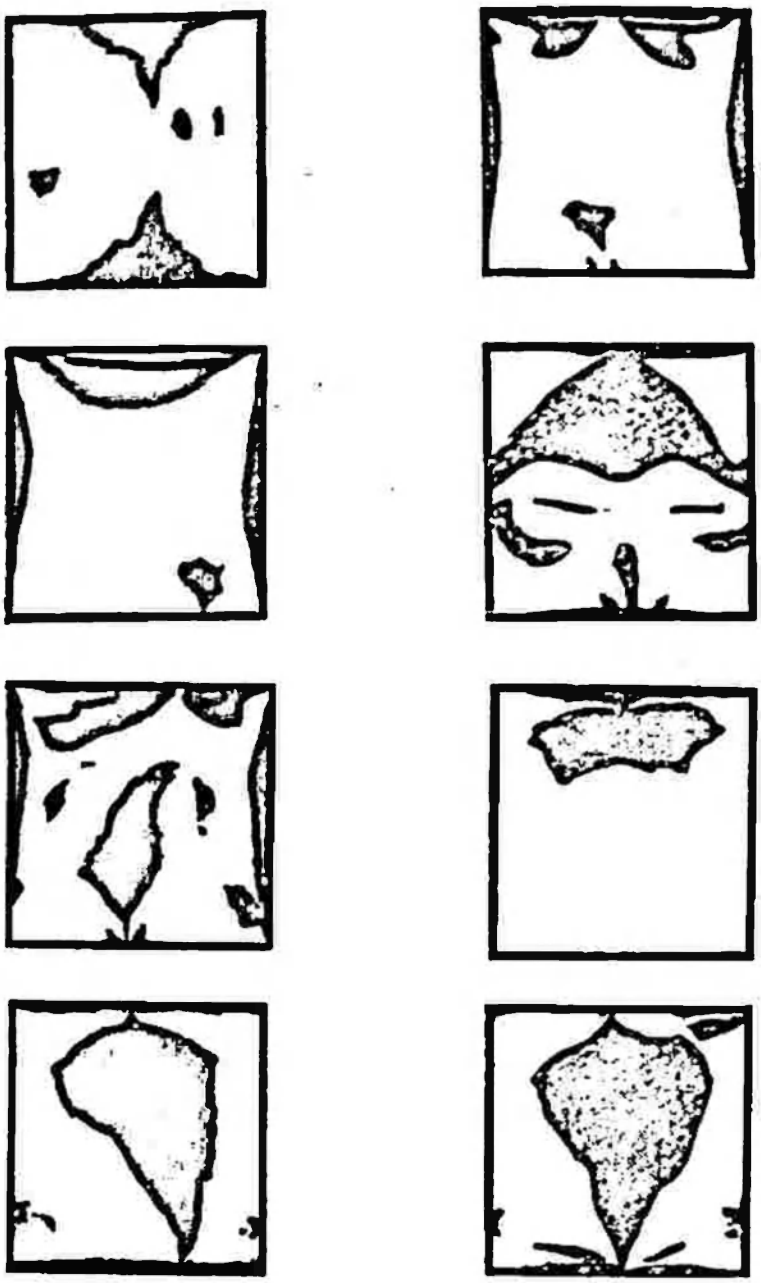
Двойникование по дофинейскому закону было установлено в кварце в 1816 г. Вейссом [9], который обнаружил двойники прорастания с входящими углами, аналогичными тем, которые показаны на фиг. 51. Ранее дофинейские двойники обычного типа без входящих углов были описаны Гаюи [10], который, однако, не относил их к двойниковым образованиям. Дофинейский двойник оказался также среди кристаллов, зарисованных Каппелером (1723 г.) [44]. В работе Гаюи «Traité de minéralogie», в разделе, посвященном кварцу, на фиг. 15 показан (несомненно, идеализированный) двойник левого кварца с гранями $x\{51\bar{6}1\}$, равномерно повторяющимися на всех гранных углах верхней и нижней частей кристалла. Описание дофинейского двойника этого габитуса было использовано Гершелем [11], который воспроизвел данную фигуру из работы Гаюи в своем исследовании о вращении кварцем плоскости поляризации и связи этого явления с морфологией кристалла. Гершель также не распознал двойниковую природу этого образца. Двойникование не оказывает влияния на вращение плоскости поляризации, так как характер энантиоморфизма и ориентировка оптической индикатрисы в индивидах двойника идентичны. Та же самая фигура без каких-либо объяснений воспроизводится во всех изданиях «Системы минералогии» Дэна, вплоть до шестого (1892 г.), в котором она была заменена сходным рисунком кристалла противоположной группы энантиоморфизма с различимыми поверхностями срастания двойников. Распознавание дофинейских двойников по чисто морфологическим признакам при отсутствии входящих углов часто весьма затруднительно и точные данные о широком распространении этих двойников отсутствовали до тех пор, пока Лейдольт в 1855 г. не показал возможность их диагностики путем травления кристаллов в растворителе.

Вторичные дофинейские двойники. Дофинейские двойники могут быть получены искусственно[1]: при инверсии высокотемпературного кварца в низкотемпературный в результате охлаж-

[1] Наиболее полно методы, условия и теоретические предпосылки искусственного двойникования рассмотрены в специальной монографии Е. В. Цинзерлинг «Искусственное двойникование кварца» (М., Изд-во АН СССР, 1961). Автор особенно резко подчеркивает различное поведение при искусственном двойниковании кварца различного состава и строения: чистого и загрязненного примесями, однородного и зонального и секториального. В монографии детально рассматриваются важные для пьезокварцевого производства способы раздвойниковывания с использованием разработанных автором термических и механических методов: метода температурного градиента, превращения низкотемпературного кварца в высокотемпературный с последующим охлаждением в строго заданном режиме, методов деформации (кручением, изгибом, сжатием — сосредоточенной нагрузки).— *Прим. ред.*

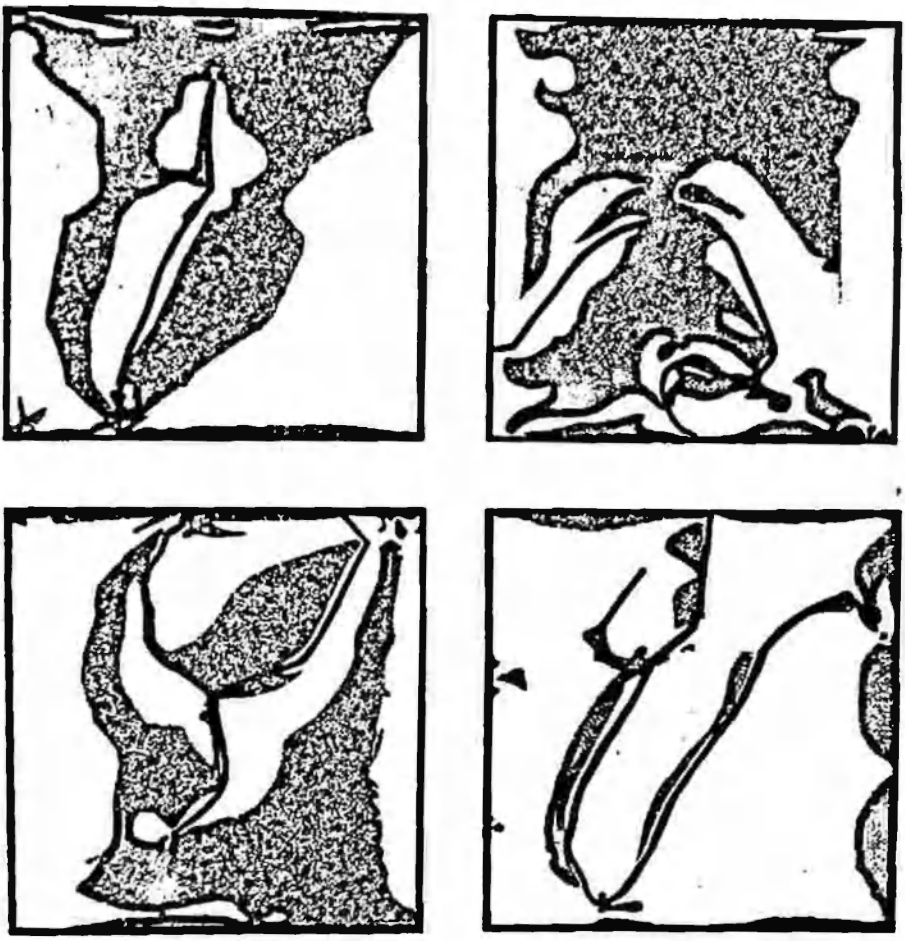
дения первого до температуры около 573° С [12]; путем термического шока при резком охлаждении образца, нагретого до температуры 200° [13]; посредством приложения интенсивного электрического поля [14]; путем создания местных напряжений при комнатной или несколько более высокой температуре [15]; с помощью температурного градиента, возникающего в пластинке при ее охлаждении с переходом через точку инверсии [16], а также при деформациях типа чистого изгиба или скручивания, вызываемых в пластинках или брусках кварца при температуре 573—300° [16]. Дофинейские двойники исчезают при нагревании кварца до температуры выше 573°, так как в этом случае обусловливающее двойникование вращение вокруг тройной оси низкотемпературного кварца заменяется вращением вокруг шестерной оси высокотемпературного кварца. При охлаждении в одних случаях происходит повторное образование дофинейских двойников, в других не происходит. Количество и распределение двойников, возникших в процессе инверсии, зависит от скорости охлаждения, температурных градиентов в образце, размера и формы образца, присутствия или отсутствия дофинейских двойников в исходном, не нагретом образце и от состава кварца. Локализация двойников зависит также от дефектов на ребрах пластинок и от включений. Двойникование в процессе инверсии является главным образом следствием напряжений, возникающих в кварце и связанных с термическим растрескиванием (фиг. 56, 57). В относительно тонких пластинках при снижении скорости охлаждения возрастает количество двойников и уменьшается количество трещин. Сфера действия процесса двойникования и образования трещин увеличивается, если используются целые кристаллы или угловатые обломки их; причем чем больше размер испытуемого образца, тем более отчетливы эти явления. Особенности распределения дофинейских двойников, искусственно полученных в пластинках определенного размера и выявленных при помощи травления, отражают градиенты упругих деформаций, возникающих в процессе цикла нагревания и охлаждения образца. Образовавшиеся в пластинках термические трещины либо окаймляются дофинейскими двойниками, либо распределяются в соответствии с общим размещением двойников [13]. Двойники этого типа также могут быть получены механическим изгибанием или скручиванием пластинок при температурах ниже 573° или посредством охлаждения образца в интервале температур, включающем точку инверсии.

Дофинейские двойники могут возникать при быстром охлаждении тонких пластинок, которые были нагреты до температуры около 200° и выше, но ниже точки инверсии. Область двойникования и трещинообразования расширяется с увеличением темпе-



Фиг. 56. Симметричное распределение вторичных дофинейских двойников (показано черным), образованных под действием термических натяжений в тонких пластинках кварца.

Выявлено травлением. Ось X ориентирована горизонтально. Z' (—49°) — вертикально. Около $^1/_2$ натуральной величины.

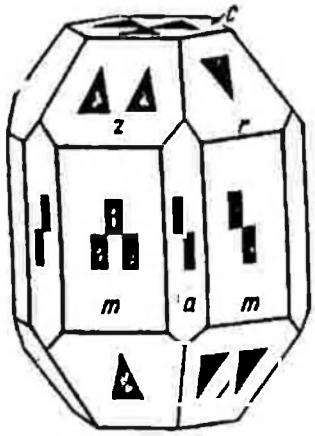


Фиг. 57. Связь между вторичным дофинейским двойникованием (крап) и трещинами (темные полосы), обусловленная действием термических натяжений в тонких кварцевых пластинках.

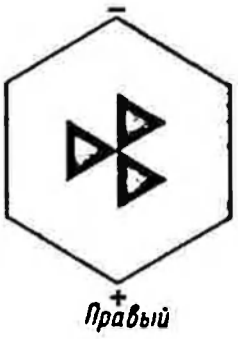
ратурного интервала закалки. В некоторых случаях двойники образуются и в нетрещиноватых участках, иногда по определенной системе. В очень сильно трещиноватых пластинках двойникование не проявляется. Тонкие пленки дофинейских двойников могут возникать на поверхности распила кварцевых кристаллов, если распиловка сопровождалась заметным выделением тепла за счет трения [17]. Двойники, возникшие таким способом, могут локализоваться в кристалле в определенных зонах роста, и способность к двойникованию этого типа значительно варьирует в разных кристаллах и в наибольшей мере проявляется в кристаллах относительно чистого кварца.

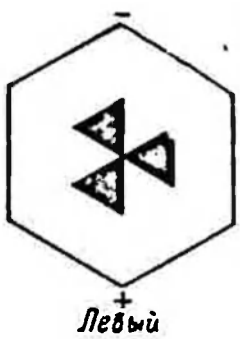
Небольшие геометрически правильные участки дофинейских двойников образуются при комнатной температуре при надавли-

вании стальными шариками или круглыми металлическими наконечниками на плоские поверхности кристаллов [15]. Для этого достаточно небольшое давление порядка 10 *кг/мм*^{2}, причем с повышением температуры давление уменьшается. Форма сдвойникованных участков зависит от ориентировки поверхности (фиг. 58, 59). Для того чтобы двойники были хорошо заметны, поверхность должна быть слегка пришлифована и затем протравлена. Границы сдвойникованных участков расположены



Фиг. 58. Форма вторичных дофинейских двойников, возникающих в различных пластинках кварца, в результате длительного воздействия локального давления.

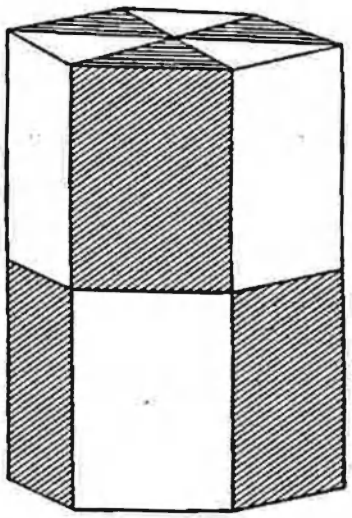




Фиг. 59. Зависимость распределения вторичных дофинейских двойников, образовавшихся под действием локального давления на грань (0001), от типа энантиоморфизма кварца.

вдоль плоскостей $\{10\bar{1}0\}$ и $\{0001\}$. Двойникование увеличивается с возрастанием величины нагрузки и времени ее приложения, причем, для того чтобы получить такой же эффект двойникования при небольших нагрузках, требуется значительно больше времени. Каждая кристаллографическая поверхность характеризуется определенными минимальными величинами нагрузки и времени, необходимыми для образования двойников. Для образования двойников на плоскостях $\{10\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$ требуется меньшее давление и более короткое время приложения его, чем на $\{0001\}$. Вторичные дофинейские двойники, возникшие в кристалле под влиянием местных напряжений, обычно образуют участки, имеющие правильную геометрическую форму. На фиг. 60 показана идеализированная форма двойниковых участков, возникших под действием силы, направленной радиально от центра кристалла. Двойниковые участки представлены двенадцатью тригональными призмами, расположенными попере-

менно выше и ниже точки приложения усилия. Такое расположение напоминает распределение естественных дофинейских двойников, часто заметное на протравленной поверхности базальных сечений и имеющее ось симметрии третьего порядка (см. фиг. 49). На основании экспериментальных исследований можно предположить, что вторичные дофинейские двойники должны часто встречаться в кварцевых породах, подвергшихся одностороннему сдавливанию. Пластинка, вырезанная из несдвойникованного монокристалла, может быть превращена также в монокристаллическую пластинку, которая тем не менее явится по отношению к первой двойником, поскольку структура кристалла приобретает новую ориентировку под углом 180° по отношению к первоначальному положению [16, 18, 19].



Фиг. 60. Идеализированные форма и распределение вторичных дофинейских двойников, образовавшихся под действием силы, направленной равномерно во все стороны от центра кристалла.

Так, пластинка, вырезанная параллельно $\{01\bar{1}1\}$, при нагревании до температур выше точки инверсии или при механическом сдавливании при низких температурах может перейти в пластинку, параллельную $\{10\bar{1}1\}$. В этом случае наличие «двойникования» можно установить кристаллографическими испытаниями. Если же пластинки имеют другую ориентировку, для установления двойникования этого типа необходимы дополнительные данные.

Для уничтожения дофинейских (электрических) двойников в кристаллах технического кварца и изготовленных пластинках и брусках была проделана большая исследовательская работа, имеющая практическое значение. Несмотря на то что был достигнут значительный успех, метод, который бы позволил на 100% избавиться от двойников, разработать не удалось. При решении этого вопроса необходимо учитывать следующие основные факторы: размер и форму кварцевых пластинок, наличие и кристаллографическую ориентировку в пластинке температурных градиентов и градиентов механического напряжения, температуру, а также состав и историю формирования кварцевого кристалла. Наименее успешно дофинейские двойники ликвидируются с помощью чисто термических методов; в этом случае обычно необходимо применение изгиба или кручения, обусловливающих возникновение

градиента натяжения. Получить полностью воспроизводимые результаты в идентичных пластинках, вырезанных из разных кристаллов кварца, обычно невозможно, главным образом в связи с неоднородностью самого кварца. В зависимости от кристаллографической ориентировки пластинки и распределения в ней напряжений несдвойникованные и сдвойникованные участки стремятся к некоторому определенному расположению в пластинке. Продольное сжатие или растяжение, по-видимому, не влияет на изменение двойниковых границ. Частично удалось установить связь между кристаллографической ориентировкой пластинок и величиной крутящего момента при раздвойниковании кварца [16]. Векторная величина усилия при раздвойниковании равна нулю для дисков и пластинок, вырезанных перпендикулярно {0001} (*Z*-сечение), $\{11\bar{2}0\}$ (*Y*-сечение) или $\{10\bar{1}0\}$ (*X*-сечение); она имеет небольшое значение для пластинок *X*-сечения, обладающих прямоугольной формой с удлинением в плоскости $\{11\bar{2}0\}$ под углами 0 или 90° по отношению к оси *c*. В так называемых вращающихся *Y*-сечениях, к которым относится большая часть ориентированных пластинок, используемых как стабилизатор высоких частот, векторная величина раздвойникования имеет относительно большое значение для разрезов, наклоненных к *c* примерно на 20—70°.

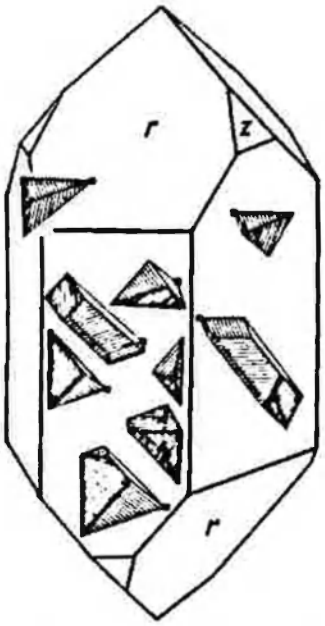
Вторичное двойникование по дофинейскому закону, по-видимому, следует рассматривать как пьезоэффект, вызванный изменением положения атомов под влиянием ориентированного давления [16]. При возникновении дофинейского двойника происходит незначительное перемещение атомов, и связи Si-O не разрушаются. Существует лишь небольшое угловое различие ориентировки связей в индивидах двойника. Под влиянием ориентированных напряжений достаточной величины, вызванных внешним механическим воздействием или возникновением внутреннего температурного градиента, происходит перемещение переходной зоны на границе двойниковых индивидов, в результате которого кристаллическая структура приходит в равновесие с новой системой напряжений. Считают, что возникновение дофинейских двойников при инверсии может быть также связано со случайным появлением в процессе этого превращения отдельных центров кристаллизации, повернутых один относительно другого на 180°, и последующим их разрастанием. Роль случая возрастает в связи с природой структурных соотношений между высоко- и низкотемпературным кварцем. Это можно достаточно отчетливо представить себе [18] как процесс перехода от шестерного линейного расположения атомов Si в плоскости {0001} высокотемпературного кварца к тройному зигзагообраз-

ному расположению их в низкотемпературном кварце. Изменение угла связей в процессе инверсии высокотемпературного кварца в низкотемпературный может происходить двумя равнозначными путями; при этом угол поворота равен 180°. Если оба указанных способа одновременно проявляются в различных частях кристалла, то в результате образуется дофинейский двойник. Связанные с этим явлением деформации, вызванные в двойнике более или менее правильно распределенными напряжениями, развивающимися в процессе двойникования, а также установленное влияние изменения состава кварца позволяют предположить, что контролирующее влияние на образование инверсионных двойников оказывает пьезоэффект. В любом случае разрастание двойниковых границ продолжается после того, как кварц охлажден ниже температуры точки инверсии.

В кварце установлена связь между следующими явлениями: склонностью кварца к образованию дофинейских двойников, интенсивностью дымчатой окраски, вызванной рентгеновским облучением, наличием элементов-примесей [16, 38]. Способность различных кристаллов кварца к двойникованию непостоянна. Кварц, который содержит в виде твердого раствора относительно большие количества других элементов, обладает меньшей склонностью к двойникованию и в большей степени противостоит растрескиванию при термическом шоке, что преимущественно связано с возрастанием предела упругости вследствие наличия рассеянных элементов-примесей. В кварце подобного типа при рентгеновском облучении возникает относительно интенсивное окрашивание. Кроме того, если дофинейский двойник существовал в исходном образце кварца, то при его нагревании выше точки инверсии и последующем охлаждении границы вновь образующегося двойника стремятся занять прежнее положение [20]. С другой стороны, чистый кварц двойникуется легко и в меньшей степени подвержен рентгеновской радиации; кроме того, в нем в меньшей мере проявляется тенденция к повторному возникновению двойников прежних контуров. Кристаллы кварца, обладающие зональной или сегментной структурой (причем состав сегментов различен), отличаются сложной реакцией на те или иные названные здесь явления. В тех случаях, когда в экспериментах применялись термическое воздействие и приложение напряжений кручения, наблюдались гребенчатые вторичные двойники, которые развивались в зонах роста, приобретающих наиболее интенсивную окраску при рентгеновском облучении [16].

Бразильский закон. (Синонимы: чайрельское двойникование, оптические двойники.) Сдвойникованные индивиды связаны друг с другом плоскостью срастания $\{11\bar{2}0\}$ и обладают разным типом

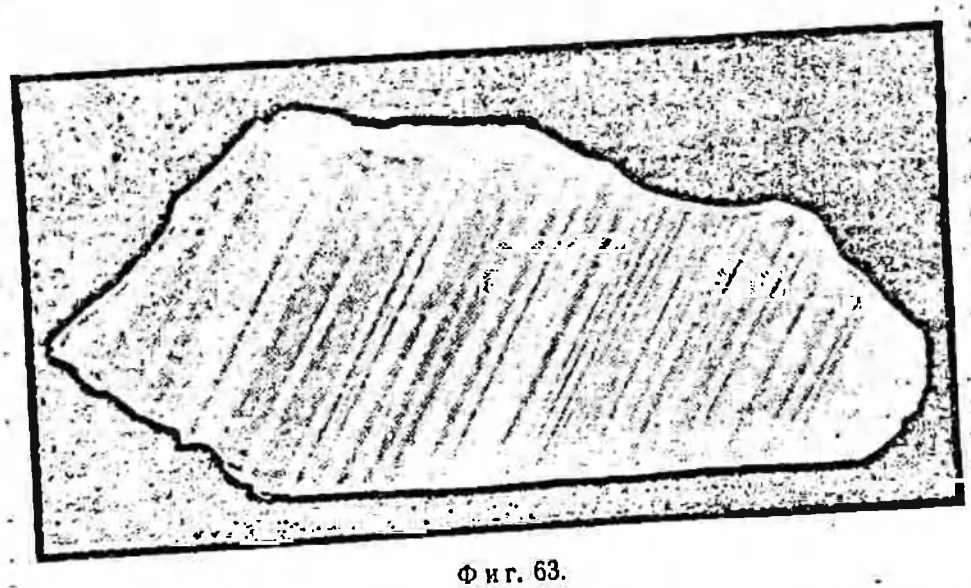
энантиоморфизма. Оси кристалла параллельны, но полярность электрических зарядов осей *a* в сдвойникованных частях обратная (см. фиг. 46). Обычно бразильские двойники представляют собой тонкие пластинки или тела небольшого размера (сателлиты), в большинстве случаев геометрически правильной формы, включенные в крупный кристалл противоположной группы энантиоморфизма (фиг. 61). Для них характерна способность концентрироваться в периферических частях кристалла-хозяина. Если рассматривать двойниковые пластинки в поляризованном свете в направлении оси *c*, то они выглядят как прямоугольные треугольники (причем основание треугольника параллельно грани призмы, гипотенуза параллельна другой грани призмы, расположенной под углом 120° к первой, а третья сторона параллельна $\{11\bar{2}0\}$ или как равносторонние треугольники, все три стороны которых параллельны следам граней призмы (см. фиг. 48). В трех измерениях сдвойникованные включения могут иметь форму неправильных полиэдров, ограниченных одной или двумя гранями, такими, как $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}1\}$, $\{0001\}$ и $\{11\bar{2}1\}$ (см. фиг. 61). Двойниковые включения, часто очень тонкие, могут иметь характер вытянутых полос или полисинтетических двойников (фиг. 62, 63). Плоскостью уплощения или срастания пластинчатых двойниковых индивидов обычно является грань $r\{10\bar{1}1\}$. Для полисинтетических двойников характерно преобладание одной или двух из трех эквивалентных плоскостей формы *r*. Плоскостью срастания также может служить плоскость *z*, в этом случае одновременно присутствуют пластинчатые двойники с плоскостью срастания *r*. Известны кристаллы, содержащие один или два равномерных слоя бразильских двойников толщиной в 1 *см* и более, которые пересекают кристалл в направлении, параллельном грани *r*. Аметист, по-видимому, во всех случаях состоит из серии очень правильных полисинтетических двойников бразильского типа, которые имеют характер тонких чередующихся полос, расположенных параллельно вершинной грани *r* или граням *r* и *z* (см. разд. «Аметист»). Почти всегда бразильские двойники относятся к типу прорастания, но иногда полностью развитые пра-



Фиг. 61. Морфология изолированных бразильских двойников внутри кристалла кварца.



Фиг. 62.



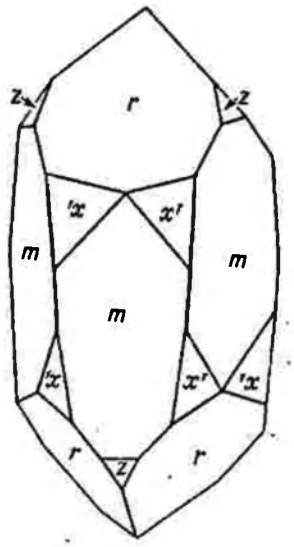
Фиг. 63.

Фиг. 62—63. Полисинтетические бразильские двойники в протравленных сечениях —49° (ВТ) бесцветного кристалла кварца из Бразилии.
В отраженном свете, 1/3 натуральной величины.

вый и левый индивиды образуют двойник срастания с весьма большими входящими углами. Статистикой установлено, что бразильские двойники в целом одинаково характерны как для правого, так и для левого кварца, хотя в каждом конкретном случае обычно резко преобладает либо правый, либо левый индивид. В большинстве кристаллов кварца одновременно имеются как бразильские, так и дофинейские двойники.

Присутствие бразильских двойников можно установить путем изучения кристалла в поляризованном свете (отсюда и название «оптический двойник»), так как в сдвойникованных частях плоскость поляризации вращается в противоположных направлениях. Возможность изучения бразильских двойников оптическими методами была впервые подчеркнута Гротом [45]. Однако эти двойники неразличимы при исследовании кварцевых зерен пород в прозрачных шлифах под микроскопом. Величина угла поворота плоскости поляризации в шлифе базальной пластинки толщиной 0,03 *мм* в натровом свете составляет 0,65°. Лучше всего двойники исследовать в кристаллах, помещенных между скрещенными поляризаторами в прозрачном контейнере, заполненном жидкостью, показатель преломления которой близок к показателю преломления кварца. Кристаллы необходимо рассматривать под небольшим углом к оптической оси. Бразильские двойники обычно имеют клиновидную форму. В соответствии со своей толщиной они характеризуются несколькими порядками интерференционной окраски, тогда как толщина кристалла-хозяина настолько велика, что он обладает однородной окраской чрезвычайно высокого порядка. Поэтому относительно мелкие включения индивидов бразильского двойника противоположной по отношению к кристаллу-хозяину группы энантиоморфности выделяются в виде ярко окрашенных участков треугольной формы. Интерференционные цвета включающего кристалла также могут иметь вид полос, окаймляющих основание и верхнюю часть кристалла и отражающих неправильные контуры этих поверхностей. Бразильские двойники, представленные однообразными пластинками большой толщины, трудней определить при помощи оптических методов, хотя и в этом случае соответствующие оптические эффекты можно наблюдать вдоль поверхностей срастания индивидов. Комбинированные двойники также оказывают влияние на поляризованный свет, и, если для их определения используются только оптические методы, они могут быть спутаны с бразильскими двойниками. Для разграничения этих двух типов двойников при оптических исследованиях, вероятно, практически удобным, хотя и недостаточно надежным признаком могут служить размеры и особенно форма сдвойникованных участков.

Для идентификации бразильских двойников также могут быть использованы особенности морфологии сдвойникованных кристаллов и методы травления. Однако возможность подобных определений обычно отпадает ввиду небольших размеров двойниковых включений, особенно при полисинтетическом двойниковании. Для идеального бразильского двойника характерно повторение пары граней тригонального трапецоэдра, расположенных поочередно выше и ниже определенного уровня грани призмы. Полный комплект двойниковых граней, как показано на классическом рисунке Розе [21] (см. фиг. 64), в природе, вероятно, никогда не встречается. Обычно присутствует только небольшое число двойниковых граней неодинакового размера, и они редко встречаются попарно. Описан бразильский двойник с дитригональной призмой, грани которой в парном сочетании последовательно повторялись на каждом ребре призмы [47]. На гранях призмы кристалла бразильские двойники обычно имеют вид небольших горизонтальных полос или участков полигональной формы, отличающихся внешне от вмещающей их копланарной грани *m*. Более заметны они на гранях кристалла после сильного травления. При наличии полисинтетических двойников на грани призмы могут быть заметны горизонтальные штрихи, в то время как штрихи, параллельные ребрам *rz* или *rr*, могут проявляться на вершинных гранях ромбоэдров. В поперечном изломе полисинтетические двойниковые индивиды могут выглядеть подобно следам ряби.



Фиг. 64. Идеализированный бразильский двойник, характеризующий распределение граней $x\{5\bar{1}61\}$.

Случаи искусственного получения бразильских двойников не известны, их также нельзя ликвидировать нагреванием кристалла до температуры выше 573°, при которой происходит превращение в высокотемпературный кварц. Бразильские двойники впервые были описаны и определены Дж. Розе в 1846 г., причем он не пользовался оптическими методами. Ранее как Гершель (1821 г.), так и Вейсс (1816 г.) описали кристаллы, которые, вероятно, представляли собой бразильские двойники. Брюстер [22] описал прорастания правого и левого кварца в аметисте, которые, как мы теперь знаем, относятся к бразильским двойникам. Свое название эти двойники получили в связи с их проявлением в кристаллах кварца из Бразилии, однако на самом деле бразильские двойники в равной мере распространены повсеместно.

Комбинированный закон. (Синонимы: двойники Лейдольта, двойники Либиша, сложное двойникование, дофинейско-бразильские двойники.) Геометрическое положение сдвойникованных частей обусловлено комбинацией вращения на 180° вокруг оси c и отражения относительно $\{11\bar{2}0\}$ или просто отражением относительно $\{0001\}$. Оси кристалла параллельны, но в отличие от дофинейских и бразильских двойников в данном случае электрические заряды осей a сдвойникованных индивидов имеют одинаковые знаки (см. фиг. 46). Этот редкий тип двойникования известен давно [23], однако точного его описания не было вплоть до второй мировой войны, когда при помощи травления, необходимость которого была вызвана использованием кварца в производстве резонаторных пластинок, были обнаружены несколько сдвойникованных по этому закону кристаллов. Сдвойникованные идиоморфные кристаллы, характеризующиеся повторением простых форм, по-видимому, отсутствуют. Идеализированный облик двойников прорастания по комбинированному закону может варьировать в зависимости от положения поверхностей срастания. Если поверхности срастания периодически повторяются на плоскостях $\{10\bar{1}0\}$, то двойниковая пара граней левого и правого тригонального трапецоэдра будет располагаться выше и ниже и крест-накрест по отношению к чередующимся ребрам призмы; головка кристалла в этом случае шестигранна и составлена чередующимися между собой тремя правыми и тремя левыми гранями r. Если поверхности срастания периодически повторяются на плоскостях $\{11\bar{2}0\}$, то грани тригонального трапецоэдра развиваются так же, как в простом несдвойникованном кристалле, правом или левом. В этом случае вершина будет шестигранной, причем каждая грань представлена копланарными поверхностями: правой r и левой z. В одной из работ [25] было изображено несколько кристаллов гипотетического габитуса с характерными фигурами травления на гранях. На протравленных поверхностях срезов комбинированные двойники проявляются в виде относительно крупных участков, ограниченных неправильными или плоскими поверхностями срастания, параллельными вершинной грани r. Присутствуют также и дофинейские двойники. Двойникование по комбинированному закону хорошо различается на поверхности протравленных срезов при рассмотрении световых фигур, возникающих от точечного источника света, помещенного за изучаемой пластинкой [26]. Световые фигуры, возникающие в индивидах по обе стороны от двойникового шва, отличаются только по типу энантиоморфности (см. фиг. 89).

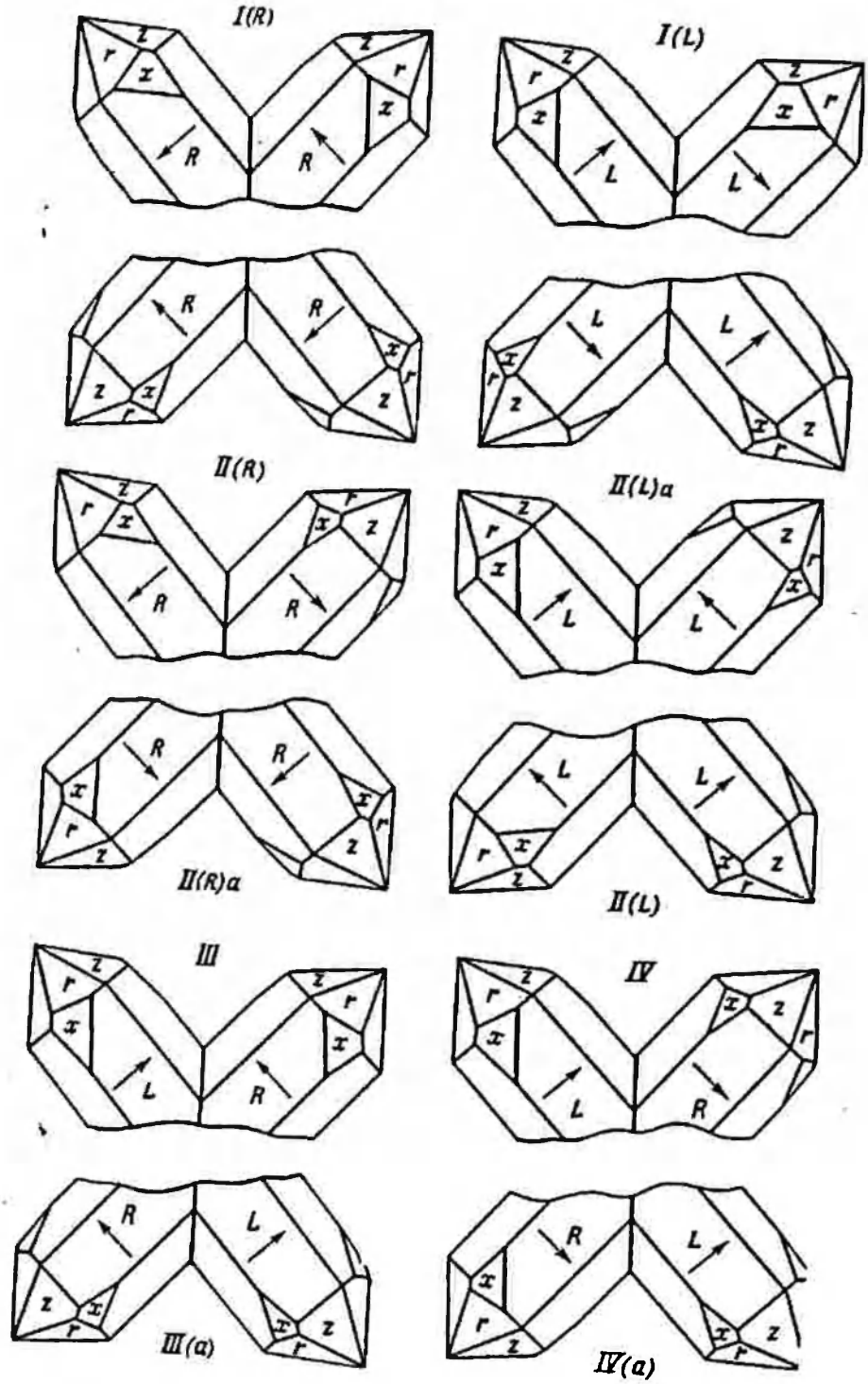
Двойники по комбинированному закону напоминают другие двойники с параллельными осями, состоящие из двух соприкасающихся кристаллов. Бразильский двойник, расположенный це-

ликом в одной какой-либо части дофинейского двойника, связан с другой частью этого двойника по способу комбинированного закона, однако с генетической точки зрения такой агрегат нельзя рассматривать как пример данного закона. Ассоциации этого типа обычны, но настоящие сдвоенные двойники встречаются редко. Комбинированные двойники были получены при искусственном наведении двойникования по дофинейскому закону двойниковатости; этот эффект, например, достигается при охлаждении уже сдвойникованного кварца по бразильскому закону в температурном интервале, включающем точку инверсии 573°. Комбинированный двойник образуется в том месте, где вторичный дофинейский двойник пересекает первичный бразильский.

Б. ДВОЙНИКИ КВАРЦА С НАКЛОННЫМИ ОСЯМИ

Японский закон. Эта группа объединяет четыре родственных типа двойников. Все они относятся к контактным двойникам, состоящим из двух индивидов, оси *c* которых наклонены друг к другу под углом 84°33′. Пара призматических граней двух таких двойниковых индивидов образует копланарную поверхность. Во всех случаях плоскостью срастания служит плоскость (1122). В одном из четырех типов двойников названная плоскость является двойниковой плоскостью, в то время как в других случаях она псевдодвойниковая и характеризует лишь угловое соотношение между системами осей сдвойникованных индивидов. Дальнейшая характеристика двойников этого типа основана на энантиоморфизме, который в сдвойникованных индивидах может быть как одинаковым, так и различным, и на соотношениях между электрическими зарядами осей *a* в системах осей сдвойникованных кристаллов (фиг. 65). В одном варианте описания двойников можно основываться на комбинации энантиоморфности и идентификации характерных граней формы $\{11\bar{2}2\}$, которые в идеальном случае параллельны плоскости срастания. В другом случае в основу характеристики двойников может быть положено выявление типа энантиоморфности в сочетании с идентификацией единичных граней ромбоэдра, которые в сдвойникованных индивидах причленяются к копланарной грани призмы. Дальнейшее разграничение четырех типов японских двойников можно производить по характеру главной симметрической операции — вращения на 180° относительно нормали к $(11\bar{2}2)$, которое проявляется или само по себе (тип *I*), или в сочетании с образованием двойника по дофинейскому (тип *II*), бразильскому (тип *III*) или комбинированному (тип *IV*) законам.

Три из четырех названных типов можно разделить на подтипы по морфологическим признакам. Японские двойники обычно



Фиг. 65. Идеализированные типы японских двойников.
R — правый, *L* — левый.

состоят из двух индивидов, соединенных концами осей c, что придает им V-образный облик (иногда, как отмечено выше, чрезвычайно уродливый). Эти двойники обычно прикреплены к какому-либо основанию заостренной частью буквы V. Иногда V-образные двойники можно рассматривать как две противоположные половины X-образного двойника. Обе половины идентичны с точки зрения образования, но поддаются идентификации порознь во всех типах двойников, кроме типа *I*. Если теперь, учитывая существование двух половин крестообразного двойника, рассматривать комбинации правого кристалла с правым или левого с левым (энантиоморфные двойники) в качестве аналогов, то общее количество типов и подтипов японских двойников достигнет семи. Если же учитывать и энантиоморфные двойники, то общее количество разновидностей будет равно десяти; все десять подтипов японских двойников показаны на фиг. 65. Ниже приводится описание четырех главных типов японских двойников.

Японский двойник I. Подтипы I(R) и *I(L)*. Сдвойникованные индивиды имеют один и тот же тип энантиоморфизма, правый или левый, причем копланарные грани призмы венчаются идентичными гранями ромбоэдров r и r или z и z. Двойниковая ось перпендикулярна $(11\bar{2}2)$. Две разноименные плоскости $\{11\bar{2}2\}$ параллельны плоскости срастания. Точно установленные двойники этого типа обнаружены в районе Ла-Гардетт, Франция, и в Японии.

Японский двойник II. Подтипы II (R), II (R)a. II (L), II(L)a. Сдвойникованные индивиды имеют один и тот же тип энантиоморфизма, правый или левый; копланарные грани призмы венчаются гранями разных ромбоэдров r и z. Две идентичные плоскости $\{11\bar{2}2\}$ в идеальном случае параллельны поверхности срастания. Двойниковой осью может быть $[\bar{1}213]$ [ребро между $(01\bar{1}1)$ и $(\bar{1}101)$]. Двойники этого типа известны в Японии, Серра-ду-Кристас в Бразилии, Ла-Гардетт и других районах.

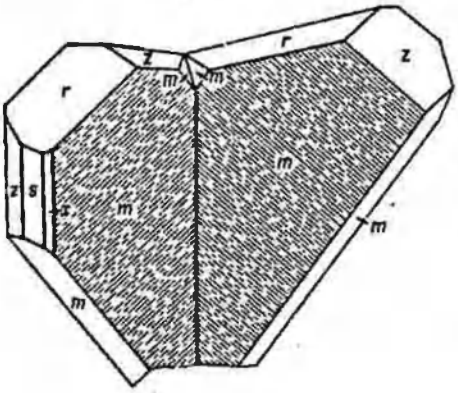
Японский двойник III. Подтипы III и IIIa. Двойниковые индивиды имеют разные типы энантиоморфизма, правый и левый; копланарные грани призмы венчаются идентичными гранями ромбоэдров r или z. Второстепенные грани x и s расположены симметрично по отношению к плоскости срастания. Двойниковая плоскость $\{11\bar{2}2\}$. Плоскости срастания параллельны две разноименные плоскости $\{11\bar{2}2\}$. Двойники подобного типа найдены в Японии, Ла-Гардетт и, вероятно, в других районах.

Японский двойник IV. Подтипы IV и IVa. Сдвойникованные индивиды имеют различный тип энантиоморфизма, правый и левый; копланарные грани призмы венчаются гранями разноименных ромбоэдров r и z. В идеальном случае две идентичные

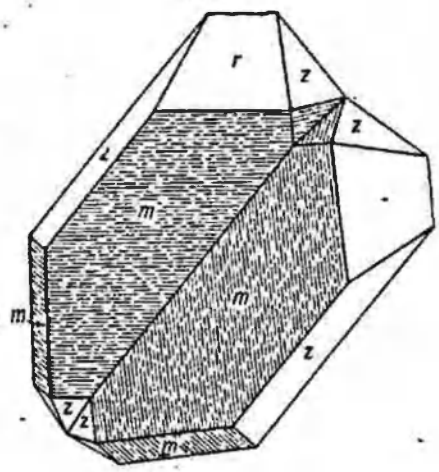
грани $\{11\bar{2}2\}$ параллельны поверхности срастания. Описаны также случаи, когда двойниковой плоскостью служила плоскость, перпендикулярная к $\{12\bar{1}3\}$. Этот тип двойника известен, по-видимому, только из района Ла-Гардетт.

Относительная распространенность как главных типов, так и подтипов японских двойников не установлена. Идентификация типов или подтипов японских двойников представляется весьма трудной задачей, и не все японские двойники, описанные в литературе, можно отнести с уверенностью к той или иной разновидности ввиду отсутствия данных о морфологии кристаллов и типе энантиоморфизма. В общем наиболее точная идентификация двойников основана на изучении симметрии искусственных фигур травления [28, 29]. Отдельные индивиды японских двойников сами могут быть сдвойникованы по дофинейскому, бразильскому и комбинированному законам, в результате чего во многих случаях образуются весьма сложные составные двойники [29]. В свете сказанного остается неясным, можно ли все отмеченные типы японских двойников рассматривать как комбинацию только двух индивидов. По-видимому, возможен такой случай, когда посредине между двумя главными частями располагается третий индивид небольшого размера, который усложняет механизм образования двойников.

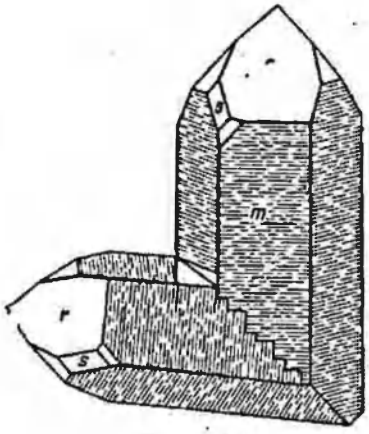
Очень часто японские двойники сплющены параллельно граням копланарной призмы, что придает двойникам таблитчатый облик. При удлинении ребра между гранями r и z, которые венчают копланарные грани призмы, такие кристаллы часто приобретают весьма неправильную форму. Сплющенные кристаллы также имеют искаженную форму, если они вытянуты параллельно поверхности срастания и, кроме того, имеют развитую пару параллельных ребер ромбоэдров и обычно относительно небольшой входящий угол. Некоторые примеры японских двойников показаны на фиг. 66—69. Несдвойникованные кристаллы кварца, встречающиеся вместе с японскими двойниками неправильной формы, обычно характеризуются нормальным изометричным обликом. С двойникованием связано искажение формы кристалла, как это часто наблюдается и в сдвойникованных кристаллах минералов. Среди японских двойников редко встречаются кристаллы с изометричным гексагональным поперечным сечением; так же редки двойники, в которых призматический индивид содержит кристаллы меньших размеров, выступающие в двойниковом положении из грани призмы. Часты случаи срастания кристаллов кварца, внешне напоминающие японские двойники. Обычно они представляют собой сростки индивидов с изометричным поперечным сечением, которые соединяются друг с другом гранями призмы.



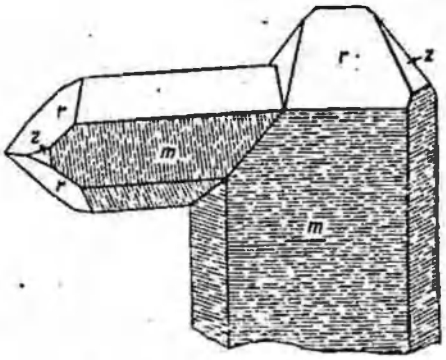
Фиг. 66.



Фиг. 67.



Фиг. 68.



Фиг. 69.

Фиг. 66—69. Японские двойники.

Поверхность срастания японских двойников обычно плоская, однако местами она может быть неправильной или зигзагообразной. Форма поверхности срастания лучше всего может быть исследована в срезе, сделанном поперек кристалла, или на сошлифованной копланарной поверхности призмы. Два индивида, образующие японские двойники, обычно имеют одинаковую толщину (и более или менее равные размеры), однако если один из них имеет бо́льшую толщину, то он может охватывать другой индивид в пределах всей площади поверхности срастания.

Название рассматриваемого типа двойникования обусловлено значительным распространением таких двойников в некото-

рых районах Японии. Этот термин впервые был введен в общее пользование в литературе после 1900 г. Японский закон в общей форме впервые был установлен Вейссом в 1829 г. [30] в кристаллах из района Ла-Гардетт и назывался по-разному: законом Ла-Гардетт, законом Вейсса и законом $\{11\bar{2}2\}$. Наибольшее количество двойников этого типа было найдено в районе Отомеза-ка, префектура Яманаси, Япония, где в гранитных и кварцевых пегматитах встречаются прекрасные образцы двойников, достигающие полметра в поперечнике. Другим важным районом распространения в Японии двойников является Нарусима, префектура Нагасаки, где двойники залегают в пустотах центральной части кварцевых жил, секущих песчаники. Японские двойники встречаются также в районе распространения эпидотовых пород на острове Принца Уэльского, Аляска, в пустотах кварцевых порфиров Заубаха, Саксония [29], в кварце сульфидных жил Льяльягуа, Боливия, в районе Хамберга, округ Кочис, Аризона. Двойники небольшого размера, достигающие 1,5 *мм*, найдены в сульфидных жилах Фельзобаньи, Венгрия [32]. Японские двойники (и другие двойники с осями, расположенными под углом) установлены при оптическом изучении кварцевых зерен в песчаниках [33]. Японский двойник высотой 26 *см* и весом в 6 *кг* был найден в Гудживасе на Памире, СССР [34]; другие крупные двойники были описаны в полостях итаколумитового песчаника в районе Кристаллина, штат Гояс, Бразилия. Японские двойники также были отмечены в образцах из Круммендорфа, Силезия [39], и Дезакна, Румыния [40]. Известны многочисленные находки японских двойников в других районах, однако среди четырех хорошо установленных типов двойников в кварце эти образования являются наименее распространенными.

Дополнительные законы. В кварце отмечен ряд дополнительных типов двойников, характеризующихся наклонным положением осей индивидов [36]. Многие из них сомнительны, хотя двойники по цинвальдскому и цвиккаусскому законам установлены достаточно хорошо. В некоторых случаях при отнесении кварца к низко- или высокотемпературной модификации может произойти путаница. Следует отметить, что ряд законов, предлагаемых для кварца, основан лишь на единичных наблюдениях. Поэтому для выявления общего характера геометрических соотношений срастающихся кристаллов одного и того же вида двойникования требуется определенное статистическое обоснование, которое должно показать, что сросток такого рода не имеет случайного характера. Описанные ниже законы двойникования подразделяются на три основных типа: 1) контактные двойники (аналоги японских) с парой копланарных призмати-

ческих граней и наклоненными друг к другу под определенными углами осями c; 2) контактные двойники с парой копланарных ромбоэдрических граней, двойниковое положение которых определяется углом вращения около нормали к этой общей грани ромбоэдра; 3) контактные двойники с копланарными гранями призмы и ромбоэдра, двойниковое положение которых характеризуется определенными отношениями зон или углом вращения относительно нормали к m (или r); за нулевое принято положение, при котором зоны mrz и $\underline{mrz}$ параллельны. В большинстве описанных случаев эти двойники состоят из небольшого хорошо образованного кристалла, расположенного на грани значительно более крупного кристалла. Все законы можно подразделить по типу энантиоморфности и соотношения между зарядами осей a в системах осей двойниковых индивидов. Для характеристики отношения зон в этих двойниках автор, основываясь на изучении Цинделем и др. [36] двойников с наклонными осями, использовал в настоящей книге следующие символы граней: b^1 $(01\bar{1}0)$, b_2 $(10\bar{1}0)$, b_3 $(1\bar{1}00)$, r_1 $(01\bar{1}\bar{1})$, r_2 $(10\bar{1}1)$, r_3 $(1\bar{1}0\bar{1})$, r_4 $(0\bar{1}11)$, ϱ_1 $(01\bar{1}1)$, ϱ_2 $(10\bar{1}\bar{1})$, ϱ_3 $(\bar{1}101)$, o (0001).

Цвиккаусский закон. Сдвойникованные индивиды имеют две копланарные грани призмы. Оси c наклонены под углом 42°17′ одна к другой. В этом двойнике зоны граней $b_1o_2b_3$ и $\varrho_1b_2\underline{r_3}$ и зоны граней $\underline{\varrho_1}b_2\varrho_3$ и $b_1b_2b_3$ параллельны. Двойник впервые установлен в Цвиккау, Саксония, затем также в Зедорфе, Дизентисе и Финстераархорне, Швейцария.

Закон Гольдшмидта. Характерны две копланарные грани призмы. Оси c наклонены под углом 47°43′. В этом двойнике параллельны зоны граней $\underline{r_3}b_2\varrho_1$ и b_2r_2o и граней b_2r_2o и $\underline{r_1}b_2\varrho_3$. Отмечены двойники в Брюссоне, Пьемонт, и Дофинé, Франция (?).

Закон Брейтгаупта. Двойниковая плоскость $(11\bar{2}1)$. Сдвойникованные индивиды имеют две копланарные грани призмы. Оси c наклонены под углом 48°54′. Зоны граней $b_1r_2\varrho_3$ и $b_3r_2\varrho_1$ и граней $b_3\underline{\varrho_2}\underline{r_1}$ и $b_1\underline{\varrho_2}\underline{r_3}$ параллельны. Отмечены двойники из Дофинé и других неизвестных районов.

Прямоугольный закон Фриделя. Характерны две копланарные грани призмы. Оси c наклонены под углом 90°. Сдвойникованный индивид можно также рассматривать как двойник по $(44\bar{8}1)$ с ϱ, равным 45°39′. Двойник наблюдался в искусственных кристаллах, а также в неизвестном точно природном проявлении. Известен также в Швейцарии [42].

Закон Рейхенштейн-Гризернталь. Характерна двойниковая плоскость $(10\bar{1}1)$. Оси c сдвойникованных индивидов наклонены под углом 76°26′. Угол вращения 180°, взаимнопараллельны грани: b_2r_2o и b_2r_2o; $b_1r_2o_3$ и $b_1r_2o_3$; $b_3r_2o_1$ и $b_3r_2o_1$. Позднее было показано, что образцы из Рейхенштейна, Саксония, и других районов, первоначально описанные как примеры этого закона, в действительности являются ориентированными сростками кварца на поверхности грани $\{01\bar{1}2\}$ кальцита, соединенными друг с другом боковыми гранями (псевдодвойники). Впоследствии подобные образования наблюдались в Гризернтале и Гёшенеральне, Швейцария. Этот закон идентичен эстерельскому закону высокотемпературного кварца, и образцы последнего некоторыми авторами ошибочно были отнесены к группе низкотемпературного кварца.

Закон Селла. Характерна двойниковая плоскость $(10\bar{1}2)$. Угол поворота равен 86°4′. Оси c наклонены под углом 64°50′. Зоны граней b_3o_3o и b_1o_4o параллельны. Двойники впервые описаны на образцах из Сардинии (?); точно не установлено, к какому типу кварца, высоко- или низкотемпературному, относился первоначально описанный образец. Известны также образцы из Мармароша, Венгрия. Этот закон эквивалентен сардинскому закону высокотемпературного кварца.

Закон Цинцель-А. Характерны две копланарные ромбоэдрические грани $\{10\bar{1}1\}$, угол поворота 70°21′. В этом двойнике зоны граней $b_1r_2o_3$ и b_2r_2o и граней b_2r_2o и $b_3r_2o_1$ параллельны. Известны два образца из Хесселькулла, Швеция, и Венгрии.

Тифлисский закон (Цинцель-А). Характерны две копланарные грани ромбоэдра $(10\bar{1}1)$, угол поворота 109°39′. В двойнике параллельны зоны граней $b_3r_2o_1$ и b_2r_2o и граней b_2r_2o и $b_1r_2o_3$. Известны образцы из Тбилиси, Закавказье.

Циннвальдский закон. Грань ромбоэдра $(10\bar{1}1)$ каждого индивида параллельна грани призмы другого, угол между осями c, расположенными в плоскости $(11\bar{2}0)$, составляет 38°13′. Угол поворота равен 0°. Известны образцы из Циннвальда, Саксония, из Дизентиса, Внамала и Шамса, Швейцария, из Оффердаля, Швеция, Дофинё, Франция, Трентон-Фоллс, Соединенные Штаты, Спарум, Норвегия, и из Венгрии.

Лётшентальский закон. Грань ромбоэдра $(10\bar{1}1)$ и грань призмы контактируют, угол поворота 47°43′. В этом двойнике

зоны граней $r_3\bar{b}_2o_1$ и $\underline{o}_{Q_2}\underline{\bar{b}}_2$ параллельны. Установлены в Лётшентале, Дизентисе и Зедорфе, Швейцария.

Закон Циндель-L. Грань ромбоэдра $(10\bar{1}1)$ и грань призмы контактируют, угол поворота 70°21′. Параллельными являются зоны граней b_2r_2o и $\underline{r}_1\underline{Q}_2b_3$. Известен один образец из Зедорфа.

Закон Зедорф-I. Грань ромбоэдра $(10\bar{1}1)$ и грань призмы контактируют. В двойнике параллельны зоны граней $b_1b_2b_3$ и $b_1Q_2r_3$ Известен один образец из Зедорфа.

Закон Зедорф-II. Грань ромбоэдра $(10\bar{1}1)$ контактирует с гранью призмы, угол поворота равен 90°. В рассматриваемом двойнике параллельны зоны граней $b_1b_2b_3$ и $o_{Q_2}b_2$. Известен один образец из Зедорфа.

Закон Дизентис. Грань ромбоэдра $(10\bar{1}1)$ одного индивида параллельна грани призмы другого; одна из них является контактной. Угол поворота 22°38′. Зоны граней $\underline{r}_1\underline{\bar{b}}_{2Q_3}$ и $\underline{r}_1\underline{Q}_2\underline{b}_3$ параллельны. Известен один образец из Дизентиса, Швейцария.

Кроме описанных выше двойников, дополнительно был отмечен целый ряд весьма сомнительных [37]: $\{05\bar{5}8\}$ из Виргинии; $\{0.9.\bar{9}.12\}$, $\{0.2.\bar{2}.11\}$ и $\{0.7.\bar{7}.20\}$ также из Виргинии; $\{3\bar{1}\bar{4}1\}$ из Арканзаса и из СССР (Кавказ); $\{03\bar{3}4\}$ или $\{9.0.\bar{9}.11\}$ из Германии; $\{17.0.\bar{1}\bar{7}.1\}$ (?) из СССР.

Ссылки на литературу

1. Gault, Am. Min., 34, 142, 1949.
2. Brandenstein, Heritsch, Min. Mitt., ser. 3, 2, 425, 1951.
3. Trommsdorf, Jb. Min., Beil. Bd., 72, 464, 1937.
4. Hurlbut, Am. Min., 31, 443, 1946; Gault, 1949.
5. Friedlaender, Beitr. Geol, Schweiz, Geotechn. Ser., Lfg. 29, 1951.
6. Leydolt, Ak. Wiss. Wien. Sitzber., 15, 59, 1855; Friedlaender, 1951; Frondel, Am. Min., 30, 447, 1945; Johnston, Butler, Bull. Geol. Soc. Am., 57, 602, 1946.
7. Leydolt, 1855. Иллюстрации с протравленными дофинейскими двойниками и рассмотрение критериев травления см. в работе Parrish, Gordon, Am. Min., 30, 205; 1945.
8. Heritsch, Min. Mitt., 2, 432, 1951.
9. Weiss, Mitt. Ges. Naturforsch. Freunde Mag. Berlin, 7, 163, 1816.
10. Haüy, Traité de minéralogie, Paris, 1801.
11. Herschel, Trans. Cambridge Phil. Soc., 1, 43, 1821.
12. Цинзерлинг Е. В., Докл. АН СССР, 33, № 5, 365, 1945; Труды Инст. кристаллографии, АН СССР, № 12, 141, 144, 1956; Frondel, 1945; Wright, Larsen, Am. J. Sci., 27, 421, 1909; Mugge, Jb. Min., Festband, 181, 1907.
13. Цинзерлинг Е. В., 1941; Журн. техн. физ., СССР, 12, 404, 1942; Frondel, 1945.

14. Цинзерлинг Е. В., Докл. АН СССР, 33, № 6, 421, 1941; Докл. АН СССР, 95, 10, 1954.
15. Цинзерлинг Е. В., Шубников А. В., Труды Ломоносовского института геохимии, кристаллографии, минералогии, 57, 1933; Шубников А. В., Цинзерлинг Е. В., Труды Ломоносовского института геохимии, кристаллографии, минералогии, № 3, 5, 1933; Цинзерлинг Е. В., Труды лаборатории кристаллографии АН СССР, 2, 149, 1940.
16. Wooster, Wooster, Rycroft, Thomas, J. Inst. Elect. Eng., 94, Pt. IIIA, 927, 1947; Thomas, Wooster, Proc. Roy. Soc. London, 208A, 43, 1951. См. также: Степанов В. Я., Журн. эксп. теор. физики, 20, 438, 1950; Цинзерлинг Е. В., Труды инст. крист. АН СССР, № 11, 165, 1955.
17. Frondel, Am. Min., 31, 58, 1946.
18. Frondel, 1945.
19. Цинзерлинг Е. В., Леммлейн Г. Г., Докл. АН СССР, 33, 419, 1941.
20. Armstrong, Am. Min., 31, 456, 1916.
21. Rose, Abh. Ak. Wiss. Berlin, 217, 1846.
22. Brewster, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 9, 139, 1823.
23. Leydolt, 1855; Liebisch, Phys. Krist., Lelpzig, 1896; Heide, Zs. Kr., 66, 239, 1927; Lewis, Treatise on Cryst., Cambridge, 1899. См. также: Иванов Н. А., Шафрановский Н. И., Зап. Всерос. мин. об-ва, 67, 435, 1938.
24. Booth, Sayers, Post Office Elect. Eng. J., 31, 245, 1939; Thomas, Nature, 155, 424, 1945; Willard, Bell. Syst. Tech. J., 23, II, 1944; Gordon, Am. Min., 30, 269, 1945; Gault, 1949; Heritsch, 1951.
25. Иванов Н. А., Шафрановский Н. И., 1938
26. Gordon, 1945.
27. Frondel, 1945.
28. Kozu, Am. J. Sci., Bowen Vol., Pt. I, 281, 1952.
29. Heide, 1927; Brauns, Jb. Min., 1, 29, 1919.
30. Weiss, Ak. Berlin, Abh. 77, 1829.
31. Brauns, 1919; Heide, 1927; Tokody, Zs. Kr., 99, 56, 1938.
32. Tokody, 1938.
33. Borg, Am. Min., 41, 792, 1956.
34. Захарченко Л. И., Прозоров В. Л., Шафрановский И. И., Зап. Всерос. мин. об-ва, 75, 167, 1946.
35. Amaral, Min. e metalurgia (Rio de Janeiro), 12, 215, 1948.
36. Zyndel, Zs. Kr., 53, 15, 1913; Friedel, Bull. Soc. Min., 46, 79, 1923; Goldschmidt, Min. Mitt., 24, 167, 1905; Zs. Kr., 44, 407, 1908; Drugman, Min. Mag., 16, 112, 1911; Aminoff, Ark. Kemi, Min., Geol., 6, № 22, 1917; Laemmlein, Zs. Kr., 63, 291, 1926; Parker, Schweiz. min. pet. Mitt., 27, 35, 1947.
37. Brown, Am. J. Sci., 30, 191, 1885; Huntington, Proc. Am. Ac. Sci., 225, 1885; Prendl, Mem. Neuruss. Wiss. Ges. Odessa, 26, 3, 1904; Kaiser, Cbl. Min., 94, 1900. См. также: Герасимов А. П., Бюллетень геологического комитета, 38, 561, Л., 1935.
38. Цинзерлинг Е. В., Докл. АН СССР, 33, 368, 419, 1941; Armstrong, 1946.
39. Wagner, Zs. Kr., 93, 409, 1936.
40. Tokody, Mat. Termés. Ert., 48, 776, 1932.
41. Weiss, 1816; Böggild, Medd. om Grønland, 149, № 3, 115, 1953.
42. Friedlaender, Schweiz. min. pet. Mitt., 25, 25, 1944.
43. Mügge, Jb. Min., 1, 1, 1892.
44. См. Weber, Schweiz. min. pet. Mitt., 3, 113, 1923.
45. Groth, Ann. Phys., 137, 435, 1869.
46. См. Groth, Ann. Phys., 158, 220, 1876.
47. Hidden, Washington, Am. J. Sci., 33, 501, 1887.

ОРИЕНТИРОВАННЫЕ СРОСТКИ

Известные ориентированные сростки с кварцем приведены в табл. 13 [1]. Ориентированные сростки двух минералов характеризуются совпадением геометрических элементов, которые довольно часто встречаются в природных проявлениях. Характер взаимной ориентировки в сростках определяют посредством идентификации контактирующих плоскостей срастающихся кристаллов и взаимного положения кристаллографических направлений в каждой из этих плоскостей. Закономерная, а не

Таблица 13

ОРИЕНТИРОВАННЫЕ СРАСТАНИЯ С КВАРЦЕМ

1. Рутил [3] в кварце: [001] рутила параллельно следующим направлениям (ребрам) кварца:

$[0001] = (10\bar{1}0) \wedge (11\bar{2}0)$; $[\bar{1}\bar{2}10] = (10\bar{1}0) \wedge (0001)$;
$[\bar{1}100] = (11\bar{2}0) \wedge (0001)$; $[\bar{1}\bar{1}03] = (11\bar{2}0) \wedge (\bar{1}\bar{2}11)$;
$[10\bar{1}3] = (\bar{1}\bar{2}10) \wedge (\bar{2}111)$; $[\bar{1}216] = (10\bar{1}0) \wedge (\bar{1}2\bar{1}1)$;
$[\bar{1}213] = (10\bar{1}0) \wedge (01\bar{1}1)$; $[\bar{1}212[= (10\bar{1}0) \wedge (\bar{1}213)$!
$[\bar{2}423] = (10\bar{1}0) \wedge (01\bar{1}2)$; $[2\bar{7}56] = (01\bar{1}2) \wedge (\bar{2}111)$;
$[\bar{1}543] = (10\bar{1}1) \wedge (\bar{1}102) \wedge (\bar{2}111)$; $[4.\bar{1}1.7.3] = (10\bar{1}1) \wedge (01\bar{1}6)$;
$[\bar{1}\bar{1}02] = (11\bar{2}0) \wedge (\bar{1}101)$; $[\bar{1}\bar{1}01] = (11\bar{2}0) \wedge (\bar{1}\bar{1}02)$.

2. Кварц на кальците [2]: $(10\bar{1}1)$ $[\bar{1}\bar{2}10]$ кварца параллельны $(01\bar{1}2)$ $[\bar{2}110]$ кальцита

3. Кварц на флюорите [8]: $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, (0001), $(10\bar{1}2)$ или $(11\bar{2}1)$ кварца параллельны (001) флюорита; более детально ориентировка не установлена

4. Кварц на гематите [9]: $(10\bar{1}0)$ [0001] кварца параллельны (0001) $[11\bar{2}0]$ гематита; кроме того, направление $(11\bar{2}0)$ [0001] параллельно (0001) $[10\bar{1}0]$; $(10\bar{1}0)$ $[(10\bar{1}0) \wedge (11\bar{2}1)]$ параллельно $(000\bar{1})$ $[\bar{1}0\bar{1}0]$; $(10\bar{1}1)$ $[(10\bar{1}1) \wedge (11\bar{2}0)]$ параллельно (0001) $[10\bar{1}0]$

5. Включения кварца в мусковите [10]: $(10\bar{1}0)$ $[11\bar{2}0]$ кварца параллельны (001) [100] мусковита; направления $(10\bar{1}1)$ $[11\bar{2}0]$ кварца параллельны (001) [100] мусковита; $(10\bar{1}2)$ параллельна (001); (0001) $[11\bar{2}0]$ (?) параллельны (001) [100]; $(10\bar{1}1)$ $[\bar{1}213]$ параллельны (001) [100]; $(10\bar{1}1)$ $[11\bar{2}0]$ параллельны (100) [110]

6. Биотит на кварце [15] (или его замещает): (001) [100] биотита параллельны (0001) $[11\bar{2}0]$ кварца

7. Кварц и сфалерит: ориентировка не установлена [11]

8. Кварц и корднерит [12]: оси *c* двух минералов наклонены под углом 55—58°

9. Кварц с параллельными вростками $AlPO_4$ (сингенетический) [13]

10. Кварц и полевой шпат (см. текст)

11. Касситерит на кварце [17]: направление (111) $[1\bar{1}2]$ касситерита параллельно $(10\bar{1}0)$ [0001] кварца

беспорядочная ориентировка возникает вследствие того, что энергия, расходующаяся при возникновении центра кристаллизации в процессе нарастания нового кристалла на уже существующем, обусловливается совпадением направлений структуры двух фаз на поверхности их раздела. Ориентировка более поздних образований определяется упорядоченным расположением структурных элементарных ячеек в адсорбционном слое на поверхности раздела с ранее кристаллизовавшимся веществом. Во многих известных примерах ориентированных срастаний с кварцем характер ориентировки полностью не установлен.

Почти все ориентированные сростки с кварцем образовались при кристаллизации какого-либо вещества на поверхности кристаллов кварца, или наоборот. Известен один пример (вростки рутила) отложения вещества из твердого раствора в кварце. Можно было бы ожидать выпадения вещества из твердого раствора в высокотемпературном кварце в процессе инверсии его в низкотемпературный кварц, однако в природном материале этого не наблюдалось. Выпадение LiAl силиката (?) было отмечено в низкотемпературном кварце, содержащем большое количество Al и Li, который был нагрет до температуры выше 573° и затем охлажден [19]. Выпадения кварца при распаде твердых растворов в других веществах также не наблюдалось.

Наиболее известными примерами ориентированных сростков с кварцем являются сростки кварца с кальцитом, рутилом и полевым шпатом. Кварц образует ориентированные нарастания на кальците [2], при этом грани форм $\{10\bar{1}1\}$ или $\{01\bar{1}1\}$ в кварце параллельны грани формы $\{01\bar{1}2\}$ в кальците и ребра между гранями ромбоэдра и призм $(10\bar{1}0)$ этих двух минералов параллельны. Ориентированные параллельно кристаллы кварца могут располагаться на грани $(01\bar{1}2)$ кальцита изолированно один от другого, но обычно они соединяются боковыми гранями, образуя непрерывный слой с довольно ровной поверхностью. В другом типе сростков кварца с кальцитом на каждую грань ромбоэдра последнего нарастает по одному монокристаллу кварца, причем кристалл кальцита может быть полностью скрыт. В последнем случае кристаллы кварца находятся во взаимоотношениях, подобных двойниковым, и образуют тройники, но с иррациональными двойниковыми элементами. Такие срастания ранее ошибочно описывались как двойники по рейхенштейнскому закону (по местности в Саксонии). Часто в кварце присутствует в виде микроскопических иголок рутил, что особенно характерно для розового кварца из пегматитов и голубого кварца некоторых изверженных и метаморфических пород (см. разд. «Разновидности кварца»). Взаимная ориентировка кварца и рутила весь-

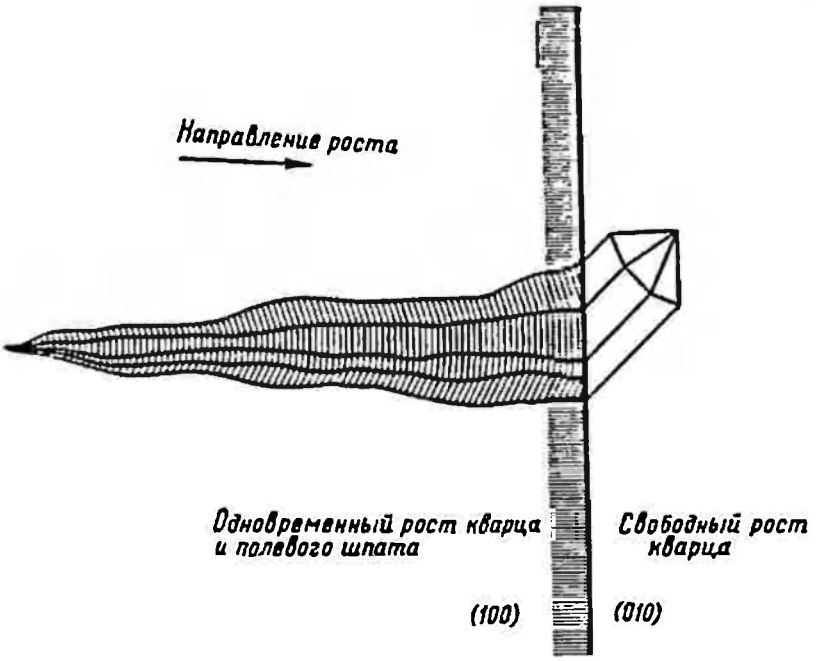
ма разнообразна (см. табл. 13). Ориентированные включения рутила могут вызвать появление астеризма в кварцевых сферах и специально ориентированных полированных сечениях. Рутил выделяется при распаде твердого раствора, образующегося в относительно высокотемпературных условиях, в которых Ti может изоморфно замещать Si в структуре кварца. Связь ориентировки таких сростков со структурой рассматривалась в литературе [3]. Кроме того, рутил очень часто образует беспорядочно ориентированные волосовидные выделения и иголки, хорошо заметные невооруженным глазом, которые образуют механические включения, захваченные кристаллами кварца в процессе их роста (см. разд. «Включения в кварце»). Ориентированное срастание рутила с кварцем, как стало известно, было описано еще в 1827 г. [7].

В так называемом письменном граните из пегматитов присутствуют конусовидные брускоподобные кристаллы кварца, образующие прорастания с микроклином или ортоклазом. Размер вростков сильно варьирует, достигая в толщину примерно 0,5 дюйма и в длину 1 фута и более; встречаются также и микроскопические образования. В поперечном сечении вростки имеют открытые или скелетные полигональные очертания с углами примерно 60°, а в поперечном изломе внешне иногда напоминают иероглифы (фиг. 70). Боковые поверхности вростков имеют неправильную, суживающуюся в одном направлении форму; вростки покрыты поперечными штрихами и не имеют правильных граней, так как ограничивающие их поверхности образовались при взаимодействии с полевым шпатом. Брускоподобные вростки кварца обычно расположены перпендикулярно к граням полевого шпата; иногда они выступают над поверхностью идиоморфных кристаллов полевого шпата в сторону пустот и в этом случае могут иметь крупные размеры и кристаллографически правильные очертания (фиг. 71) [1].

[1] Закономерным сросткам кварца и полевого шпата посвящена обширная отечественная литература. Интерес к ним сильно возрос в связи с различным генетическим подходом многих исследователей, рассматривавших графические пегматиты с позиций совместной магматической кристаллизации кварца и полевого шпата или метасоматического замещения кварцем полевого шпата. А. Е. Ферсман выделил 16 законов срастания кварца и полевого шпата в пегматитах, которые затем в работах некоторых авторов (например, В. Д. Никитина) получали иную трактовку или частично ставились под сомнение. Наиболее обобщенно этот вопрос в отечественной литературе в последнее время рассмотрен И. Г. Бакуменко, дополнившим наблюдения А. Е. Ферсмана и других исследователей выявлением новых законов и систематизацией всех известных типов срастаний. И. Г. Бакуменко привел критерии различий сростков, возникающих в процессе кристаллизации магматического расплава и в результате метасоматоза. Наиболее подробно этот вопрос рассмотрен в его кандидатской диссертации.— *Прим. ред.*



Фиг. 70. Письменный гранит, Фрппорт, штат Мэн, США.
1/2 натуральной величины.



Фиг. 71.

В большинстве случаев вростки вытянуты параллельно направлению ребра между ромбоэдрами *r* и *z*, а не оси *c*. Обычно кварц имеет более или менее дымчатую окраску. Взаимоотношения между кристаллографическими направлениями кварца и полевого шпата изучались рядом исследователей [4]. Отдельные близко расположенные вростки кварца часто угасают в поляризованном свете одновременно. Кварц во многих случаях ориентирован таким образом, что ребро *rz* параллельно оси *c* полевого шпата; оси *c* обоих минералов наклонены одна к другой под углом 42°16′ (расположение по закону Ферсмана), причем ось *c* кварца пересекает грани (010) или (100) полевого шпата или другие грани. В том случае, когда углы между наклоненными осями *c* имеют другое значение, ось кварца *c* может пересекать грани (010), (100) или (110) полевого шпата [14]. В других случаях кварц и полевой шпат, по-видимому, ориентированы беспорядочно.

Сростки кварца и полевого шпата образуются в результате одновременной кристаллизации кварца и полевого шпата. Вывод об эвтектическом характере кристаллизации был получен на основании данных о количественном соотношении кварца и полевого шпата: примерно 26% кварца и 74% полевого шпата. Однако в природе часто наблюдаются довольно широкие колебания в количественных соотношениях этих минералов. В некоторых случаях вростки кварца приурочиваются к отдельным частям кристаллов полевого шпата. Высказывались также предположения об образовании срастаний этого типа в результате замещения полевого шпата более поздним кварцем. Многие разновидности письменных гранитов в большом количестве содержат альбит или олигоклаз, который частично или полностью замещает первичный микроклин; сростки полевого шпата и кварца, напоминающие эвтектическую и графическую структуры, были получены экспериментально в процессе перекристаллизации стекла в гидротермальных условиях [16]. Встречаются также «графические» срастания кварца с турмалином [5], сподуменом [19], кордиеритом [12] и мусковитом. Характер ориентировки кварца и турмалина не изучался.

Ориентированные сростки органических веществ, в том числе антраквинона, аминокислот и α-глицина, с кварцем [16] могут быть получены путем кристаллизации или сублимации названных соединений на полированных поверхностях кристаллов кварца, активированных, т. е. очищенных путем обработки HF. Какого-либо влияния энантиоморфизма на ориентировку нарастающих на кварц кристаллов α-глицина, выражающегося в кристаллизации энантиоморфно-структурных аналогов, не установлено.

Ссылки на литературу

1. По фон Фультее: von Vultée, Jb. Min., Abh. 87, 389, 1955. Обзор явлений ориентированного срастания природных и искусственных кристаллов дан также в работах Selfert, Structure and Properties of Solid Surfaces, ed. by Gomer, Smith, Chicago, 1953, Ch. 9, 318; Fortschr. Min., 19, 103, 1935; 20, 324, 1936; 22, 185, 1937; Mügge, Jb. Min., Beil. Bd., 16, 335, 1903; Wallerant, Bull. soc. min., 25, 180, 1902.
2. Breithaupt, Jb. Min., 576, 1861; Eck, Zs. deutsch. geol. Ges., 18, 428, 1866; Frenzel, vom Rath, Ann. Phys., 155, 17, 1875; Melxner. Jb. Min., 1, 56, 1937.
3. von Vultée, Zs. Kr., 107, 1, 1956.
4. Fersman, Zs. Kr., 69, 77, 1929; Woltschach, Zs. Kr., 7, 82, 1851, abstr.; Bobkova, Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryck, Brno, № 204, 1935 (Jb. Min., 1, 173, 1937); Косой Л. А., Докл. АН СССР, 19, 273, 1938; Drescher-Kaden, Chem. der Erde, 14, 157, 1942; Wahlstrom, Am. Min., 24, 681, 1939; см. также von Vultée, 1955.
5. Newhouse, Holden, Am. Min., 10, 42, 1925; Wahlstrom, 1939; Drescher-Kaden, 1942; Hogbom, Bull. Geol. Inst. Upsala, 3, 436, 1897; Tilley, Trans. Roy. Soc. South Australia, 43, 156, 1919.
6. Selfert K. F., Zs. Kr., 114, 287, 361, 1960; Selfert H. Int. Congr. Reactivity of Solids, Madrid, 3, 93, 1959; Naturwiss., 46, 261, 1959; Willems, Naturwiss., 41, 302, 1954.
7. Marx, Kastner's Archiv Naturlehre, 12, 220, 1827.
8. Kalb, Cbl. Min. 201, 1916; Mügge, 1903.
9. Gliszczynski, Stolcovici, Zbl. Min., 82, 1938A.
10. Kalb, 1916; Kurbatov. Zbl. Min., 1, 50, 1943 (abstr.); Frank-Kamentski, Chem. Abs. 49, 7456, 1955.
11. Kreutzwald, Jb. Min., Beil. Bd., 70, 234, 1935.
12. Shibata, Japan. J. Geol. Geogr., 13, 205, 1936.
13. Gruner, Am. Min., 31, 196, 1946.
14. См. сводку в Drescher-Kaden, 1942.
15. Kostov, Min. Mag., 31, 333, 1956.
16. Schloemer, Schweiz. min. pet. Mitt., 33, 510, 1953.
17. Ramdohr, Cbl. Min., 200, 1923.
18. Quensel, Geol. För. Förh., 68, 47, 1946.
19. Cohen, Hodge, J. Phys. Chem. Solids, 7, 361, 1958; Cohen, J. Phys. Chem. Solids, 13, 321, 1960.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

СПАЙНОСТЬ И ИЗЛОМ

Спайность. Спайность не часто наблюдается у кварца, и получить спайные его обломки при ударе, например молотком, нелегко. В кварце отмечается семь направлений спайности: $r\{10\bar{1}1\}$, $z\{01\bar{1}1\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $c\{0001\}$, $a\{11\bar{2}0\}$, $s\{11\bar{2}1\}$ и $x\{5\bar{1}\bar{6}1\}$. Лучше других выражены направления спайности по *r*, *z* и *m*. Л из этих трех направлений лучше и легче проявляются спайности по ромбоэдрам, чем по призме. В свою очередь спайность по *r* выявляется четче и легче, чем спайность по *z*. Однако эти

два направления спайности часто описываются как одинаковые. Поверхности спайности обоих направлений *r* и *z* довольно грубые и прерывистые. Во многих описаниях естественной и искусственно полученной спайности по ромбоэдру недостаточно строго определяются направления *r* и *z*. В случае проявления одной спайности по ромбоэдру обычно указывается направление *r*. Экспериментально установлено, что спайности по *r* и *z* могут возникать порознь и совместно, в зависимости от использованной в опыте методики.

Хорошая спайность по ромбоэдру иногда проявляется в ксеноморфном кварце из пегматитов [1]. В неправильных кристаллах кварца из ядер пегматитов в западной части Арканзаса и в южной Калифорнии наблюдались спайные поверхности по ромбоэдру, достигающие 2—9 футов в поперечнике. Эта спайность лучше выражена в каком-либо одном из трех направлений, что придает кварцу пластинчатый или листоватый облик. Иногда такая спайность описывается как отдельность, вероятно в основном в случаях, когда кристалл по этому направлению разделяется на относительно толстые пластинки, дальнейшее расщепление которых происходит лишь с трудом. Это явление, по-видимому, обусловлено механической деформацией, вызывающей разделение кристалла по отдельным достаточно далеко отстоящим друг от друга плоскостям. Отдельность по ромбоэдру в кварце связывается с присутствием хорошо образованных пластинчатых бразильских двойников с плоскостью срастания, параллельной *r* и *z*, однако у аметиста, часто обладающего подобным строением, такая отдельность отсутствует. Естественная спайность по ромбоэдрам *r* и *z*, а также по другим поверхностям наблюдается также и у деформированного жильного кварца [2]. Гальки монокристаллов кварца с хорошей спайностью по ромбоэдру присутствуют в породах формации Лафайет в Южной Каролине [14]. Пьезокварцевые пластинки при сильных перегрузках растрескиваются по ромбоэдрической спайности [1].

Анизотропия излома кварца изучалась на раздробленных его обломках диаметром 100—200 меш посредством измерений на федоровском столике угла между оптической осью и нормалью к плоскости, на который помещался обломок [15]. По данным нескольких тысяч таких замеров было выяснено, что спайность лучше всего проявляется по *r* или *z*, несколько хуже —

[1] Для кристаллов пьезокварца Памира описан своеобразный излом — «крышки часов», образуемый взаимно пересекающимися круговыми выступами, расположенными концентрически относительно точки удара (Вадило П. С., Природа, № 3, 53, 1950); на поверхностях срастания двойников эти выступы несколько меняют направление.— *Прим. ред.*

по *m* и лишь намечается по *c*, *s* и *x*. При деформации кварцевых зерен из песков при температуре 270—320° и под давлением 26 000—32 000 *фунт/кв. дюйм* в слабо щелочных растворах в них возникала спайность по направлениям *r*, *z* и *m* [16].

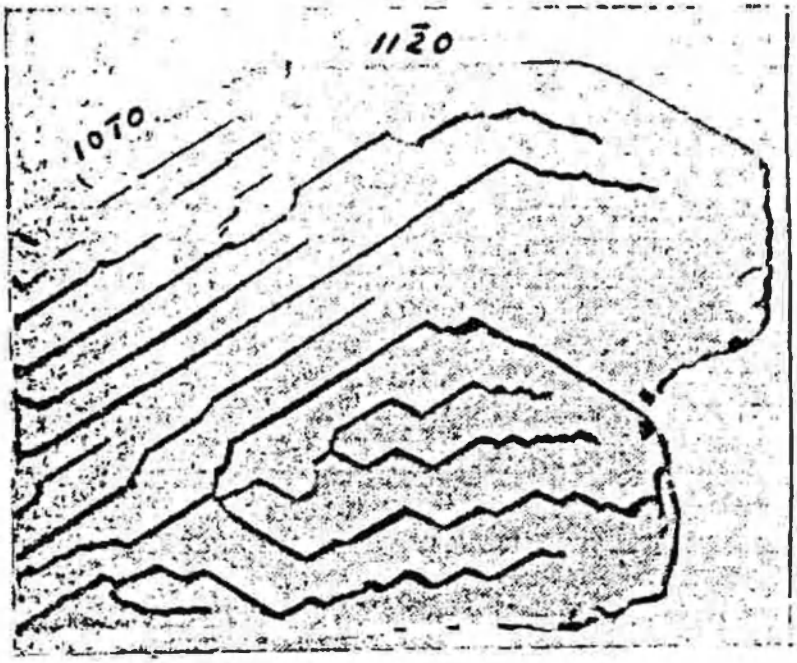
На поверхности базальных пластинок кварца при обработке их на грубом шлифовальном круге возникают выбоинки, соединенные направлениями спайностей по *r* и *z*. Если теперь через эту пластинку посмотреть на точечный источник света, будет видна гексагональная фигура с ребрами, параллельными следу граней призмы [3]. Равномерное проявленне всех сторон этого шестиугольника свидетельствует о равной степени совершенства спайностей по *r* и *z*. Такая световая фигура позволяет обнаружить тонкие детали симметрии, определяемой осью третьего порядка, которые отражают тип энантиоморфизма кварца главным образом по характеру проявлений второстепенной спайности, обычно по $x\{51\bar{6}1\}$. Отражение луча света от поверхности грубо отшлифованной сферы кварца также характеризует равномерное проявление спайностей по *r* и *z* [11].

Спайность по ромбоэдру и призме лучше всего выявляется при термическом ударе [4], особенно в тонких срезах, а также в результате приложения локального высокого давления или при ударе по естественным граням и искусственным срезам. Гаюи, наблюдая проявление спайности в кварце в результате резкого охлаждения водой нагретых его обломков или при их столкновении, принял в качестве *интегральной молекулы* этого минерала ромбоэдр $\{10\bar{1}1\}$. Спайности по *r* и *z* выявляются при надавливании затупленной металлической иглой на тонкие срезы (шлифы), параллельные $\{1\bar{1}20\}$. По отношению к плоскости $(11\bar{2}0)$ или сечению *Y* пары параллельных граней $r(10\bar{1}1)\,(01\bar{1}1)$ и $z(10\bar{1}\bar{1})\,(\bar{1}011)$ располагаются перпендикулярно, а другие параллельные пары граней этих форм наклонены по отношению к плоскости $\{1\bar{1}20\}$. В случае если характер энантиоморфизма кварца и полярность оси *X*, перпендикулярной разрезу, известны, то все эти параллельные пары граней или поверхностей спайности можно порознь идентифицировать.

Спайность по $m\{10\bar{1}0\}$ иногда наблюдается на естественной поверхности излома [5], причем спайность по ромбоэдру может отсутствовать. Поверхности спайности по $\{10\bar{1}0\}$ имеют волнистый характер и переходят в раковистый излом. Спайность по $\{10\bar{1}0\}$ легко можно получить при термическом ударе, например при медленном погружении тонкого среза по (0001), нагретого до 300—400°, ребром в холодную воду (фиг. 72). Если изменять направление погружения такого шлифа в воду, можно добиться

получения хорошо выраженной спайности по призме. Подобная методика используется для выявления оптической ориентировки ксеноморфного кварца.

Спайность по {0001} получить трудно [6]. Она может проявиться совместно со спайностью по $\{10\bar{1}0\}$ и хорошо развитыми спайностями по *r* и *z* в результате приложения давления к разрезам по $(11\bar{2}0)$. Как спайность по {0001}, так и спайность по



Фиг. 72. Сечение кварца по (0001) с трещинами спайности по $(10\bar{1}0)$, возникшими при термическом ударе.

$\{10\bar{1}0\}$ могут частично или полностью соответствовать копланарным поверхностям, образованным спайностями по *r* и *z*. Совершенную спайность по {0001}, однако, можно получить, поместив кварц в электрическое поле при высоких температурах [13]. Описывались также плохо выраженные спайности по $s\{11\bar{2}1\}$, $m\{11\bar{2}0\}$ и $x\{51\bar{6}1\}$ [7]. Эти и другие направления спайности кварца лучше всего выявляются специальными приемами: путем сильного нажатия тупой стальной иглой или определенным образом ориентированного долота на тонкие срезы, перпендикулярные выявляемой спайности, а также ударами долота по пазам или желобкам, пропиленным в поверхностях распила ориентированного блока или кристалла. В крупных кристаллах или выпиленных блоках кварца, претерпевших инверсию (высоко-низкотемпературный кварц) около 573°, обычно

обнаруживаются лишь трещины спайности по ромбоэдру или неправильный излом. При растрескивании кварца под высоким всесторонним давлением также проявляются спайности (см. разд. «Пластическая деформация»). Так называемый колпачный кварц (cap-quartz) разделяется на слои по пирамиде *rz*, что объясняется отложением небольшого количества инородного материала через более или менее правильные интервалы на гранях в процессе роста кристалла [12]. Способность к механическому расслаиванию вследствие подобного распределения включений нельзя рассматривать как истинную спайность.

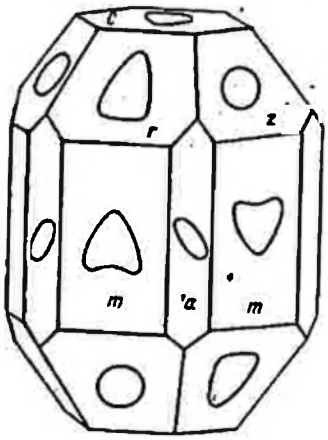
Спайность в кварце не зависит от ориентировки разрываемых связей Si-O, так как структура кристаллической решетки кварца определяется трехмерными связями тетраэдров (SiO_4). Вычисление количества разрываемых связей на единицу площади [18] свидетельствует, что наименьшее число связей наблюдается поперек плоскостей *r* и *z*, а наибольшее — вкрест плоскостям *m*, *c* и *a*. Связность решетки вкрест плоскостям *r* и *z* одинакова, и большее совершенство спайности по *r* в сравнении со спайностью по *z*, вероятно, обусловлено большей «гладкостью» плоскости *r*, как это можно видеть на атомной модели структуры кристаллической решетки кварца. При любых опытах с применением ориентированного давления относительно легкая разрываемость связей, наблюдаемая в различных плоскостях структуры кварца, определяется преимущественно кристаллографическими направлениями, в которых разрешаются приложенные усилия.

Излом. Монокристаллы кварца имеют раковистый и субраковистый излом; при этом проявляется тенденция к образованию более широких и более ровных поверхностей в сечениях, ориентированных под большими углами к оси *c*. Небольшие кристаллы других минералов, полностью включенные в кварц, иногда бывают окружены небольшими углублениями раковистого излома размером порядка 1 *мм*. Изменения объема, связанные с колебаниями температуры или с постгенетическим замещением кварца, приводят к возникновению трещиноватости. В тонких пластинках кварца, подверженных резким термическим ударам или претерпевших нагревание выше температуры инверсии, а затем охлажденных, возникают трещины, напоминающие по форме синусоиды или расположенные весьма сложно в виде тесно сопряженных систем, в целом похожие на отпечатки пальцев [9]. Такого типа трещины могут располагаться в участке проявления вторичного двойникования по дофинейскому закону (см. соответствующий раздел) или непосредственно оторачиваться индивидами двойника.

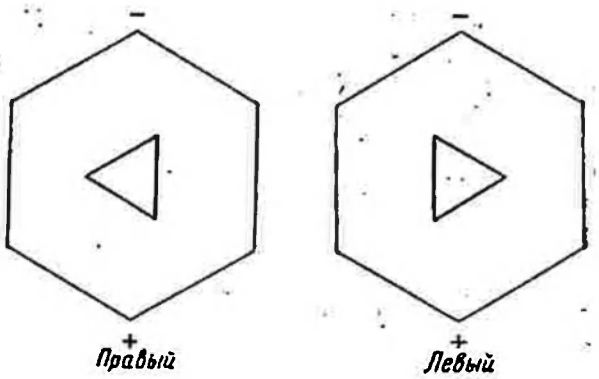
Излом массивных тонкозернистых разновидностей кварца — плоскораковистый до шероховатого или занозистого. Волокнистые разновидности кварца имеют шероховатый, зазубренный или занозистый излом.

Фигуры удара и давления

Рисунок, или фигура, мелкой трещиноватости, образующийся при падении с высоты, а также при надавливании стального шарика на естественные грани или искусственные срезы кристаллов кварца, характеризуется развитием трещинок спайности по ромбоэдру $z\{01\bar{1}1\}$ [10]. Различия между фигурами удара



Фиг. 73. Идеализированная схема кристалла кварца, показывающая форму фигур удара, возникающих на различных плоскостях.



Фиг. 74. Фигуры удара на (0001) в правом и левом кварце.

и давления заключаются лишь в том, что в последнем случае система трещинок носит несколько более правильный характер и сопровождается проявлением вторичного двойникования по дофинейскому закону. Спайность по $r\{10\bar{1}1\}$, а также в других направлениях обычно не проявляется, и лишь в приповерхностных частях срезов по (0001) может развиваться трещиноватость спайности по $r\{10\bar{1}1\}$.

Фигуры давления и удара различаются по своему характеру на поверхностях разной кристаллографической ориентировки (фиг. 73 и 74). Форма фигур во всех случаях грубо характеризуется поверхностью пересечения подвергаемой испытанию плоскости с гранями идеализированного ромбоэдра $z\{01\bar{1}1\}$.

На плоскости {0001} фигура удара состоит из двух частей: внутренней округлой области развития концентрических трещин и внешнего более или менее округленного гексагонального участка скола. По мере приполировки поверхности, на которой получена фигура удара, последняя приобретает треугольную форму, обусловленную трехгранной пирамидой, ограниченной z, с округленными ребрами и слегка вогнутыми сторонами. Эта пирамида обращена в глубь кристалла от поверхности, подвергнутой удару, и усеченная ее вершина располагается прямо под точкой удара. Сходные фигуры удара наблюдаются и у стекла, однако внутренняя область у них имеет коническую, а не пирамидальную форму, а внешняя кольцевая составляющая располагается в приповерхностной части стекла вокруг вершины конуса и соответствует центральной округлой области фигуры удара кварца. Гексагональная форма фигуры удара на испытуемой поверхности обусловлена присутствием мелких наклоненных внутрь фигуры трещин спайности по r и z. На плоскости $\{01\bar{1}1\}$ фигура удара у кварца имеет в основном округлую форму и идентична фигуре удара у стекла, тогда как на плоскости $\{10\bar{1}1\}$ фигура удара имеет четче выраженную форму многоугольника.

Форма фигур удара и давления не зависит от расстояния, с которого бросается шарик, или от величины приложенного давления. Однако размеры фигуры давления зависят как от величины давления, так и от продолжительности его приложения. Фигуры удара можно легко получить, если бросать стальные шарики весом от 10 до 30 $г$ с высоты нескольких метров на толстый хорошо закрепленный образец кварца.

Ссылки на литературу

1. Walker, Univ. Toronto Stud., Geol. Ser., № 38, 31, 1935; Rogers, Proc. Geol. Soc. Am., 347, 1934; Jahns, Am. Min., 38, 563, 1953; Murdoch. Webb, Am. Min., 23, 349, 1938; Scheerer, Ann. Phys., 65, 295, 1845.
2. Anderson, Bull. Geol. Soc. Am., 56, 409, 1945; Григорьев Д. П., Зап. Всес. мин. об-ва, СССР, 86, 539, 1958.
3. Ривлин, Природа, 146, 806, 1940.
4. Kenngott, Uebers. Min. Forsch., 170, 1844—1849; Booth, J. Inst. Elect. Eng. 88, Fig. 34, 1941; Цинзерлинг, Е. В., Докл. АН СССР, 33. 421, 1941; Savart, Ann. chim. phys., 40, 5, 113, 1829; Scheerer, 1845.
5. Mallard, Bull. soc. min., 13, 61, 1890; Drugman, Min. Mag., 25, 259, 1939; Fairbairn, Am. Min., 24, 351, 1939.
6. Цинзерлинг Е. В., 1941.
7. Ichikawa, Am. J. Sci., 39, 472, 1915.
8. Fairbairn, 1939.
9. Mügge, Jb. Min., Festband., 181, 1907; Nacken, Jb. Min., 1, 71, 1916; Frondel, Am. Min., 30, 447, 1945.

10. Schubnikov, Zinserling, Zs. Kr., 83, 243, 1932; Цинзерлинг Е. В., Шубников А. В., Труды Ломоносовского ин-та, № 3, 5, 67, 1933.
11. Denning, Conrad, Am. Min., 44, 423, 1959.
12. Liesegang, Naturwiss., 3, 500, 1915.
13. Цинзерлинг Е. В., Журн. техн. физ., СССР, 12, 552, 1942.
14. Stephen Taber, частное сообщение, 1957.
15. Bloss, Am. J. Sci., 255, 214, 1957.
16. Borg, Maxwell, Am. J. Sci., 254, 71, 1956.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

Пластическая деформация [1]

Экспериментальное изучение механической деформации кварца показало, что это вещество остается хрупким и упругим до момента образования трещин; при этом не наблюдается признаков пластического течения (трансляционного или двойникового скольжения) вплоть до максимального давления 138 000 *атм* [1]. С увеличением всестороннего давления прочность кварца возрастает. При всестороннем давлении 25 000 *атм* в условиях комнатной температуры сопротивление кварца на разрыв составляет 150 000 *кг/см*^{2}, тогда как при атмосферном давлении оно равно 24 000 *кг/см*^{2}. При погружении кварца в водный раствор его прочность существенно снижается. При 400° С и всестороннем давлении в несколько сотен атмосфер разрывы в кварце появляются в результате приложения дифференциального давления 4000 *кг/см*^{2} (опять-таки без признаков пластического течения).

Обломки кварца, образующиеся при разрывах в условиях высокого давления, имеют игловидную форму с довольно гладкими боковыми поверхностями [2]. Эти поверхности обычно параллельны или почти параллельны оси *c*, граням ромбоэдров *r* или *z*, плоскости {0001} или представляют собой иррациональные плоскости, определяющиеся кристаллографической ориентировкой осей игловидных обломков. Ориентировка осей игловидных обломков, в общем грубо параллельная направлению приложенного ориентированного давления, вместе с тем не зависит от кристаллографической ориентировки испытуемого цилиндрического образца кварца и может совпадать с осью или с любым из ребер *rz*, *rm*, *zm*, *rr*, *zz*.

Петроструктурное изучение кварца в метаморфических породах свидетельствует, что кварц чрезвычайно восприимчив к переориентировке в процессе деформации. Зерна кварца в деформи-

[1] О пластической деформации кварца см. Цинзерлинг Е. В., в кн. «Проблемы тектонофизики», М., 59, 1960; Делицин И. С., ДАН СССР, 146, № 4, 901, 1962; Изв. АН СССР, сер. геол., № 10, 114, 1964; ДАН СССР, 122, № 4, 691, 1958.— *Прим. ред.*

рованных породах обнаруживают предпочтительную ориентировку, в связи с чем предпринимаются попытки интерпретировать типы ориентировки, выявляющиеся на петроструктурных диаграммах, с постулированием пластического течения посредством трансляционного скольжения в различных плоскостях и направлениях. Предполагались следующие направления трансляционного скольжения в кварце [3]: плоскость {0001} с направлением трансляции параллельно ребру *rm*; плоскость $\{10\bar{1}1\}$ или $\{01\bar{1}1\}$, ребро *rz*; плоскость $\{11\bar{2}2\}$, ребро *rz*; плоскость в зоне призмы с направлением трансляции параллельно ребру *rm* или параллельно оси *c*; плоскости, близкие к $\{01\bar{1}3\}$ и $\{01\bar{1}2\}$, с направлением скольжения, параллельным следу оси *c*; плоскости $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}4\}$, $\{31\bar{2}\bar{2}\}$ и $\{\bar{1}2\bar{1}6\}$. Кроме того, считали, что трансляционное скольжение может происходить в направлении, параллельном ребру *rm* в плоскости или плоскостях, включающих это направление в качестве оси зоны, но не обязательно имеющей рациональный характер. При скольжении в направлении *rm* происходит наименьшее нарушение связей между тетраэдрами (SiO_4), из которых состоит кристаллическая решетка кварца. Высказывалось предположение, что пластинчатые бразильские двойники в аметисте имеют вторичное происхождение и возникают в результате механической деформации [5], однако они, несомненно, образуются в процессе роста кристаллов. Со штрихами скольжения, возникающими при трансляции, иногда явно путают штриховатость на границах прилегающих друг к другу кристаллов кварца, образующуюся при тесном взаимодействии их в процессе роста кристаллов [5].

В литературе часто рассматривались так называемые пластинки Бёма [6], или деформационные пластинки, которые нередко проявляются в зернах кварца в деформированных породах. Эти микроскопические пластинчатые образования не следует путать с располагающимися вдоль плоскостей жидкими включениями или тесно сближенными параллельными трещинками. Часто пластинки слабо изгибаются. Они могут занимать часть или все зерно, причем часто представлены двумя или более сериями, ориентированными под разными углами. Отдельная пластинка обычно имеет несколько линзовидную форму и может выклиниваться, не достигая границы зерна. Лучше всего пластинки Бёма различимы при ориентировке их плоскости параллельно оси микроскопа. Для пластинок нередко отмечается несколько большее или меньшее светопреломление по сравнению с окружающим их кварцем, что свидетельствует об угловой их дезориентировке (или отличном химическом составе). Пластинки Бёма, как правило, не параллельны какой-либо определенной

кристаллографической плоскости или зоне кварца, но, очевидно, легче образуются с небольшими углами наклона к {0001}. Пока неясно, представляют ли они собой результат разрывных деформаций кварца или являются плоскостями трансляционного скольжения. Ориентировка их определяется характером деформации. Образование пластинок Бёма также связывалось с воздействием ориентированного давления на породы, в которых уже возникла предпочтительная ориентировка зерен кварца [9]. Напряжения, возникающие в ориентированных зернах кварца, должны разрешаться сколами в направлении [0001], что приводит к образованию полос, изогнутых под большим углом к [0001]; возникновение полос связано с движением параллельно [0001] вдоль иррациональных плоскостей в зоне [0001].

В свете этих представлений большой интерес вызывают любопытные «голубые лучи», обнаруживающиеся в идиоморфных кристаллах кварца (см. разд. «Включения в кварце»). Эти включения представляют собой иглоподобные пустоты, образующие V-образные гроздья, лежащие в плоскости, параллельной граням ромбоэдров *r* или *z*, причем оси пустот ориентированы параллельно ребрам *rz*. Происхождение голубых лучей неизвестно. В несовершенных кристаллах кварца также встречаются грубые пластинчатые структуры роста (см. разд. «Оптические аномалии»). Данные по пластической деформации и проявлениям спайности для таких веществ, моделирующих кварц, как $AlPO_4$, $AlAsO_4$, BPO_4, отсутствуют. Под давлением в кварце без труда можно получить вторичные дофинейские двойники (см. разд. «Двойникование»). Как дофинейские, так и бразильские двойники очень часто проявляются в кварце, однако ни один из этих типов двойникования нельзя установить при оптическом исследовании шлифов. Роль двойников в процессах пластической деформации не изучена.

С механическими натяжениями в кварце связывается неравномерное угасание в пределах мозаики ромбических участков [8]. Такое угасание может быть обусловлено сериями поперечных трещин по плоскостям ромбоэдра.

Ссылки на литературу

1. Griggs, Bell, Bull. Geol. Soc. Am., 49, 1723, 1938; Griggs, Bull. Geol. Soc. Am., 51, 1001, 1940; Bridgman, Phys. Rev., 57, 342, 1940.
2. Griggs, Bell, 1938.
3. Schmidt, Forschr. Min., 11, 334, 1927; Holmquist, Geol. For. Forh., 48, 411, 1926; Sander, Gefügekunde dsr Gesteine, Vienna, 1930; Savul, Bull. inst. polytech. Jassy, 3, 375, 1948; Fischer, Zbl. Min., 1925A, 210.
4. Fairbairn, Bull. Geol. Soc. Am., 52, 1265, 1941; Am. Min., 24, 351, 1939; Brace, Am. J. Sci., 253, 129, 1955.

5. Judd, Min. Mag., 8, 1, 1888; 10, 123, 1892.
6. Boehm, Min. Mitt., 5, 197, 1883.
7. См. Ingerson, Tuttle, Trans. Am. Geophys. Union, 26, 95, 1945; Fairbairn, 1941; Anderson, Bull. Geol. Soc. Am., 56, 409, 1945.
8. Quensel, Geol. För. Förh., 64, 285, 1942; Kerr, Am. Min., 11, 207, 1926.
9. Christie, Raleigh, Am. J. Sci., 257, 385, 1959.

Структурная дезориентировка на поверхности кварца

Рентгеновское изучение поверхностных явлений в кварце [1], проведенное на образцах, подвергнутых воздействию абразивов, и на тонкомолотом сухим способом порошке, показало, что при механической обработке в этом минерале возникает тонкий поверхностный слой напряженного вещества с бо́льшим или меньшим нарушением структурной ориентировки. Толщина такого нарушенного слоя зависит от природы использованного абразива и характера процедуры полировки. В тонких порошках кварца она оценивается приблизительно в 0,03 *мк*, но в образцах, обработанных на грубых абразивных кругах, толщина этого слоя значительно больше [4]. Предполагалось, что поверхностный слой аморфный или в результате адсорбции воды состоит из водного кремнезема. Однако на основании рентгеновских исследований выяснилось, что, по крайней мере частично, он имеет кристаллический характер. Величина нарушения структурной ориентировки в поверхностном слое не обязательно бывает большой; были получены ее значения порядка первых нескольких градусов. Свежеотшлифованным поверхностям или тонкомолотому материалу свойственно явление старения, которое можно трактовать как растрескивание и раскристаллизацию стекловатого участка с образованием дезориентированного поликристаллического мозаичного агрегата. В результате возникновения нарушенного поверхностного слоя интенсивность рентгеновских отражений у порошков кварца с размером частиц менее 2 *мк* значительно уменьшается. Этот эффект может значительно вредить количественным определениям кварца, присутствующего в виде тонкого материала в смесях минералов [2]. После травления интенсивность отражений полированных поверхностей кварца возрастает.

Поверхностная дезориентировка и явления старения отчетливо выявляются у высокочастотных пьезокварцевых пластинок [3]. Частота колебаний таких пластинок зависит от толщины. В восьмимегагерцевой пластинке ВТ изменение толщины примерно на одну элементарную ячейку вызывает изменение частоты порядка 10 герц, что вполне поддается измерениям. У пьезокварцевых пластинок, доведенных до конечной толщины исключительно путем воздействия абразивов, обнаруживается самопроизвольное увеличение частотности со временем, как если бы

эффективная толщина их уменьшалась. Это явление сопровождается снижением активности или относительной величины колебаний, что может продолжаться вплоть до прекращения колебаний пластинки в данном контуре. В пластинках с одинаковой частотой колебаний (одинаковой толщиной) оба только что упомянутых явления проявляются резче в том случае, когда при их изготовлении используется более грубый абразивный материал, о чем свидетельствует возникновение более мощного поврежденного поверхностного слоя. У шести-девятимегагерцевых пластинок частота колебаний увеличивается приблизительно на 0,02% по отношению к номинальной, что соответствует примерно уменьшению эффективной мощности на 0,4 *мк*. Сопоставимые величины толщины поврежденного поверхностного слоя устанавливаются экспериментально при стабилизации свежеотшлифованных пластинок травлением поверхности их на различную глубину. Старение экспонентно прогрессирует со временем и очень интенсивно проявляется в течение периода от первых нескольких часов до 60—100 часов. Оно ускоряется при нагревании до температур в несколько сотен градусов по Цельсию или в присутствии воды. Явление старения не наблюдается в тех случаях, когда пластинки кварца доводятся до конечной толщины не абразивным способом, а травлением.

Ссылки на литературу

1. D'Eustachio, Brody, J. Opt. Soc. Am., 35, 544, 1945; Nagelschmidt, Gordon, Griffin, Nature, 169, 539, 1952; D'Eustachio, Phys. Rev., 70, 522, 1946; 69, 532, 1946; Saklsaka, Japan. J. Phys., 4, 171, 1928; Гоголеридзе Д. П., Журн. экспер. и теор. физ., СССР, 10, 96, 1940.
2. Brindley, Udagawa, J. Am. Ceram. Soc., 42, 643, 1959; Flörke, Schweiz. Min. Pet. Mitt., 41, 311, 1961.
3. Frondel, Am. Min., 30, 421, 1945.
4. Boyer, Bull. soc. min., 77, 1116, 1954; Gibb, Sharpe, J. Appl. Phys., 3, 213, 1953; Alexanian C. R., 242, 2145, 1956; Finch, Lewis, Webb. Proc. Phys. Soc. London, 668, 949, 1953.

ТВЕРДОСТЬ

По относительной шкале Мооса твердость кварца равна 7. Твердость кварца на грани $\{10\bar{1}0\}$ заметно выше, чем на {0001}. На других гранях, помимо {0001}, твердость в направлении, параллельном следу оси *c*, выше, чем в перпендикулярном к нему направлении [1].

Твердость — свойство, определяющееся главным образом механической прочностью, упругостью, пластичностью и спайностью. Это свойство может использоваться для эмпирического

сопоставления различных веществ в рамках определенного метода испытаний. Относительные значения твердости в связи с этим обычно бывают различными в зависимости от той или иной примененной методики. Твердость — векторнальное свойство, в связи с чем любая достаточно чувствительная методика позволяет обнаружить ее колебания в монокристалле в разных направлениях.

Абразивная твердость (твердость царапания) кварца в различных направлениях определялась многими методами. При определении ее на ориентированных пластинках с использованием карборундового круга выявляется следующая последовательность значений твердости в разных направлениях: $\{10\bar{1}1\} > \{10\bar{1}0\} > \{0001\}$ [2]. Значения абразивной твердости, определяемой пескоструйным аппаратом, изменяются в следующем порядке: $\{101\bar{1}\} > \{10\bar{1}0\} > \{0001\} > \{01\bar{1}1\}$ [3]. По степени измельчаемости вращающегося кварцевого диска, вырезанного перпендикулярно оси a, устанавливается другая последовательность твердости в различных направлениях: $\{10\bar{1}0\} > \{10\bar{1}1\} \geqslant \{0001\} > \{01\bar{1}1\}$ [4]. Такие диски приобретают форму с осью симметрии второго порядка. У дисков, вырезанных перпендикулярно оси c, при истирающем воздействии анизотропия проявлялась хуже, и ее характер установить не удалось. По методике, основанной на степени истираемости под воздействием вращающегося алмазного резца, было найдено, что твердость по $\{10\bar{1}0\}$ больше, чем по $\{0001\}$ [5]. Японские гранильщики также установили, что призматические грани кварца наиболее устойчивы по отношению к резанию и истиранию, тогда как в направлении оси c кварц относительно мягок [6]. С другой стороны, при изготовлении шаров из естественного и искусственного кварца с использованием вращения кристаллов в абразивной среде (и потерей приблизительно 36% веса заготовки) устанавливается следующий порядок податливости граней истиранию (по нормалям к ним): $\{0001\} < \{10\bar{1}0\} < \{01\bar{1}1\} < \{10\bar{1}1\}$ [7]. Было установлено, что абразивная твердость различных веществ меняется в зависимости от размеров зерен абразива [8]; например, относительная абразивная твердость кварца по $\{0001\}$ и топаза параллельно оси c с изменением размеров зерен становится обратной. Скорость абразии кварца на некоторой данной поверхности меняется в зависимости от природы жидкости, в которой суспендирован абразив, и в общем имеет меньшую величину при использовании неполярных жидкостей [11]. По сопротивляемости царапанью кварц менее тверд, чем топаз, но он более устойчив, чем последний, в отношении сопротивления абразивному действию пескоструйного аппарата [12].

Измерения твердости вдавливания кварца идентационным методом (идентором Кнооп а) показали, что на плоскости {10$\bar{1}$0} он тверже, чем на {10$\bar{1}$1} и {01$\bar{1}$1}, и что твердость вдавливания его так же, как и твердость, определяемая царапаньем, в этих плоскостях меняется в разных направлениях (идентор представляет собой плоско-пирамидальный алмазный резец с отношением длины к ширине около 7 : 1) [9]. По плоскости {10$\bar{1}$0} твердость вдавливания в направлении, параллельном оси *c*, больше, чем в направлении, перпендикулярном ей. Твердость по Виккерсу (также метод вдавливания) на полированной поверхности {10$\bar{1}$0} выше, чем на {0001} [10].

Наблюдающиеся изменения относительной твердости на различных плоскостях кварца напоминают изменения его спайности. Хотя направления спайности кварца вполне определенны, однако степень их совершенства, так же как и твердость, в различных направлениях различна. Различная твердость кварца на разных его плоскостях, вероятно, связана с изменчивой способностью его потенциальной спайности проявляться в процессе удаления материала. Очевидно, твердость кварца не зависит от пластической деформации.

Наблюдения над влиянием облучения и вторичным двойникованием кварца свидетельствуют, что разные образцы обладают заметно различающейся твердостью. С уменьшением содержания изоморфных элементов-примесей в кварце твердость этого минерала уменьшается.

Ссылки на литературу

1. Berndt, Verhl. Deutsch. phys. Ges., 21, 110, 1919.
2. Ingerson, Ramisch, Am. Min., 27, 595, 1942; см. также Кузнецов В. Д., Докл. АН СССР, 89, 271, 1953.
3. Milligan, J. Am. Ceram. Soc., 19, 187, 1936.
4. Denning, Conrad, Am. Min., 44, 423, 1959.
5. Pfaff, Sitber. bayer. Ak. Wiss. München, Math.-phys. Kl., 55, 372, 1883; 255, 1884.
6. Ichikawa, Am. J. Sci., 39, 455, 1915.
7. C. S. Hurlbut, Jr., частное сообщение, 1961.
8. Holmquist, Geol. För. Förh., 44, 485, 1922.
9. Winchell, Am. Min., 30, 583, 1945.
10. Taylor, Min. Mag., 28, 718, 1949.
11. von Engelhardt, Nachr. Al. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl., № 2, 1912
12. Eppler, Zbl. Min., 73, 1941A.

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС

Наиболее вероятное значение удельного веса произвольно выбранного бесцветного природного кристалла кварца в вакууме при 0° С по отношению к воде при 4° С составляет 2,65074 ±

±0,0001. Абсолютный удельный вес примерно на 0,00007 меньше. Удельный вес бесцветного кварца идеального состава SiO_2, свободного от изоморфных примесей, не известен (в пределах точности методик). В интервале температур от 0 до 50° удельный вес кварца уменьшается на величину 0,0001 по мере увеличения температуры примерно на 1° С [1].

Наиболее вероятная величина удельного веса на воздухе при 760 *мм* ртутного столба и при 0° по отношению к воде при 4° составляет 2,6528, а при комнатной температуре (18—20°) и тех же прочих условиях — 2,6510. Удельный вес на воздухе при 20° по отношению к воде при той же температуре составляет 2,6556. В табл. 14 сведены данные об удельном весе кварца при различных условиях [2].

Таблица 14

КОЛЕБАНИЯ УДЕЛЬНОГО ВЕСА КВАРЦА

Температура кварца, °С	Удельный вес в воздухе относительно H_2O при разной температуре [1]				
	4°	10°	15°	20°	25°
0	2,6528	2,6535	2,6551	2,6575	2,6606
5	2,6523	2,6530	2,6546	2,6570	2,6601
10	2,6518	2,6526	2,6542	2,6565	2,6596
15	2,6514	2,6521	2,6537	2,6561	2,6592
20	2,6509	2,6516	2,6532	2,6556	2,6587
25	2,6504	2,6511	2,6527	2,6551	2,6582
30	2,6499	2,6507	2,6522	2,6546	2,6577
35	2,6495	2,6502	2,6518	2,6542	2,6572

[1] Соответствующий удельный вес в вакууме меньше приблизительно на 0,00200.

Высокоточные измерения удельного веса бесцветных кристаллов кварца главным образом из жильных месторождений, наиболее вероятные значения которых были приведены выше, показали изменения удельного веса для кварца данного типа на величину порядка 0,0001—0,0005. Не известно, имеются ли среди этих измерений определения, относящиеся к кварцу идеального состава SiO_2. Изменение удельного веса кварца сопровождается изменением других его свойств. Для кварца иных типов, например зерен изверженных пород и пегматитов, для которых можно ожидать большие колебания удельного веса, точных измерений не производилось. Известные данные по определениям объема элементарной ячейки бесцветного кварца свидетельствуют о существовании значительных и, очевидно, систематических колебаний этой величины; однако имеющихся данных недостаточно

для выявления определенной количественной зависимости между удельным весом, объемом элементарной ячейки и составом. Относительно низкая точность, с которой определены атомный вес Si и число Авогадро, препятствует применению рентгеновских методов для установления абсолютного удельного веса кварца, так как достижимая точность в этом случае будет меньше наблюдающихся вариаций. Удельный вес, вероятно, несколько уменьшается по мере увеличения изоморфной примеси Al и содержания интерстициального Li, поскольку происходящее при этом увеличение объема элементарной ячейки преобладает над ростом молекулярного ее веса. Реальное изменение удельного веса кварца легко продемонстрировать путем погружения зерен кварца в тяжелую жидкость с небольшим градиентом удельного веса; зерна при этом будут погружаться на различную глубину. Аналогичное дифференцированное погружение зерен кварца будет наблюдаться и при помещении их в тяжелые жидкости с последующим постепенным и равномерным их нагревом. Ошибки при точном непосредственном определении удельного веса кварца могут быть обусловлены присутствием в нем жидких и газовых включений, а также твердых инородных частиц.

Точные измерения удельного веса аметиста не производились. Удельный вес аметиста может быть несколько больше, чем в среднем у бесцветного кварца, вследствие присутствия в первом природных пигментирующих частиц окислов железа. Однако для всех практических целей в условиях комнатной температуры лучше принять его равным 2,651. Удельный вес розового кварца, содержащего рутил в качестве продукта распада твердого раствора, оказался в одном случае относительно низким (см. табл. 19). Удельные веса дымчатого и бесцветного кварца в среднем практически одинаковы, но, вероятно, у первого он несколько выше [4].

Удельный вес халцедоновых разновидностей кварца меньше, чем у кристаллов, и изменяется (обычно в пределах 2,59—2,63) в зависимости от пористости, содержания загрязняющих примесей и адсорбированной воды. Удельный вес яшм и других пигментированных микрокристаллических разновидностей кварца колеблется в широких пределах; иногда он превышает 2,65, что обусловлено присутствием примесей. У тонкопорошковатого кварца удельный вес [5] уменьшается в связи с возникновением аморфного материала.

Удельный вес кварца впервые был определен в 1672 г. Робертом Бойлем [6], который писал: «...используя гидростатический метод и определяя его (кварца.— *Ред.*) вес на чувствительных весах в воздухе и в воде, я нашел его равным весу двух и еще почти двух третей объемов воды. Это, между прочим, говорит нам о том, насколько беспочвенно многие авторитеты, как в древности, так и теперь, принимали хрусталь за лед, приобретший чрезвычайную

твердость в результате длительного действия сильного мороза. Напомню, что лед легче воды (и, следовательно, всплывает в ней) и (добавлю еще одно возражение против вульгарной ошибки) хрусталь в изобилии встречается на Мадагаскаре и в других странах тропического пояса». Первое точное определение удельного веса кварца произведено Беденом (1828) [7], который нашел его равным 2,6540 при неустановленной температуре и относительно воды с той же температурой (это соответствует удельному весу кварца при температуре около 18°). Фаренгейт (1726) [8] получил удельный вес кварца 2,669.

Ссылки на литературу

1. Коэффициенты термического расширения и уравнения для определения плотности в различных средах и при разных температурах приведены в работах Сосмена и Алерса: Sosman, Properties of Silica, New York, 288, 1927; Ahlers, Zs. Kr., 59, 293, 1924.
2. Ahlers, 1924.
3. См. сводки Сосмена и Алерса, цитированные выше: Sosman, 1927, Ahlers, 1924; Smakula, Sils, Phys. Rev., 99, 1744, 1955.
4. Frondel, Hurlbut, J. Chem. Phys., 23. 1215, 1955
5. См. Culbertson, Weber, J. Am. Chem. Soc., 60, 2695, 1938; Tammann, Moritz, Zs. anorg. Chem., 218, 267, 1934; Sosman, 1927; Clelland, Ritchie, J. Appl. Chem., 2, 31, 1952.
6. Boyle. Essay about the Origine and Virtues of Gems, London, 81, 1672.
7. Beudant, Ann. Phys., 14, 474, 1823.
8. Fahrenheit, Phil. Trans., 33, 114, 1726.

ПРОЧИЕ СВОЙСТВА

Теплопроводность [1] кварца при комнатной температуре в направлении, параллельном [0001], составляет около 0,029, а перпендикулярно этому направлению — около 0,016 *гкал/см²/сек*. С увеличением температуры теплопроводность уменьшается.

Прочность на раздавливание [2] мелких обломков кварца при комнатной температуре равна примерно 24 000 *кг/см²* в направлении, параллельном [0001], и приблизительно на 10% меньше в перпендикулярном направлении.

Диэлектрическая постоянная [3] при комнатной температуре в электрическом поле, параллельном [0001], составляет около 4,6, а в перпендикулярном направлении — приблизительно 4,5. С увеличением температур этот показатель уменьшается. Величина диэлектрической постоянной слегка изменяется в различных образцах.

Удельное электрическое сопротивление [4] при 20° составляет $20 \cdot 10^{15}$ *ом/см²/см* в направлении, перпендикулярном [0001], и около $0{,}1 \cdot 10^{15}$ параллельно этому направлению. Эта константа по мере возрастания температуры очень быстро уменьшается и при 1000° достигает примерно $100 \cdot 10^3$ ($\perp$) и $50 \cdot 10^3$ ($\parallel$). Аномально высокая электропроводность в направлении, параллельном [0001], очевидно ионная по своему характеру, меняется от об-

разца к образцу. Электропроводность в направлении, перпендикулярном [0001], имеет существенно электронную природу.

Средние коэффициенты *линейного термического расширения* [5] при 0° составляют у кварца $7{,}10 \cdot 10^6\ \Delta m$ параллельно [0001] и $13{,}24 \cdot 10^6\ \Delta m$ перпендикулярно этому направлению. Коэффициенты термического расширения возрастают по мере увеличения температуры до 573°; в этой точке происходит скачкообразное их увеличение, сменяющееся затем постепенным уменьшением в области устойчивости высокотемпературного кварца.

Ссылки на литературу

1. Knapp, J. Am. Ceram. Soc., 26, 48, 1943; Birch, Clark, Am. J. Sci., 238, 529, 613, 1940.
2. Bridgman, Proc. Am. Ac. Arts Sci., 76, 55, 1948; 77, 187, 1949.
3. Rao, Proc. Indian Ac. Sci., 25A, 408, 1947.
4. Verhoogen, Am. Min., 37, 637, 1952; Wenden, Am. Min., 42, 859, 1957.
5. Rosenholtz, Smith, Am. Min., 26, 103, 1941; Jay, Proc. Roy. Soc. London, 142, 237, 1933.

ИНВЕРСИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ — НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КВАРЦ

Инверсия кварца впервые была установлена в 1889 г. Ле Шателье [1]. Ле Шателье наблюдал скачкообразное расширение при нагревании образца глины с примесью кварца; затем при изучении расширения брусков, вырезанных из монокристаллов кварца, и в результате наблюдений за изменениями во вращении плоскости поляризации кварцевых пластинок он установил инверсию в этом минерале при температуре около 570°. Для низкотемпературной модификации было первоначально предложено название α-кварц, а для высокотемпературной — β-кварц [2], однако впоследствии, в работах других исследователей, эти термины использовались в противоположном порядке, что привело к ряду недоразумений. В связи с этим общепринятыми стали термины «низкотемпературный кварц» (или просто кварц) и «высокотемпературный кварц».

Многие исследователи температуру инверсии кварца рассматривали как постоянную для любых природных разновидностей кварца, и часто для нее указывалась величина $573 \pm 1°$ (в условиях повышения температуры). Однако в настоящее время известно, что температура инверсии меняется в зависимости от вариаций состава кварца. В отдельно взятом образце инверсия многократно происходит при одной и той же температуре. Точка инверсии чистого кварца точно не известна, однако, очевидно, при давлении 1 *атм* она близка к 573,5° (в условиях повыше-

ния температуры). Температура инверсии конкретного образца слегка изменяется в зависимости от его физического состояния. Инверсия образца монокристаллического кварца происходит при несколько более высокой температуре при нагревании и при несколько более низкой при охлаждении по сравнению с соответствующими превращениями образца равного размера, представляющего собой агрегат тонкозернистого кварца. В кусочке монокристалла инверсия в условиях понижения температуры происходит при температуре на 1—2% ниже, чем при нагревании, тогда как в порошкообразном препарате соответствующего объема температуры инверсии при тех же условиях отличаются на величину лишь порядка нескольких десятых долей градуса. У образцов сплошных тонкозернистых агрегатов кварца типа новакулита, кремня и халцедона ощутимый тепловой эффект при инверсии проявляется только после их измельчения до такого состояния, когда размер частицы соответствует отдельным кристаллам. Это явление связывается с возникновением дифференциальных натяжений в мозаике беспорядочно расположенных взаимно проникающих зерен, обусловленных изменениями коэффициента термического расширения в зависимости от кристаллографического направления. Механические явления обусловливают понижение температуры перехода кремнезема в кристобалит [4].

Температура инверсии природного кварца колеблется в пределах не менее 38° С. С увеличением содержания Al и щелочей в твердом растворе температура инверсии понижается. При относительно высоком содержании этих элементов превращение происходит замедленно и слабо, и интервал температур увеличивается. Температура превращения более чем у 95% природных образцов не отклоняется от 573° больше чем на 2,5°. Значительно больше интервал температур инверсии у синтетического кварца, выращенного в условиях, допускающих вхождение в твердый раствор Al, щелочей и Ge. В результате спекания смеси окислов состава $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12SiO_2$ при 1300° был получен искусственный кварц, обладавший температурой инверсии 463±15° (в условиях повышения температуры). У искусственного кварца с изоморфной примесью Ge температура инверсии повышалась и в одном случае достигала приблизительно 640°, причем переход по мере увеличения содержания Ge происходит более замедленно. Увеличение содержания Al и Ge в кварце сопровождается увеличением объема его элементарной ячейки (подробнее см. в разд. «Параметры элементарной ячейки»).

У монокристаллов кварца, обладающих зональностью роста, выражающейся в различиях окраски, восприимчивости к травлению или облучению, вместе с тем наблюдается и различная тем-

пература инверсии в разных зонах. Во внутренних зонах некоторых кристаллов обнаруживается относительно низкая температура инверсии, вероятно, обусловленная повышенным содержанием в них Al (и более высокой температурой образования). Температура инверсии зависит от среды, в которой кристаллизовался кварц, поскольку последняя определяет количество и характер элементов, входящих в твердый раствор. В связи с этим в частных случаях температуру инверсии можно использовать для изучения температурной зональности в жилах и других подобных проблем [3, 5].

Инверсия низкотемпературный — высокотемпературный кварц относится к типу превращений смещения [6], выражающихся скорее в изменении угла связей между соседними тетраэдрами (SiO_4), нежели в полном разрушении кристаллической структуры. При превращении в обоих направлениях монокристаллы кварца как таковые сохраняются.

По мере приближения к точке инверсии в условиях нагревания свойства низкотемпературного кварца начинают довольно быстро изменяться в пределах интервала температур в 50° или более [1]. Совершенно иначе ведет себя высокотемпературный кварц при охлаждении до точки инверсии; почти все физические свойства его резко изменяются в точке инверсии. Эти изменения носят обратимый характер, и ни одно из свойств не остается постоянным при циклических многократных превращениях в разных направлениях, хотя при охлаждении из высокотемпературной области в кварце возникают дофинейские двойники (см. соответствующий раздел). В точке инверсии и при близких к ней температурах способность кварца к реакциям и предрасположенность к диффузии сквозь него посторонних ионов могут значительно увеличиваться. При прохождении точки инверсии у кристалла возникает быстро исчезающее впоследствии сильное двупреломление, вероятно обусловленное интенсивными натяжениями между различными частями монокристалла. В условиях, непосредственно близких к точке инверсии, для кварца отмечались две явно двуосные промежуточные фазы.

Превращение низкотемпературного кварца в высокотемпературный носит эндотермический характер и сопровождается увеличением объема приблизительно на 3,25 *см*^{3}/*кг*, или на 0,86%. Температура инверсии возрастает приблизительно на 1° С при увеличении гидростатического давления на каждые 40 *атм* [8] и достигает 599° при 1000 *бар* и 815° при 10 000 *бар*.

---

[1] Об упругом поведении кварца при инверсии низкотемпературный — высокотемпературный кварц. см. Зубов В. Г., Фирсова М. М., Кристаллография, 7, вып. 3, 469, 1962.— *Прим. ред.*

При температурах между 4,2 и 846° К в низкотемпературном кварце ни разу не наблюдалось перехода.

Критерии инверсии. Возникает вопрос, в какой форме, низко- или высокотемпературной, первоначально закристаллизовался некоторый природный кристалл или ксеноморфное зерно кварца. Для решения этого вопроса предлагаются различные критерии, основанные как на свойствах этих двух веществ, так и на вторичных признаках, свидетельствующих о том, что данное зерно претерпело инверсию. Применительно к идентификации высокотемпературного кварца эти критерии не применимы.

Двойникование. В качестве критерия первоначальной кристаллизации кварца в высокотемпературной форме вначале предлагалось использовать [10] наличие вторичных дофинейских двойников, появление которых связывали с инверсией. Однако при дальнейших исследованиях было установлено, что вторичные дофинейские двойники могут возникать под воздействием натяжений при значительно более низких температурах, чем точка инверсии (см. «Дофинейский закон», стр. 99). Характер границ двойников этого типа, как было отмечено в ранних работах, зависит от различных факторов, в том числе от ориентировки напряжений и зональности в кристаллах, и, видимо, не имеет никакого отношения к инверсии кварца. Проявления дофинейских двойников с осью третьего порядка в кварце, видимых на протравленной базальной поверхности, можно рассматривать как признак, предположительно позволяющий относить такой кварц к первично низкотемпературному [11]. Было высказано предположение, что правосторонние двойники должны реже встречаться в магматической обстановке, однако доказательства этого отсутствуют. Присутствие обычных трехгранных или пластинчатых бразильских двойников, вероятно, свидетельствует о кристаллизации кварца ниже точки инверсии. Кристаллы бипирамидального габитуса, сдвойникованные с наклоном осей, по-видимому, формировались как высокотемпературный кварц, поскольку такого типа двойники очень редки у низкотемпературного и совершенно обычны у высокотемпературного кварца. Двойникование по комбинированному закону — критерий кристаллизации кварца в низкотемпературной модификации, если только при этом можно по морфологическим или другим признакам показать, что вращение на 180° в таком двойнике не имеет вторичного характера.

Габитус кристаллов. У кристаллов кварца, которые (судя по условиям их нахождения в природе) кристаллизовались в высокотемпературной модификации, габитус обычно согласуется с гексагонально-трапецоэдрической (622) симметрией высоко-

температурного кварца, определяемой рентгеновскими исследованиями или травлением. Для высокотемпературного кварца типична кристаллизация в форме гексагональной бипирамиды $\{10\bar{1}1\}$. Проявление этой формы, по крайней мере в геологической обстановке, позволяющей предполагать высокотемпературные условия кристаллизации, можно принять в качестве критерия первично высокотемпературного кварца. Однако эта форма не может служить окончательным признаком проявления гексагонально-трапецоэдрической симметрии, поскольку $\{10\bar{1}1\}$ не является обычной для этого класса формой. Единственная простая форма, возможная для высокотемпературного кварца,— гексагональный трапецоэдр. Очень редко у высокотемпературного кварца наблюдается простая форма $\{21\bar{3}2\}$. Кристаллы близкого бипирамидального габитуса с гранями *r* и *z* более или менее равных размеров нередко встречаются и у низкотемпературного кварца. Эта форма очень похожа по своему облику и кристаллографическим углам на форму $\{10\bar{1}1\}$ высокотемпературного кварца. Часто встречающиеся у кристаллов никзотемпературного кварца простые формы, преимущественно обладающие симметрией с осями третьего, а не шестого порядка по оси *c*, могут служить признаком его идентификации. Особенности вицинального роста на поверхностях кристаллов также могут свидетельствовать о типе симметрии и характере энантиоморфизма. Формы $\{20\bar{2}1\}$ и $\{30\bar{3}2\}$ чаще встречаются у высокотемпературного кварца, а формы $\{20\bar{2}1\}$ $\{02\bar{2}1\}$ и $\{30\bar{3}2\}$ $\{03\bar{3}2\}$ — весьма редки у низкотемпературного кварца.

Энантиоморфизм. Как высоко-, так и низкотемпературный кварц энантиоморфны, и характер энантиоморфизма не изменяется при инверсии. У низкотемпературного кварца одинаково часто встречаются и право- и левосторонние кристаллы, тогда как характер проявления энантиоморфизма у высокотемпературной разновидности не изучен.

Состав. Алюминий и щелочи в значительно большем количестве входят в состав твердого раствора в высокотемпературном кварце, тридимите и кристобалите, чем в низкотемпературном кварце. Однако пределы вариаций состава как функция условий кристаллизации недостаточно хорошо установлены как для низкотемпературного, так и для высокотемпературного кварца. Вероятно, состав может приобрести характер критерия образования кварца. В совокупности с дополнительными морфологическими и другими признаками он может использоваться для различения высокотемпературного кварца, тридимита и кристобалита. В этом отношении, по-видимому, также могут быть полезны явления распада твердого раствора, связанные с инвер-

сней. Поскольку содержание компонентов в твердом растворе может быть различным в секторах роста разных граней, распределение их, подчиняющееся симметрии с осью третьего порядка, под чередующимися гранями пирамиды может служить критерием низкотемпературного кварца.

Трещиноватость. В качестве критерия инверсии принимаются также близко расположенные друг к другу трещинки в кристаллах, что основано преимущественно на теоретических соображениях о сопровождающем инверсию изменении объема. При экспериментальных исследованиях установлено, что трещины в кристаллах при инверсии возникают вследствие термического градиента. Тонкие пластинки кварца могут неоднократно претерпевать инверсию без растрескивания, если скорость нагревания и охлаждения не превышает примерно 1° С в минуту [11]. (В геологических условиях градиент охлаждения практически должен быть весьма незначительным.) На растрескивание кварца оказывает влияние также состав; кварц с относительно высоким содержанием других элементов в твердом растворе устойчив по отношению к растрескиванию [1].

Ссылки на литературу

1. Le Châtelier, C. R., 108, 1046, 1889.
2. Mügge, Jb. Min., Festbd., 181, 1907.
3. Keith, Tuttle, Am. J. Sci., Bowen Vol., 203, 1952.
4. Plumat, abs. *in* Chem. Abs., 42, 7201, 1948.
5. Tuttle, Am. Min., 34, 723, 1949.
6. Buerger, *in* Smoluchowski et al., Phase Transformations in Solids, Wiley, New York, 1951.
7. Steinwehr, Zs. Kr., 99, 292, 1938.
8. Yoder, Trans. Am. Geophys. Union, 31, 827, 1950.
9. Pavlovic, Peplnsky, J. Appl. Phys., 25, 1344, 1954.
10. Mügge, 1907; Wright, Larsen, Am. J. Sci., 27, 421, 1909.
11. Frondel, Am. Min., 30, 447, 1945.

[1] Гораздо оптимистичнее оценивают значение фактора уменьшения объема, а также и морфологии двойников Э. Я. Гурьева и Г. П. Барсанов (ДАН СССР, 153, № 4), указывающие на непременное возникновение мелкой сотовой трещиноватости в верхней части кристаллов кварца, претерпевших инверсию. Эта концепция полностью соответствует явлению, наблюдавшемуся Е. В. Цинзерлинг при экспериментах. Применительно к графическим пегматитам указывается также (как положительный критерий инверсии) на наличие «зазоров» между ихтиоглиптами кварца и вмещающим их полевым шпатом, выполненных альбитом. В качестве критерия инверсии эти исследователи рассматривают и взаимоотношения двойников с различно окрашенными участками в кристаллах кварца, причем совпадение границ дофинейских двойников с очертаниями разноокрашенных участков считается надежным признаком низкотемпературности кварца. Подробнее об этой проблеме (особенно применительно к мелким зернам кварца в пегматитах) см. в кандидатской диссертации Э. Я. Гурьевой.— *Прим. ред.*

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пьезоэлектрические свойства. В случае приложения к кристаллу кварца механического давления на его поверхности возникают электрические заряды. С другой стороны, приложение электрического поля к кристаллу вызывает в нем аналогичные механические колебания. Сжатие кристалла вдоль оси *a* приводит к возникновению отрицательного заряда на том конце оси, где кристалл венчается гранями *x* и *s*, и положительного заряда на противоположном конце оси. При растяжении кристалла в этом направлении знаки заряда меняются на обратные. Сжатие в направлении, перпендикулярном грани призмы $\{10\bar{1}0\}$, приводит к появлению на концах оси *a* таких же зарядов, как и при растяжении вдоль этой оси; растяжение перпендикулярно грани призмы $\{10\bar{1}0\}$ приводит к противоположному распределению зарядов. Пьезоэлектрический эффект проявляется также и при надлежащим образом ориентированном изгибе или скручивании кристалла кварца. Однако при приложении механического или электрического напряжения вдоль оси *c* (теоретически и при воздействии гидростатического давления) пьезоэлектрический эффект не проявляется [1].

Пьезоэлектрические свойства и упругость кварца обычно описываются относительно прямоугольной системы координат *XYZ*, в которой *X* совпадает с осью *a* (положительный конец обращен вперед и соответствует знаку заряда, возникающему в направлении этой оси при растяжении), *Z* совпадает с осью *c*, а *Y* перпендикулярна *X* и *Z* и совпадает с направлением $[10\bar{1}0]$. До настоящего времени большинство авторов использовали правостороннюю систему координат как для право-, так и для левостороннего кварца, причем ось $+Y$ в этой системе была направлена вправо. Такая практика требовала изменения знака всех пьезоэлектрических констант при переходе от правого к левому кристаллу. В настоящее время принято [1] использовать правостороннюю систему координат для правого кварца и левостороннюю с $+Y$, направленным влево, для левого кварца. Углы вращения в этой системе координат имеют положительные значения при повороте от $+X$ до $+Y$, от $+Y$ до $+Z$ и от $+Z$ до $+X$ независимо от энантиоморфизма кварца (см. фиг. 6). Иногда оси *X* и *Y* соответственно называют электрической и механической.

[1] В Институте физики Земли АН СССР проведены исследования пьезоэлектрического эффекта кварцевых жил и пегматитовых тел в полевых условиях (Воларович М. П. и др., Изв. АН СССР, сер. геоф., № 2, 147, 1962), в результате которых установлена возможность использования такой методики для поисков этих образований даже в случае залегания их под наносами и среди кварцсодержащих пород.— *Прим. ред.*

Пьезоэлектрические свойства кварца широко используются при стабилизации частоты электромагнитных колебаний в электронных схемах [2]. Дисковидной или прямоугольной пластинке, вырезанной в определенной ориентировке из кристалла кварца, придаются такие размеры, чтобы частота ее механических колебаний совпадала с частотой электрических колебаний в схеме. Такая пластинка стабилизирует частоту возникающего в схеме переменного электромагнитного поля посредством непрямого пьезоэлектрического эффекта, т. е. путем воздействия механических колебаний пластинки кварца с постоянной частотой на частоту электромагнитных колебаний в схеме. Для кварцевой пластинки подбирается такая ориентировка, которая обеспечивает взаимную компенсацию термических коэффициентов нескольких упругих констант, играющих определенную роль при данном характере колебаний, благодаря чему резонансная частота остается постоянной в относительно широком интервале температур.

Ниже приводятся значения пьезоэлектрических и упругих констант кварца при комнатной температуре [3] [1].

Константы пьезоэлектрической напряженности (статический метод):

$$d_{11} = +6{,}9 \times 10^{-8},\ d_{14} = -2{,}0 \times 10^{-8}.$$

Константы пьезоэлектрического давления (вычисленные по константам напряженности и приводимым ниже упругим константам):

$$e_{11} = +5{,}2 \times 10^{4},\ e_{14} = +1{,}2 \times 10^{4}.$$

Адиабатические упругие константы

$(N \times 10^{-12}$ *см²/дин*)	$(N \times 10^{10}$ *дин/см²*)
$s_{11} = 1{,}269$	$c_{11} = 87$
$s_{33} = 0{,}97$	$c_{33} = 108$
$s_{44} = 2{,}00$	$c_{44} = 57$
$s_{12} = -0{,}17$	$c_{12} = 7{,}6$
$s_{13} = -0{,}15$	$c_{13} = 15$
$s_{14} = -0{,}43$	$c_{14} = 17$
$s_{66} = 2{,}9$	$c_{66} = 40$

Значение модулей Юнга $Y = 1/s'_{33}$ для некоторого направления Z' в кристалле кварца можно выразить следующим образом:

$$s'_{33} \times 10^{12} = 1269 - 841\cos^2\theta + 543\cos^4\theta - 862\sin^3\theta - 862\sin^3\theta\cos\theta\sin^3\varphi,$$

[1] Новые данные советских авторов по упругим константам кварца при температурах 20—600° опубликованы в статье В. Г. Зубова и М. М. Фирсовой (Кристаллография, 7, вып. 3, 469, 1962; см. также библиографию в этой статье).— *Прим. ред.*

где в прямоугольной системе координат XYZ, охарактеризованной выше, 0 — угол между Z' и $\bar{Z}$, имеющий положительную величину при повороте от $+\bar{Z}$ в направлении к $+\bar{X}$, а φ — угол между X' и $+X$, имеющий положительную величину при отсчете в направлении $+Y$ [1].

Пьезокварцевые пластинки. Наибольшее применение кристаллы кварца нашли в производстве пьезокварцевых (осциллляторных) пластинок [4]. В течение 1939—1945 гг., когда существовала огромная потребность в кварце для использования его в военных радио- и других приборах, из Бразилии, главным образом в США, было экспортировано 21 млн. фунтов кристаллов кварца. Значительная часть этого материала была представлена ограненными (идиоморфными) кристаллами весом свыше 150 *г*. Для изготовления пьезокварцевых пластинок пригодны лишь такие части кристаллов, которые не имеют двойников, трещин, включений и других дефектов. В течение упомянутого периода в США было изготовлено свыше 80 млн. пьезокварцевых пластинок общей стоимостью около 0,5 млрд. долларов. В значительных количествах пьезокварцевые пластинки производились также в других странах. Острая потребность в незамедлительном производстве большого количества пьезокварцевых пластинок и низкий уровень кристаллографических знаний, характерные для военного периода, привели к возникновению ужасающего количества отбросов кристаллосырья. Большая часть использованных кристаллов кварца была ввезена из Бразилии (см. разд. «Распространение» в этой главе); добыча пьезокварца в самих США незначительна. Естественные кристаллы кварца с размерами и качеством, удовлетворяющими требованиям, предъявляемым к пьезокварцевым пластинкам и оптическому кварцу, распространены в природе ограниченно, и ресурсы пьезокварца быстро истощаются. В настоящее время потребность в пьезокварце частично удовлетворяется за счет искусственных кристаллов кварца (см. разд. «Синтез» в этой главе).

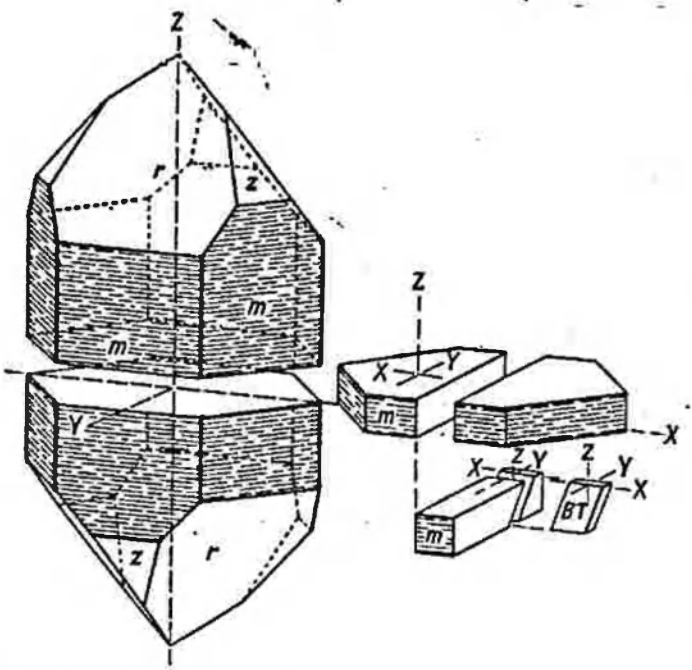
Некоторые типы пьезокварцевых пластинок вырезаются перпендикулярно осям X или Y, но другие, в том числе наиболее высокочастотные, имеют более общую ориентировку. Многие типы высокочастотных пластинок, используемых в радиотехнике, имеют прямоугольную форму, и одно ребро у них ориентировано параллельно оси X, а другое (Z') наклонено под определенным углом в направлении (+) или (—) по отношению к оси c (или

[1] Несколько иные величины упругих модулей определены у искусственного кварца А. А. Плехановым (Тр. Всес. науч.-иссл. ин-та пьезооптич. мин. сырья, 4, вып. 1, 123, 1960).— *Прим. ред.*

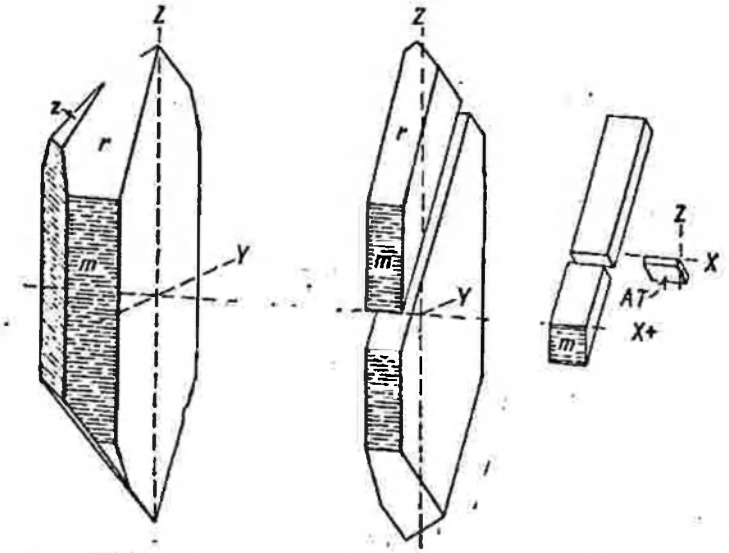
оси Z). Два наиболее часто используемых среза AT и BT наклонены соответственно под углами +35°15′ и —49°20′. Для правильного определения ориентировки среза в общем необходимо знать характер энантиоморфизма кристалла и направление оси X. Энантиоморфизм и полярность можно определить порознь с использованием иммерсионной коноскопии и электрометра или одновременно по характеру фигур травления поверхностей, ориентированных должным образом. При ориентировке пластинки углы наклона должны определяться с большой точностью, и, если при выпиливании пластинок необходима точность в углах более чем 10′, приходится прибегать к гониометрическому контролю рентгеновскими методами [5].

Чтобы получить ориентированные пластинки пьезокварца, используется ряд различных схем [6]. На фиг. 75 и 76 показаны две схемы разделки относительно крупных кристаллов кварца.

Пироэлектрические свойства. Электрические заряды на поверхности кристаллов кварца возникают и в результате изменения температуры. Этот эффект обусловлен внутренними натяжениями, вызванными возникновением термических градиентов внутри кристаллов, и имеет пьезоэлектрическое происхождение. Хотя это свойство обычно называют пироэлектрическим, по существу оно не связано прямо с пироэлектрическим эффектом [7]. Знак и распределение зарядов на поверхности кристаллов можно выявить путем опыления кристалла заряженными порошковатыми частицами. По методике Кундта [8] в этих целях используется смесь красного свинца (+) и серы (—), а в закрытых сосудах можно применять дым магнезии, получаемый при сжигании здесь металлического магния. При охлаждении кристалла на его поверхности возникают заряды того же знака, как и у пьезоэлектрических зарядов, вызванных сжатием кристалла в том же направлении. В несдвойникованных кристаллах независимо от характера их энантиоморфизма ребра призмы, к которым примыкают грани s и x, приобретают отрицательный заряд, а перемежающиеся с ними ребра — положительный. При нагревании кристалла пироэлектрический эффект имеет обратный характер. Изучая пироэлектрические свойства методом порошка, необходимо вначале добиться полного отсутствия заряда на поверхности кристалла, затем следует охлаждать кристалл равномерно со всех сторон и только после этого проводить испытание. Заряды, возникающие при охлаждении, обусловлены градиентом, связанным с меньшей температурой внешних частей кристаллов по сравнению с внутренними, что соответствует их сжатию. По распределению зарядов можно также выявлять



Фиг. 75. Схема разделки крупного кристалла кварца для получения пьезокварцевых пластинок по методу *Z*-пластин.



Фиг. 76. То же, что на фиг. 75, но по методу *X*-пластин.

особенности морфологии двойников. Однако обычно ориентировка кварца гораздо хуже выявляется методами, основанными на пироэлектрическом эффекте, чем при помощи травления.

Впервые пироэлектрический эффект у кварца и других минералов наблюдался Брюстером (1824 г.) [10]. Позднее Ж. Кюри и П. Кюри (1880 г.) [11] установили, что электрические заряды на поверхности кристаллов кварца могут возникать при постоянной температуре в результате приложения одного лишь давления. Это явление было названо пьезоэлектрическим эффектом, а появление электрических зарядов в связи с изменением температуры объяснялось механическими [12] натяжениями. В отличие от большинства металлов у кварца обнаруживается положительный трибоэлектрический эффект [13]. После нагревания до температуры выше 350° при давлении 10^{-4} *мм* у кристаллов кварца появляется отрицательный заряд.

Ссылки на литературу

1. Proc. Inst. Radio Eng., 37, 1378, 1919.
2. Cady, Piezoelectricity, New York, 1946; Symposium on Quartz Oscillator-Plates. Am. Min., 30, 205—468, 1945; Scheibe, Piezoelectrizität des Quarzes, Dresden, 1938.
3. Cady, 1946.
4. Frondel et al., Symposium on Quartz Oscillator-Plates, 1945.
5. См. Parrish, Gordon, Am. Min., 30, 326, 1949.
6. См. Gordon, Parrish, Am. Min., 30, 347, 1949
7. См. Cady, 1946; Sosman, Properties of Silica, New York, 1927.
8. Kundt, Ann. Phys. Chem., 20, 592, 1883; von Kolenko, Zs. Kr., 9, 1, 1884.
9. Maurice, Proc. Cambridge Phil. Soc., 26, 491, 1930.
10. Brewster, Edinburgh J. Sci., 1, 208, 1824.
11. J. Curie, P. Curie, C. R., 93, 294, 1880.
12. Friedel, J. Curie, Bull. soc. min., 5, 282, 1882.
13. Mainstone Phil. Mag., 23, 620, 1937.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ЦВЕТ

Окраска кварца меняется в широких пределах и служит основным признаком, определяющим названия ряда разновидностей. Обычно кварц бесцветен и прозрачен, имеет стеклянный блеск. Интенсивность блеска может возрастать по мере нагревания до высоких температур. В окрашенных разновидностях интенсивность блеска определяется природой пигментирующего материала, а в агрегатах — также величиной зерен. Микрокристаллические и белые или молочно-белые разновидности более крупнозернистого кварца иногда обладают жирным блеском.

Цвет черты у кварца белый, а у окрашенных разновидностей с тусклыми оттенками.

Главнейшие разновидности окрашенного крупнокристаллического кварца следующие: *аметист*, голубовато-фиолетовый до красновато- или пурпурно-фиолетового; *дымчатый кварц*, окраска которого колеблется от бледной до интенсивной дымчато-коричневой и почти до черной; *цитрин*, желтый до желтовато-коричневого; *голубой кварц*, бледный молочно-голубой до дымчато-голубого и бледного лиловато-голубого; *розовый кварц*, гвоздично-розовый до розово-красного. Цветные разновидности кварца и происхождение их окраски рассматриваются в другом разделе (см. разд. «Разновидности кварца»). Кварц, особенно тонкозернистые его разновидности, может в различной степени пигментироваться примесями инородного материала. Желтовато-бурую или красную окраску сообщает тонкораспыленный гётит или гематит; черную — рассеянная примесь сульфидов; дисперсное глинистое вещество вызывает белую, серую или желтоватую окраску; включения частиц или кристаллов хлорита, актинолита и т. д. придают кварцу зеленый цвет. Многие из этих разновидностей, получившие особые названия, в том числе яшма, празем, плазма и т. д., описаны в разделах, посвященных тонкозернистым разновидностям и включениям в кварце. Белая, молочно-белая или серовато-белая окраска может возникать в кварце из-за рассеяния в нем света вследствие наличия мельчайших пустот и трещин [1].

АБСОРБЦИЯ

Кварц и другие разновидности кремнезема пропускают свет всех видимых длин волн [1]. Кроме того, кварц значительно лучше, чем большинство других кристаллических веществ, стекол и жидкостей, пропускает ультрафиолетовый свет. По сравнению с другими обычными оптическими материалами он также исключительно хорошо пропускает лучи CaF_2 и LiF. Однако кварц заметно абсорбирует коротковолновые ультрафиолетовые лучи; в связи с этим линзы и призмы кварца обычных размеров нельзя использовать для излучения с длиной волны менее 175 *ммк*. В области инфракрасного света у кварца обнаружи-

[1] Искусственно получены окрашенные кристаллы кварца розового (примесь Ag^+) (Stanley, Theokritoff, Am. Min., 41, № 5—6, 1956), голубого (ион Cu^{2+}) (Brown et al., Min. Mag., 29, № 217, 1952), зеленого и бурого (в системах K_2CO_3—SiO_2—H_2O) (Цинобер Л. И. и др., Рост кристаллов. 7. 1959; Цинобер Л. И., Ченцова Л. Г., Кристаллография, 4, вып. 4. 1959), а также синего цвета (ион Co^{2+}) (Лушников В. Г., Хаджи В. Е., Тр. Всес. науч.-иссл. ин-та пьезооптич. мин. сырья, 6. 87, 1961).— *Прим. ред.*

вается сильная абсорбция при длине волны 3; 4; 5,3 и 6—7 *мк*; сильное отражение металлического типа проявляется по отношению к лучам с длиной волны 8,5—9 *мк* и менее сильное — при длине волны 12—13 и 21—26 *мк*. При большей длине волны кварц опять становится более или менее прозрачным. В области инфракрасного света кварц интенсивнее абсорбирует обыкновенный луч, нежели необыкновенный. Для кварца было измерено проявление эффектов рассеяния Рамана и Релея [2]. Абсорбция света аметистом и другими окрашенными разновидностями кварца, проявляющими ощутимую дихроичность в области видимых длин волн, характеризующаяся схемой *Ne>No*, рассматривается в другом разделе («Идиоморфные и крупнокристаллические разновидности»).

Ссылки на литературу

1. Sosman, The Properties of Silica, New York, 1927; см. также Pfund, J. Opt. Soc. Am., 35, 611, 1945; Drummond, Proc. Roy. Soc. London, 153, 318. 1936; Gillis et al., C. R., 229, 816, 1949.
2. Krishnan, Proc. Indian Ac. Sci., 19A, 108, 1944; Saksena, Bhatnagar, Proc. Indian Ac. Sci., 30A, 308, 1949; Nedungadi, Proc. Indian Ac. Sci., 11A, 86, 1940; Michalke, Zs. Phys., 108, 748, 1938; Raman, Negungadi, Nature, 145, 147, 1940; Allen, Nature, 145, 306, 1940; Гросс, Труды АН СССР, 26, 757, 1940; Narayanaswamy, Proc. Indian Ac. Sci., 26A, 521, 1947.

СВЕТОПРЕЛОМЛЕНИЕ

Кварц — оптически положительное одноосное вещество. Для обычных исследований бесцветного кварца вполне удовлетворительны следующие величины его показателей преломления.

Ne	*No*	Двупреломление	Комнатная температура
1,553	1,544	0,009	Белый свет
1,5533	1,5442	0,0091	Na; 589,3 *ммк*

Светопреломление кварца определялось многими исследователями с точностью до 0,00001 или больше; кроме того, в литературе имеется много других определений меньшей точности. Измерения, проведенные с высокой точностью, в целях сопоставления различных образцов кварца и его разновидностей, отличающихся по окраске, или образцов, подвергнутых различной обработке, показали, что независимо от ошибок измерений у кварца наблюдаются заметные вариации светопреломления, функционально связанные с природой самого исследуемого материала. У двух произвольно выбранных кристаллов бесцветного оптического кварца светопреломление, как правило, различается не менее

Таблица 15

НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КВАРЦА ПРИ 18° ДЛЯ СВЕТА РАЗЛИЧНЫХ ДЛИН ВОЛН

Излучающий элемент	λ, мкм	*No*	*Ne*
Al	185,467	1,67578	1,68997
Al	193,583	1,65999	1,67343
Au	200,06	1,64927	1,66227
Zn	202,55	1,64557	1,65842
Au	204,448	1,64288	1,65562
Au	211,07	1,63432	1,64671
Cd	214,439	1,63039	1,64262
Cd	219,462	1,62497	1,63698
Cd	226,503	1,61818	1,62992
Cd	231,288	1,61401	1,62559
Au	242,796	1,60525	1,61650
Au	250,329	1,60032	1,61139
Cd	257,304	1,59622	1,60714
Al	263,155	1,59309	1,60389
Cd	274,867	1,58752	1,59813
Au	291,358	1,58098	1,59136
Sn	303,412	1,576955	1,58720
Au	312,279	1,57433	1,584485
Cd	325,253	1,570915	1,58095
Cd	340,365	1,56747	1,577385
Al	358,68	1,563915	1,573705
Ca	396,848	1,55813	1,56772
Hg	404,656	1,557156	1,56671
H	410,174	1,556502	1,566031
H	434,047	1,553963	1,563405
Hg	435,834	1,553790	1,563225
Cd	467,815	1,551027	1,560368
Cd	479,991	1,550118	1 559428
H (*F*)	486,133	1,549683	1,558979
Cd	508,582	1,548229	1,557475
Mg (*b*)	518,362	1,547651	1,556877
Cd	533,85	1,546799	1,555996
Hg	546,072	1,546174	1,555350
Hg	579,066	1,544667	1,553791
He	587,563	1,544316	1,553428
Na (среднее)	589,29	1,544246	1,553355
Au	627,82	1,542819	1,551880
Cd	643,847	1,542288	1,551332
H (*C*)	656,278	1,541899	1,550929
He	667,815	1,541553	1,550573
Li	670,786	1,541466	1,550483
He	706,520	1,540488	1,549472
He	728,135	1,539948	1,548913
K	766,494	1,539071	1,548005
Rb	794,763	1,538478	1,547392
O	844,67	1,537525	1,54640
	1000,00	1,53503	1,54381
Hg	1014,06	1,53483	1,54360
He	1083,03	1,53387	1,54260
	1200,00	1,53232	1,54098
	1300,00	1,53102	1,53962
	1400,00	1,52972	1,53826

чем на 0,00002, причем максимальные отклонения для материала этого типа могут достигать 0,0001 или 0,0002. Были также установлены различия светопреломления в разных частях одного и того же монокристалла. Это последнее свойство значительно уменьшает точность измерений при определении светопреломления для образца в целом. Отклонения светопреломления такого типа могут быть больше, чем точность измерений. Какие-либо данные измерений, которые относились бы к крайним составам, например стехиометрическому SiO_2, свободному от примесей, входящих в твердый раствор кварца, пока не известны; очень мало также сведений о светопреломлении кварца какого-либо определенного или воспроизводимого химического состава. При измерениях светопреломления с точностью, большей чем 0,0001, целесообразно было бы параллельно проводить определения химического состава, удельного веса и параметров элементарной ячейки с целью установления соответствующих зависимостей. Изучение химического состава и физических свойств кварца свидетельствует, что вариации состава кварца в основном выражаются в замещении кремния алюминием и именно с этим замещением следует связывать колебания светопреломления кварца.

В табл. 15 приводятся величины показателей преломления бесцветного оптического кварца при 18° в функциональной зависимости от длины волны света. Эти данные были собраны Сосменом [1] по имеющимся в литературе [2] измерениям светопреломления методом призмы, произведенным в наилучших условиях эксперимента. Точность этих измерений около 0,00001 и в некоторых случаях выше. Значение этих данных до указанного в таблице знака после запятой правомерно лишь в смысле зависимости светопреломления от длины волны. Величина показателей преломления кварца как функция от длины волны во всей области света от ультрафиолетового до инфракрасного может быть вычислена до пятой значащей цифры после запятой по следующим уравнениям [7]:

Обыкновенный луч (*No*):

$$n^2 = 3{,}53415 + \frac{0{,}009067}{\lambda^2 - 0{,}0127493} + \frac{0{,}002083}{\lambda^2 - 0{,}000974} + \frac{127{,}2}{\lambda^2 - 108}.$$

Необыкновенный луч (*Ne*):

$$n^2 = 3{,}5612557 + \frac{0{,}00944614}{\lambda^2 - 0{,}0127493} + \frac{0{,}00276113}{\lambda^2 - 0{,}000974} + \frac{127{,}2}{\lambda^2 - 108}.$$

В табл. 16 и 17 приводится функциональная зависимость показателей преломления бесцветного кварца (для определенных длин волн) от температуры [3]. Точность данных табл. 16 около 0,0001 при комнатной температуре и несколько меньше при

Таблица 16

СВЕТОПРЕЛОМЛЕНИЕ КВАРЦА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Линия спектра	λ, мкк	Низкотемпературный кварц								Высокотемпературный кварц		
		—140°	—45°	23°	115°	212°	305°	410°	550°	580°	650°	765°
						No						
$G'(H\gamma)$	434,047	—	1,5613	1,5634	1,5629	1,5623	1,5615	1,5598	1,5551	1,5503	1,5521	1,5532
(d)	466,8	—	1,5609	1,5608	1,5603	1,5597	1,5588	1,5572	1,5528	1,5478	1,5492	1,5506
F	486,133	1,5594	1,5594	1,5593	1,5589	1,5581	1,5573	1,5558	1,5512	1,5464	1,5475	1,5490
(c)	495,75	—	1,5587	1,5587	1,5582	1,5576	1,5567	1,5552	1,5503	1,5456	1,5468	1,5481
b_2	517,27	—	1,5574	1,5574	1,5568	1,5562	1,5553	1,5538	1,5488	1,5442	1,5454	1,5469
D_2	588,997	1,5541	1,5539	1,5537	1,5532	1,5526	1,5515	1,5499	1,5451	1,5405	1,5417	1,5431
α	627,8	1,5526	1,5525	1,5522	1,5517	1,5510	1,5500	1,5486	1,5437	1,5389	1,5403	1,5416
C	656,278	—	1,5516	1,5513	1,5508	1,5502	1,5491	1,5475	1,5427	1,5380	1,5393	1,5406
B	687,2	1,5506	1,5506	1,5504	1,5499	1,5492	1,5481	1,5466	1,5419	1,5369	1,5383	1,5397
a	718,9	—	1,5499	1,5495	1,5490	1,5483	1,5472	1,5458	1,5408	1,5362	1,5375	1,5388
						Ne						
$G'(H\gamma)$	434,047	—	1,5539	1,5540	1,5536	1,5531	1,5523	1,5510	1,5469	1,5425	1,5439	1,5454
(d)	466,8	—	1,5515	1,5514	1,5511	1,5506	1,5498	1,5483	1,5442	1,5400	1,5414	1,5429
F	486,133	1,5504	1,5501	1,5500	1,5497	1,5491	1,5483	1,5469	1,5426	1,5385	1,5399	1,5414
(c)	495,75	—	1,5494	1,5494	1,5491	1,5485	1,5477	1,5465	1,5421	1,5379	1,5393	1,5406
b_2	517,27	—	1,5481	1,5481	1,5476	1,5472	1,5463	1,5452	1,5407	1,5363	1,5377	1,5392
D_2	588,997	1,5449	1,5448	1,5446	1,5441	1,5437	1,5428	1,5414	1,5370	1,5329	1,5341	1,5356
α	627,8	1,5434	1,5434	1,5431	1,5427	1,5422	1,5413	1,5401	1,5357	1,5314	1,5328	1,5340
C	656,278	—	1,5425	1,5423	1,5418	1,5414	1,5405	1,5390	1,5349	1,5304	1,5319	1,5331
B	687,2	1,5417	1,5416	1,5414	1,5410	1,5405	1,5395	1,5382	1,5337	1,5296	1,5309	1,5321
a	718,9	—	1,5408	1,5405	1,5401	1,5396	1,5386	1,5374	1,5327	1,5288	1,5301	1,5313

Таблица 17

СВЕТОПРЕЛОМЛЕНИЕ КВАРЦА ДЛЯ СВЕТА С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 5461 Å ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ВАКУУМЕ [6]

	Температура					
	—200°	—150°	—100°	—50°	0°	50°
No	1,55724	1,55694	1,55662	1,55627	1,55589	1,55552
Ne	1,54785	1,54759	1,54732	1,54702	1,54669	1,54637

более высокой и более низкой температурах. Величины показателей преломления алгебраически уменьшаются с повышением температуры, так же как с увеличением длины волны. Скорость этого изменения светопреломления возрастает вплоть до температуры инверсии около 573°; в точке инверсии происходит резкое уменьшение светопреломления, сменяющееся вновь постепенным понижением величины показателей преломления, но уже с замедляющейся скоростью изменения по мере повышения температуры в области устойчивости высокотемпературного кварца. Термические коэффициенты показателей преломления кварца изменяются с температурой. Для условий комнатной температуры их наиболее вероятные значения, очевидно, составляют $-7{,}54 \times \times 10^6\ \Delta Ne$ и $-6{,}50 \cdot 10^6\ \Delta No$ (для натрового света).

С увеличением длины волны света двупреломление кварца уменьшается, причем это изменение относительно быстро происходит при небольших длинах волн. Двупреломление также медленно уменьшается по мере роста температуры до 573°, где эта направленность резко изменяется на постепенное увеличение *Ne—No* при дальнейшем повышении температуры в области устойчивости высокотемпературного кварца. Наблюдается небольшое двупреломление кварца в направлении оптической оси (Fresnel, 1831 г.), равное около 0,000071. В плоскополяризованном свете, распространяющемся в направлении оптической оси, этот эффект возрастает и выражается в расщеплении света на два луча с круговой поляризацией, имеющих противоположные знаки и различные скорости распространения. При выходе из кварца эти два луча вновь соединяются, образуя один плоскополяризованный луч, несколько повернутый по отношению к исходному лучу.

Отмечены различия в светопреломлении бесцветного и окрашенного кварца, достигающие по крайней мере 0,0004 (см. разд. «Идиоморфные и крупнокристаллические разновидности»). У дымчатого кварца светопреломление ниже, чем у бесцветного. По мере усиления этой окраски светопреломление уменьшается,

но оно возрастает в результате обесцвечивания таких образцов при нагревании. Светопреломление аметиста относительно высокое. Практически отсутствуют данные о вариациях светопреломления (и других свойств) голубого и розового кварца в зависимости от их состава, а также об эффекте облучения кварца рентгеновскими лучами. Были установлены небольшие различия в показателях преломления право- и левостороннего кварца [4], причем светопреломление правостороннего кварца оказалось более высоким в пятом знаке после запятой; однако осталось неясным, не была ли связана эта разница в светопреломлении с различиями химического состава образцов.

В белом свете показатели преломления впервые были измерены в 1811 г. Малюсом. Для монохроматического света различных длин волн светопреломление кварца впервые было измерено с точностью до 0,00005 в 1828 г. Рудбергом [5], который в 1832 г. также впервые определил величину вариаций светопреломления в зависимости от температуры.

Ссылки на литературу

1. Sosman, Properties of Silica, New York, 1927.
2. Müller; Publ. Astrophys. Obs. Postdam, 4, 149, 1885; Macé de Lâplnay, J. phys., 6, 190, 1887; Carvallo, C. R., 126, 728, 1898; Martens, Ann. Phys., 6, 603, 1901; 8, 459, 1902; Trommsdorff, Jena, 1901; Gifford, Proc. Roy. Soc. London, 100A, 621, 1922; Paschen, Ann. Phys., 35, 1005, 1911.
3. Rinne, Kolb, Jb. Min., 11, 138, 1910.
4. Gifford, Proc. Roy. Soc. London, 70, 329, 1902.
5. Rudberg, Ann. Phys., 14, 51, 1828.
6. Barbaron, C. R., 226, 1443, 1948.
7. Coode-Adams, Proc. Roy. Soc. London, 117A, 209, 1927; 121A, 476, 1928.

ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В табл. 18 сведены данные зависимости способности бесцветного кварца к вращению плоскости поляризации от длины волны [1]; вращение плоскости поляризации измерено параллельно оси *c* при 20°. Абсолютная точность этой величины для натрового света составляет около 0,007° на 1 *мм*. Установлены незначительные, но реальные вариации величины вращения плоскости поляризации у различных образцов бесцветного кварца. По мере увеличения температуры способность к вращению плоскости возрастает с увеличивающейся скоростью вплоть до точки инверсии около 573°, где она скачкообразно возрастает на 4,3%, вслед за чем продолжает медленно увеличиваться в области устойчивости высокотемпературного кварца. Скорость увеличения вращения

Таблица 18

НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ВРАЩЕНИЯ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ КВАРЦА ПРИ 20° ДЛЯ СВЕТА РАЗЛИЧНЫХ ДЛИН ВОЛН

Излучающий элемент	λ, мм	ρ, град/мм	Излучающий элемент	λ, мм	ρ, град/мм
Cd	226,503	201,9	H(F)	486,133	32,761
Cd	231,288	190,5	Cd	508,582	29,728
Au	242,796	166,9	Hg	546,072	25,535
Au	250,320	153,9	Na (среднее)	589,29	21,724
Cd	274,867	121,10	Cd	643,847	18,023
Sn	303,412	95,02	Li	670,786	16,535
Cd	340,365	72,45	He	728,135	13,924
Fe	348,534	68,585	Rb	794,763	11,589
Ca	396,848	51,115	Hg	1014,00	6,976
Hg	404,656	48,945		1200,00	4,889
H	410,174	47,495	Hg	1529,61	2,930
H	434,047	41,924	He	2058,20	1,527
Hg	435,834	41,548		2500,00	0,972
Cd	467,815	35,601			

плоскости поляризации при комнатной температуре составляет около 0,014% на 1° С [2]. В направлениях под углом 56°10′ к оси c кварц оптически инертен [3].

Кварц вращает плоскость поляризации света, распространяющегося параллельно оси c либо вправо, либо влево. Определение направления вращения плоскости поляризации следует принимать по правилу Бийо, совпадающему с правилом выявления морфологического энантиоморфизма кварца: при взгляде наблюдателя через оптическую систему в направлении источника света и вращении анализатора в правом кварце плоскость поляризации вращается по часовой стрелке, а в левом — против часовой стрелки. Таким образом, направление этого вращения противоположно винтовому расположению тетраэдров SiO_4 вдоль направления [0001] структуры кварца, от которой этот эффект зависит.

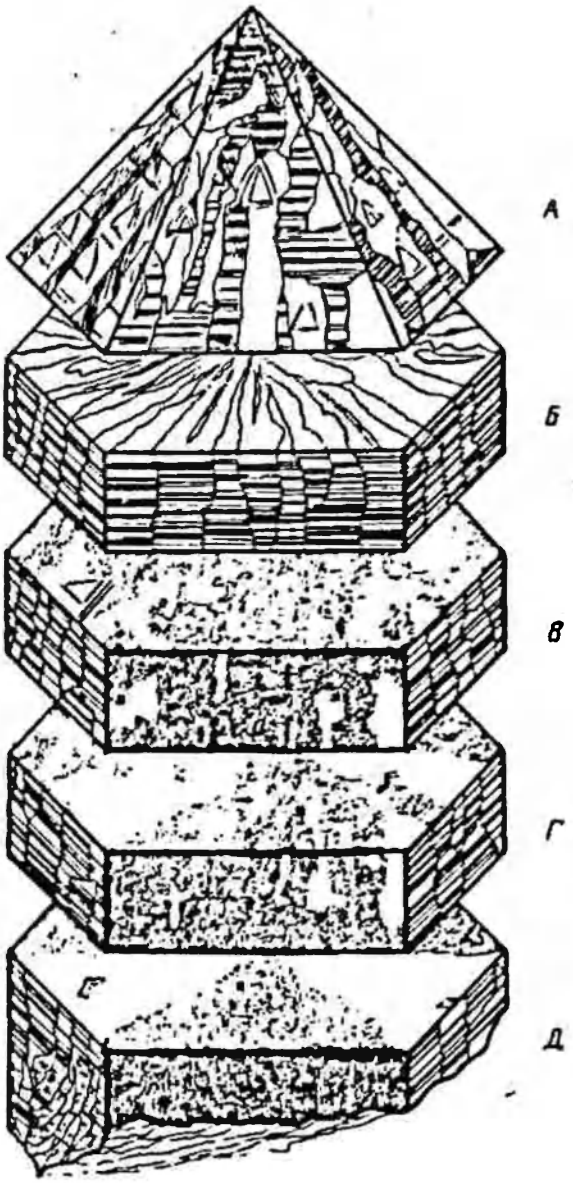
Ссылки на литературу

1. Sosman, Properties of Silica, New York, 1927.
2. Crook, Taylor, Nature, 160, 396, 1947.
3. Szivessy, Fortschr. Min., 21, 111, 1937.

ОПТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ

В механически деформированных породах, обладающих, как правило, катакластическими структурами, зерна кварца обычно обнаруживают волнистое погасание. Такие зерна также могут быть двуосными с небольшим и переменным $2V$. Часто подобные особенности обнаруживаются и у жильного кварца. Волнистое погасание может сопровождаться проявлением у зерен кварца так называемых пластинок Бёма (см. разд. «Пластическая деформация»), как это имеет место в некоторых финских кварцитах [4].

Волнистое или мозаичное погасание, не связанное с деформацией, можно наблюдать у хорошо окристаллизованных кристаллов сложного или инкрустационного строения, выросших в полостях. Такие кристаллы состоят из более или менее обособленных субпараллельных индивидов. Составные кристаллы одной из обычных разновидностей кварцевых сростков этого типа имеют грубопластинчатую структуру и состоят из тонких пластинковидных сегментов, вытянутых вертикально и располагающихся по радиусам от центра составного кристалла (фиг. 77). Общая ориентировка этих пластинок устанавливается по сутуриовым линиям (швам) на гранях призмы. Границы пластинок внутри кристалла можно видеть в базальных его разрезах в скрещенных николях по изменениям интерференционной окраски, при этом в пределах отдельных пластинок наблюдается волнистое погасание, выражающееся в более или менее радиально ориентированных полосках. Внутренние границы обычно также видны в плоскополяризованном свете в виде оптических шлир (или полосок Тёплера) [1], выделяющихся благодаря различиям светопреломления на стыке пластинок. Оптические эффекты, связанные с подобной пластинчатостью кварца, лучше всего наблюдаются в скрещенных николях при изучении всего составного кристалла или толстого его среза, погруженного в иммерсионную жидкость. Распределение пластинок можно также наблюдать в протравленных разрезах, причем выявляется, что различия их ориентировки не так уж малы. В призматических кристаллах с поперечником 2—3 дюйма толщина отдельных радиальных пластинок колеблется от 1 *мм* до 1 *см*. Угловое схождение смежных пластинок обычно составляет приблизительно 1°, но иногда достигает 3—4° и более. Некоторые из пластинок могут выклиниваться внутри кристалла. Пластинчатое строение составных кристаллов кварца хорошо описано на примере швейцарских образцов [2], а также наблюдалось в кварце из Дофине, Франция [3], из Бразилии и других мест. Составные кристаллы кварца по структуре напоминают скрученные кристаллы кварца, а также так называемые пластинки Бёма, наблюдающиеся в кварцевых зернах метамор-



Фиг. 77. Сечения альпийского кристалла кварца, иллюстрирующие его грубо-радиальное составное строение (сечение *Б*) и связанные с ним сутурновые линии на гранях призмы и ромбоэдрической головки кристалла (сечение *А*). В расположенных ниже сечениях (*В*, *Г*, *Д*) видны изменения формы дофинейских двойников (крап), выявленных травлением. По Фриндлендеру [2].

фических пород, хотя в последнем случае пластинчатость значительно тоньше.

Обычно кварц одноосен, но у него проявляется аномальная двуосность с небольшим $2V$, величина которого, однако, достигает 20° в деформированных образцах. Двуосность в кварце можно получить искусственно путем сжатия в направлении под косым углом к оптической оси, а также посредством создания термического градиента или введения кристалла в электрическое поле. Двуосность часто характерна для аметиста (см. соответствующий раздел). Кристаллы этой разновидности кварца обычно обладают зональным строением, выражающимся в чередовании зон правого и левого кварца (бразильские двойники), и в этом случае у них обнаруживается фигура интерференции типа спиралей Эри.

Очень тонкозернистый кварц может казаться изотропным вследствие агрегатной поляризации.

Ссылки на литературу

1. Topler, Ann. Phys., 127, 556, 1866; 131, 33, 1867; также Kundt, Ann. Phys. Chem., 20, 688, 1883.
2. Friedlaender, Beit. Geol. Schweiz, Geotech. Ser., № 29, 42, 78, 89, 1951; Лемминен, 1937.
3. Well, C. R., Ire Reunion Inst. Optique, 1931.
4. Hietanen, Bull. comm. geol. Finlande, № 122, 1938.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Крупные монокристаллы и грубозернистые разновидности бесцветного кварца, а также аметист, дымчатый, голубой и розовый кварц не люминесцируют ни при коротко-, ни при длинноволновом ультрафиолетовом облучении. Иногда флюоресценция все-таки наблюдается, особенно у сплошных зернистых агрегатов, однако этот эффект обусловлен в таких случаях включениями или пленками инородного материала по границам зерен или трещинкам (часто флюоресцируют отдельные пятна и полоски), а отнюдь не самим кварцем [1]. Локальная голубовато-зеленая или желтовато-белая флюоресценция бывает вызвана жидкими включениями в кварце и аметисте. В длинноволновых ультрафиолетовых лучах молочно-белый кварц с трещинами отдельности из Вернона, Британская Колумбия, обнаруживает розовато-оранжевую флюоресценцию. Голубовато-белая флюоресценция наблюдается в ультрафиолетовых лучах у кварца, предварительно подвергнутого облучению рентгеновскими лучами [7]. Искусственный кварц, полученный при введении Mn [2] и Al в качестве коактиваторов для кристаллизации высокотемпературной модификации [8] в восстановительной атмосфере при температуре

1200°, обнаруживает красную катодолюминесценцию в виде непрерывной полосы в интервале длин волн от 5400 до 7000 Å и выше с максимумом у 6500 Å. У естественного кварца наблюдается слабая катодолюминесценция в интервалах длин волн 3000—4900 и 5650—6550 Å.

Тонкозернистые и волокнистые разновидности кварца в большинстве случаев не флюоресцируют. Изредка образцы халцедона, агата и опала флюоресцируют в желтовато-зеленых и зеленых тонах, особенно в коротковолновых ультрафиолетовых лучах [2]. Такая флюоресценция связана с присутствием ничтожных механических или адсорбированных примесей соединений урана, как это было показано для халцедона и агата некоторых урановых месторождений плато Колорадо, приуроченных к песчаникам, а также для мохового агата из Сунтуотера, Вайоминг. Яркая ураниловая флюоресценция часто обнаруживается у тонких корочек гиалитового опала, присутствующих в пегматитах, а также у опализированной древесины. В других случаях указывается, что образцы халцедона и агата флюоресцируют в белых или кремовых до тускло-желтовато-оранжевых цветов, особенно в коротковолновых ультрафиолетовых лучах, тогда как халцедон из сталактитов пещеры Брюстер, Гренландия, флюоресцирует в густом персиковом цвете; во всех этих случаях активатор остался неизвестным. Некоторые образцы кремнистых пород и кремней обнаруживают слабую флюоресценцию в кремовых и желтоватых тонах.

При облучении рентгеновскими лучами у бесцветного кварца проявляется слабая голубовато-белая флюоресценция и непродолжительная фосфоресценция. Интенсивность этого эффекта заметно меняется от образца к образцу, в меньшей мере он проявляется у кварца, относительно слабо окрашенного радиацией. Розовый кварц флюоресцирует в бледно-оранжевых тонах.

При постепенном нагревании предварительно не обрабатывавшиеся образцы кварца обычно обнаруживают термолюминесценцию в бледных голубовато-белых или желтоватых тонах [4], которая в темноте становится различимой для глаза примерно при температуре 150°, а затем усиливается по мере увеличения температуры до 300—400°, после чего постепенно затухает. Этот эффект не проявляется при повторном нагревании образца. Интенсивность термолюминесценции заметно различается в разных образцах, а также в отдельных зонах роста одного кристалла. Кварц, облученный рентгеновскими лучами, обладает заметной термолюминесценцией (см. разд. «Эффекты облучения»). Свечение облученного кварца становится заметным при более низкой температуре и проявляется сильнее, чем у природного кварца.

Халцедон, флюоресцирующий вследствие примеси уранила, обладает также и термолюминесценцией.

При интенсивном растирании, например всухую на карборундовых кругах, или при интенсивном царапании кусочки бесцветного, дымчатого, розового кварца и аметиста обнаруживают яркое желтое, а агат тусклое красновато-коричневое триболюминесцентное свечение [3]. Это явление известно уже давно [5]. Свечение можно наблюдать при проведении испытания с образцом, погруженным в воду или другую жидкость. Индейцы племени пуэбло из верховьев Рио-Гранде во время обрядов поклонения дождю били в барабаны, изображая гром, и терли одна о другую гальки белого кварца, вызывая свечение, которое имитировало молнию. Приспособление, применявшееся в этой церемонии, состояло из цилиндра белого жильного кварца длиной 3 дюйма и поперечником 1,5 дюйма, который вращали в мелком желобе, выдолбленном в глыбе такого же кварца [6]. Подобное свечение возникает, когда блок кварца пилят вращающимся алмазным диском, особенно под высоким давлением при минимальном использовании охлаждающей жидкости. При дроблении кварца под большим давлением наблюдается бриллиантово-зеленое свечение. Триболюминесценция наблюдается также при раскалывании кремней.

Ссылки на литературу

1. Seaman D. (личное сообщение, 1952). Было изучено 1417 образцов кварца, среди которых: бесцветных кристаллов и сплошных зернистых агрегатов — 738, дымчатого кварца — 140, аметиста — 130, розового кварца — 36, халцедона и агата — 300, яшмы, хризопраза, кремня и т. д.— 73. См. также Laurent, Geol. För. Forh., 63, 59. 1941.
2. Haberlandt, Mitt. Inst. Radiumforsch., № 350, 591, 1934; N 391, 1, 1937; Iwase, Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 377, 1936.
3. Seaman D. (личное сообщение, 1952). Выводы получены в результате изучения 239 образцов бесцветного кварца, аметиста, агата и т. д. См. также Culbertson, Weber, J. Am. Chem. Soc., 60, 2695, 1938; Tammann, Moritz, Zs. anorg. Chem., 218, 267, 1934, Johnsen, Cbl. Min., 227, 1919; Imhof, Phys., Zs., 18, 78, 1917; Lankester, Nature, 106, 310, 1920 (также стр. 242, 345, 376, 409, 438, 503); Inoue, Kunitomi, Shibata, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, 129, 1939; Wick, J. Opt. Soc. Am., 27, 275, 1937; Кротова Н. А., Карасев В. В., Докл. АН СССР, 92, 607, 1953.
4. Goldschmidt, Forh. Videnskr. Selskr. Oslo, № 5, 1, 1906; Kohler, Leitmeier, Zs. Kr., 87, 146, 1934; Northup, Lee, J. Ont. Soc. Am., 30, 206, 1940; Alt. Steinmetz, Zs. angew. Min., 2, 153, 1939, Futugami, Proc. phys.-math. Soc. Japan, 20, 458, 1938; Frondel, Am. Min., 30, 432, 1945.
5. Razoumovsky, Mém. soc. phys. Lausanne, 2, 13, 1787; см. также Lankester, 1920.
6. Ball, Smithsonian Inst., Bur. Am. Ethnology, Anthropol., Paper, 13, 1941.

7. Audubert, Bonnemay, Lautout, C. R., 230, 1771, 1950.
8. Claffy, Ginther, Am. Min., 44, 987, 1959.
9. Saksena, Pant, J. Chem. Phys., 19, 134, 1951; см. также Peters, Phys. Rev., 36, 1631, 1930, Komovsky, Golovchiner, Khim. Ref. Zhur., 4, №№ 7—8, 19, 1941.

ЭФФЕКТЫ ОБЛУЧЕНИЯ

ЦВЕТ

Почти с самого момента открытия радиоактивности известно, что кварц при облучении α-частицами, электронами и коротковолновыми рентгеновскими лучами, возникающими при радиоактивном распаде, приобретает дымчатую окраску. Впервые обратили внимание на это явление в связи с изменением окраски стеклянных сосудов, содержащих радиоактивные препараты. Другие эффективно воздействующие виды облучения — рентгеновские лучи области больших длин волн, а также облучение дейтронами и нейтронами. С точки зрения абсорбционных эффектов в крупных кусочках кварца наиболее эффективным видом облучения является общий спектр вольфрамовой рентгеновской трубки, однако удовлетворительные результаты получаются при использовании обычных рентгеновских дифракционных трубок с железным и медным анодами. Дымчатую окраску, возникающую подобным образом, можно уничтожить экспозицией образца в ультрафиолетовых лучах с короткими длинами волн и, как будет рассмотрено ниже, нагреванием.

Различные образцы кварца по-разному реагируют на облучение. Приобретенная в результате облучения окраска бесцветного кварца изменяется от очень слабой до интенсивной дымчатой, сравнимой с окраской природного дымчатого кварца. Розовый кварц изменяется довольно сильно и может становиться черным и почти непрозрачным в мелких кусочках. Аметист при облучении не изменяется; если он вначале был обесцвечен при нагревании, то после облучения у него восстанавливается аметистовая окраска. Темный дымчатый кварц и природный цитрин слабо реагируют на облучение. Халцедон изменяется очень незначительно, при этом чередующиеся полосы могут приобретать неравномерную окраску. Опал не реагирует на облучение, так же как и тридимит. Кремнеземистое стекло окрашивается при облучении, причем цвет в этом случае имеет скорее фиолетовые, нежели дымчатые оттенки; термическая устойчивость этой окраски значительно выше, чем у облученного и окрасившегося бесцветного кварца и природного дымчатого кварца.

Искусственная дымчатая окраска почти всегда распределяется в облученном образце неравномерно. Чередующиеся зоны

роста, параллельные внешним граням кристалла, окрашиваются неодинаково. Такие зоны, или полосы, часто бывают очень тонкими, с чем связана кажущаяся однородность окраски при рассматривании полосчатости под большим углом, но они очень четко видны в разрезах, перпендикулярных полосчатости. Эти разноокрашенные полосы, или зоны, по-разному воспринимают протравливание как до, так и после облучения (см. разд. «Зональная и секториальная структуры»). Дифференциальное окрашивание и травление связываются с колебаниями содержания Al и других элементов в твердом растворе в зонах роста кристаллов. Неравномерное окрашивание может наблюдаться и в секторах роста различных граней, например *r* и *z*, а также в разных индивидах бразильских и дофинейских двойников. У природного дымчатого кварца (см. разд. «Разновидности кварца») обычно наблюдается сходная неоднородно распределенная окраска. При облучении полосчатых или зональных природных кристаллов дымчатого кварца бесцветные или менее интенсивно окрашенные зоны сильнее воспринимают воздействие лучей и приобретают относительно темную окраску [4]. Полосы с разной интенсивностью окраски наблюдаются и в облученном искусственном кварце.

Возникновение дымчатой окраски сопровождается изменениями некоторых свойств кварца. Скорость растворения при этом возрастает [2], так что небольшие облученные участки чувствительнее воспринимают воздействие таких реагентов, как HF, по сравнению с прилегающими необлученными участками. Очень точные измерения по методу призмы (арканзасский кварц, первая колонка в табл. 19), произведенные до и после облучения, свидетельствуют, что светопреломление кварца [3] возрастает в результате облучения, причем *Ne* увеличивается относительно быстрее, в связи с чем двупреломление также возрастает. Увеличение светопреломления арканзасского кварца — около 0,0001, при этом интенсивность иррадиационной окраски была средней. У розового кварца в результате облучения светопреломление возрастает примерно на 0,0004.

В результате облучения могут также происходить поддающиеся измерению изменения величин упругих констант кварца. Этот эффект впервые наблюдался на пьезокварцевых пластинках ВТ с частотами колебания от 5 до 9 мегагерц [5]. В процессе облучения частота колебаний экспонентно уменьшается, сопровождаясь прогрессивным возрастанием темной окраски кварца, и достигает некоторого минимума, после которого не происходит дальнейшего потемнения кварца. Изменение частот, равно как и интенсивности наведенной окраски, происходящее при облучении, варьирует от образца к образцу в пределах

интервала порядка 2 килогерц для пластинок с частотами 8 мегагерц. Изменения частот, наблюдающиеся у других типов пьезокварцевых пластинок, зависят от тональности колебаний; в общем эти наблюдения свидетельствуют, что при облучении все три упругие модуля уменьшаются, причем наиболее интенсивно C_{14}. В так называемом семействе сечений Y, повернутых под разными углами около оси X, максимальный эффект наблюдается при угле —60° в сечениях, близких к BT и BC, а минимальный эффект — при угле около +40° в сечениях, близких к AT [6]. Этим методом установлены изменения во всех без исключения образцах кварца, хотя сопровождающая изменение упругих свойств окраска в некоторых случаях столь слабо проявлялась, что была неразличима невооруженным глазом. Изменения частоты колебаний пластинок в области 5—9 мегагерц можно измерить с точностью до немногих циклов. У розового кварца, обычно гораздо интенсивнее темнеющего при облучении по сравнению с бесцветным, наблюдается и общее изменение частоты колебаний, в несколько раз большее, чем у бесцветного кварца. После уничтожения, в результате нагревания до температуры выше 180° наведенной при облучении дымчатой окраски, у пьезокварцевых пластинок вновь появляются прежние частоты колебаний. Таким образом, этот эффект имеет обратимый характер. Частоты колебаний пластинок, изготовленных из природного дымчатого кварца, также возрастают после его обесцвечивания при нагревании [7]. Непосредственные данные об изменении размеров элементарной ячейки кварца при облучении отсутствуют. Однако теоретически объем элементарной ячейки должен увеличиваться. Это заключение основано на наблюдениях за изменением упругих констант. После облучения в кварце отмечаются также аномалии в пьезоэлектрических константах [8].

ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ

Дымчатая окраска кварца, возникающая при облучении, неустойчива при температурах выше 180°, а при дальнейшем нагревании исчезает, что сопровождается голубовато-белой люминесценцией [9]. Спектр этой люминесценции имеет непрерывный характер в интервале 385—610 *ммк* с максимумом около 469 *ммк* [10]. Первоначальные упругие свойства (и, предположительно, все остальные свойства, подвергающиеся изменениям под воздействием облучения) при этом восстанавливаются, если исходный образец кварца был бесцветным или нагревался до температур, значительно превышающих 180°. Если исходный образец был природным дымчатым кварцем, в котором произош-

ло дальнейшее усиление окраски при облучении, то при термическом обесцвечивании первоначальные свойства могут не восстановиться, так как естественная дымчатая окраска сама по себе термически неустойчива. Обесцвечивание как искусственной, так и естественной дымчатой окраски — реакция, протекающая во времени под влиянием температуры. Так, обесцвечивание кубика кварца с ребром в 1 *мм*, потемневшего в результате облучения, происходит при температуре около 400° в течение немногих минут. Скорость обесцвечивания при такой температуре, очевидно, определяется главным образом величиной теплопроводности кварцевой пластинки. При температуре около 300° обесцвечивание происходит в течение нескольких часов, при 200° — за несколько дней, а при температуре, лишь немного превышающей 180°, на обесцвечивание такого же кубика требуются многие недели. Таким образом, кривая этой реакции в координатах время — температура, полученная по данным многочисленных определений, при температурах, близких к 180°, находится в асимптотических соотношениях с осью времени. Момент полного обесцвечивания можно точно зафиксировать, если использовать пьезокварцевые (осцилляторные) пластинки. У естественного дымчатого кварца наблюдается сходное поведение при обесцвечивании, однако термическая устойчивость его окраски выше (около 225°). При очень высоких температурах дымчатый кварц приобретает зеленые оттенки. Нагревание при относительно низкой температуре как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере не оказывает никакого воздействия на естественную окраску кварца [11]. При электролизе между углеродистыми электродами в условиях высоких температур у кварца возникает дымчатая окраска, устойчивая до 1000° (γ-центры) [18].

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

При нагревании дымчатый облученный кварц обнаруживает голубовато-белую термолюминесценцию, которая, по крайней мере частично, связана с разложением центров пигментации. Интенсивность термолюминесценции зависит от интенсивности иррадиационной окраски и скорости обесцвечивания. В полосчатых или зональных кристаллах кварца сильнее термолюминесцируют темнее окрашенные части. Термолюминесценция облученного кварца начинается при температуре значительно ниже 180° и в этом случае, несомненно, не сопровождается изменением окраски или величины упругих констант; термолюминесценция непрерывно продолжается также и после полного исчезновения дымчатой окраски [9]. Необлученный природный кварц, как

дымчатый, так и бесцветный, также обнаруживает термолюминесценцию, интенсивность которой заметно колеблется от образца к образцу, а иногда и в пределах одного монокристалла (см. разд. «Люминесценция»). Цвет люминесценции природного кварца голубовато-белый до желтоватого. Во время облучения рентгеновскими лучами или электронами у кварца обнаруживается голубовато-белая флюоресценция и кратковременная фосфоресценция. Флюоресценция необлученного разового кварца и термолюминесценция облученного розового кварца имеют бледно-оранжевый цвет.

Наблюдалось, что на последних стадиях обесцвечивания окраска облученного кварца изменяется и приобретает коричневатые оттенки, что более отчетливо проявляется при обесцвечивании в условиях относительно низких температур. Кроме того, можно видеть две окраски, имеющие в природном дымчатом кварце, как указывалось, разную скорость обесцвечивания или по-разному реагирующие на изменение температуры.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА

Дымчатая окраска облученного естественного и искусственного кварца отражает анизотропные центры пигментации с максимумами абсорбции для *Ne* при 460 и 625 *ммк*, а для *No* при 485 *ммк* [12]. Абсорбция *Ne* проявляется интенсивнее, чем абсорбция *No*. Центры окрашивания связывают с присутствием Al, замещающего кремний. Интенсивность окраски возрастает с увеличением содержания алюминия или в частных случаях с увеличением содержания пары элементов — изоморфных примесей — Al и Li [13]. Секторы роста различных граней природных кристаллов могут селективно окрашиваться при облучении [24], причем интенсивность окраски их располагается, в общем, в следующем порядке: $(10\bar{1}1) > (01\bar{1}1) > (10\bar{1}0)$. Эта последовательность, как установлено прямыми анализами, также обусловлена изменениями содержания Al и Li в секторах роста граней. Аналогичные наблюдения сделаны и в отношении искусственных кристаллов кварца (см. разд. «Зональная и секторциальная структуры»). Центры окраски, очевидно, не связаны с Al, присутствующим в интерстициальных положениях или входящим в состав кварца совместно с H или OH.

В искусственном кварце с примесью Ge, изоморфно замещающего кремний, при облучении также возникают анизотропные центры окраски [14]. Эти центры обладают максимумом абсорбции света при длине волны около 275 *ммк* и обесцвечиваются легче, чем центры окрашивания, связанные с вхождением в состав кварца пары AlLi. В розовом кварце центры окрашивания

связаны с присутствием изоморфной примеси ионов Ti, а в искусственном кварце — ионов Cu и As [15]. Искусственный кварц, в состав которого входит незначительное количество вещества с соотношениями типа твердого раствора или в котором такие изоморфные примеси вовсе отсутствуют, при облучении окрашивается слабо или совсем не окрашивается. В электрическом поле при высокой температуре диффузия ионов в кварце достигает заметной величины, вследствие чего происходит как изменение окраски, так и размеров элементарной ячейки кварца [16]. В электрическом поле с напряжением в несколько тысяч вольт на 1 *см* при температурах 350—500° щелочные ионы могут быстро мигрировать из кварца, что приводит к невосприимчивости кварца к облучению и сопутствующему ему изменению упругих констант. Аналогичным образом и в кремнеземистом стекле могут быть ликвидированы в электрическом поле иррадиационные центры окрашивания [18].

Между способностью кварца к потемнению при облучении и способностью к образованию вторичных дофинейских двойников под влиянием термических натяжений наблюдается определенная связь, что также зависит от изменений состава. Кварц с высоким содержанием Al и других ионов в твердом растворе относительно трудно поддается двойникованию по дофинейскому закону и относительно сильно восприимчив к облучению. Если индивиды дофинейского двойника в результате облучения приобретали окраску различной интенсивности, а затем такой кристалл был раздвойникован посредством нагревания выше точки инверсии 573°, то при последующем охлаждении у вновь образующихся двойников наблюдается тенденция к восстановлению первоначальных границ. Различия в степени потемнения под воздействием облучения у разных образцов сохраняются до тех пор, пока кварц не начинает плавиться с образованием кремнеземистого стекла [19]. Существует также зависимость между восприимчивостью к облучению и температурой образования кварца, так как последний фактор определяет количество Al, входящего в твердый раствор. Кварц кристаллизовавшийся при низкой температуре в среде, где содержание глинозема очень низкое, например в пустотах известняков и мраморов, весьма слабо изменяется под влиянием облучения и имеет относительно высокую точку инверсии, что объясняется малым содержанием в нем алюминия.

В бесцветном кварце могут присутствовать расплывчатые дымчатые ореолы диаметром до 1 *мм*, окружающие тонкие включения радиоактивных минералов [20], например монацита, урансодержащего микролита, циркона, ортита. Аналогичного характера тонкие зоны присутствуют по границам более крупных

включений или в качестве краевых оторочек в кварцевых гальках, погруженных в радиоактивную цементирующую массу, как это имеет место в витватерсрандском конгломерате. Дымчатая окраска вызывается жестким (негомогенным) β-излучением. Дымчатый кварц из Вёльсендорфа, Бавария, обладает осветленными ореолами и зонами, возникновение которых связано с воздействием α-частиц RaC′ (Po^{214}), образовавшегося при распаде радиоактивных включений [21].

РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ

Облучение кварца нейтронами приводит к смещению понов и в конечном счете может превратить кварц в кремнеземистое стекло [22]. Облучение нейтронами сопровождается увеличением объема элементарной ячейки, причем величина a_0 возрастает быстрее, чем c_1. Параметры элементарной ячейки (a_0 4,903 Å, c_0 5,393) кварца, подвергнутого облучению потоком нейтронов с напряжением $6{,}6 \cdot 10^{19}$ нейтрон-вольт, приобретают следующие значения: a_0 $5{,}01 \pm 0{,}01$ и c_0 $5{,}41 \pm 0{,}02$ [23]. Более интенсивное изменение параметра a_0 связывается с размещением дислоцированных атомов в интерстициальных положениях. В результате облучения уменьшаются удельный вес и средний показатель преломления, а также способность к вращению плоскости поляризации и теплопроводность; величины удельного веса и среднего показателя преломления приближаются к значениям этих констант у низкотемпературного тридимита. При отжиге структура кварца восстанавливается.

Ссылки на литературу

1. Frondel, Am. Min., 30, 432, 1945; Mellor, Comp. Treatise Inorg. Chem, London, 6, 263, 1925.
2. Kiyono, Sci. Rpt. Tôhoku Univ., Ser. I, 34, 49, 1950; Леммлейн Г. Г., Докл. АН СССР, 56, 849, 1947.
3. Frondel, Hurlbut, J. Chem. Phys., 23, 1215, 1955.
4. См. ранние работы Egoroff, C. R., 140, 1029, 1905; Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden, 1910; Doelter, Sirk, Sitzber. Ak. Wiss. Wien, 119, 1098, 1910. См. также Armstrong, Am. Min., 31, 456, 1946; Frondel, Am. Min., 31, 63, 1946; 30, 432, 1945.
5. Frondel, 1945; Phys. Rev., 69, 513, 1946.
6. Bottom, Nowicki, U. S. Signal Corps, Long Branch Signal Lab., Eng. Mem. № 1, 1945.
7. Frondel, 1946.
8. Seidl, Huber, Zs. Phys., 97, 671, 1935.
9. См. Choong, Proc. Phys. Soc. London, 57, 49, 1945; Holden, Am. Min., 10, 203, 1925; Frondel, 1945, 1946; Ченцова Л. Г., Веденеева Н. Е., Докл. АН СССР, 60, 649, 1948; Ченцова Л. Г., Гречушников Б. Н.; Батрак Е. Н., Опт. и спектроскопия, 3, 619,

1957; Батрак Е. Н., Кристаллография, 3, 104, 626, 1958. Ссылки на многие более ранние наблюдения над обесцвечиванием и термолюминесценцией приведены в библиографии работ, цитированных выше (ссылка 1).
10. Futugami, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 20, 458, 1938.
11. Simon, Jb. Min., Beil. Bd., 26, 249, 1908; Hermann, Zs. anorg. Chem., 60, 369, 1908.
12. Cohen, J. Chem. Phys., 25, 908, 1956; Holden, 1925; Mohler, Am. Min., 21, 258, 1936; Kennard, Am. Min., 20, 392, 1935; Mitchell, Paige, Phil. Mag., 46, 1353, 1955; O'Brien, Proc. Roy. Soc. London, 231A, 404, 1955.
13. См. Cohen, 1956; Bambauer, Schweiz. Min. Pet. Mitt., 41, 335, 1961.
14. Cohen, Smith, J. Chem. Phys., 28, 401, 1958.
15. Brown, Thomas, Nature, 169, 35, 1952.
16. Hammond, Chi, Stanley, U. S. Signal Corps, Eng. Lab., Eng. Rpt. E-1162, 1955.
17. Armstrong, 1946; Frondel, Am. Min., 31, 58, 1946; Цинзерлинг Е. В., ДАН СССР, 33, 365, 368, 419, 1941; 94, 1079, 1954.
18. Lietz, Wolfgang, Glastech. Ber., 31, 121, 1958.
19. Лемлейн Г. Г., Докл. АН СССР, 43, 247, 1944.
20. Laemmlein, Nature, 155, 724, 1945; Ramdohr, Jb. Min., Beil. Bd., 67, 53, 1933; Abh. Ak. Wiss. Berlin, Kl. Chem., № 2, 3, 1958.
21. Ramdohr, 1933.
22. Primak, Fuchs, Day, J. Am. Ceram. Soc., 38, 135, 1955; Simon, Phys. Rev., 103, 1587, 1956; Wittels, Sherrill, Phys. Rev., 93, 1117, 1954; Primak, Phys. Rev., 110, 1240, 1958; Wittels, Phil. Mag., 2, 1445, 1957.
23. Wittels, Phys. Rev., 89, 656, 1953; см. также Johnson, Pease, Phil. Mag., 45, 651, 1954; Crawford, Wittels, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 7, 654, 1956.
24. Bambauer, 1961.
25. Веденеева Н. Е., Ченцова Л. Г., Докл. АН СССР, 87, 197, 1952; Lietz, Hänisch, Naturwiss., 46, 67, 1959; Wondratschek, Brunner, Laves, Naturwiss., 47, 275, 1960; Wood, J. Phys., Chem. Solids, 13, 326, 1960.
26. Cohen, J. Phys. Chem. Solids, 13, 321, 1960.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Кварц представляет собой двуокись кремния SiO_2, содержащую в вес. % Si 46,751 (атомный вес 28,086) и O 53,249. Кварц обнаруживает важные, но проявляющиеся в очень узких пределах вариации химического состава. В твердый раствор природного кварца входят главным образом Li, Na, Al и Ti. В заметных количествах также могут присутствовать в кварце Mg и (OH). Кроме того, в составе кварца отмечались и незначительные количества многих других элементов, роль которых осталась неясной. Хотя качественно природа примесей в кварце установлена, однако существующих количественных определений должной точности недостаточно, чтобы достоверно судить о механизме и масштабах вхождения этих примесей в твердый раствор кварца.

Количественные зависимости между вариациями химического состава и такими свойствами, как светопреломление, удельный вес, размеры элементарной ячейки, также не установлены[1]. Главная трудность, возникающая при изучении этих вопросов,— недостаточная точность экспериментальных определений весьма незначительных колебаний всех перечисленных параметров. Имеющиеся сведения об изменениях состава кварца получены главным образом методом качественных и полуколичественных спектральных анализов и в результате изучения зависимости состав — свойство, интерпретируемых на кристаллохимической основе. В табл. 19—27 сведены данные, отобранные из ряда работ [1].

Изменения состава кварца обусловлены главным образом замещением Si на Al. Валентность при этом, очевидно, компенсируется в результате одновременного вхождения в состав кварца небольших по размеру ионов щелочных металлов Li и Na (порознь или совместно), занимающих в структуре интерстициальные положения. Предполагается, что в состав кварца совместно входят один ион Al, занимающий интерстициальные позиции, и три иона этого элемента, заселяющие тетраэдры; аналогичным образом в интерстициальные положения может входить и Mg. В значительно больших масштабах, чем в кварце, происходит парное вхождение Al и щелочей в состав твердого раствора тридимита. Максимальное содержание изоморфной примеси Al в кварце достоверно не выяснено. Содержание Al в кварце составляет обычно $0{,}000X - 0{,}00X\%$, однако как в искусственном, так и природном гидротермальном кварце оно может доходить до 0,01—0,05%. Более высокие содержания обнаруживаются в магматическом кварце и кварце, первоначально кристаллизовавшемся в виде высокотемпературной модификации. Как правило, содержания Al в кварце, приводимые в различных аналитических данных, значительно колеблются, причем точность некоторых из этих исследований вызывает сомнение. Судя по специальным аналитическим данным и исследованиям зависимостей от содержания Al таких свойств кварца, как температура инверсии и иррадиационное обесцвечивание, фактически в любом образце бесцветного кварца в большем или меньшем количестве присутствует алюминий. С увеличением содержания Al в общем возрастает объем элементарной ячейки и уменьшается температура инверсии. Количество Al, присут-

[1] По данным И. Е. Каменцева (Вест. Лен. уч-та. № 18, вып. 3, 109, 1962), полученным при исследовании изверженных пород Малого Хингана, содержание примесей в структуре и параметры элементарной ячейки кварца уменьшаются по мере падения температуры кристаллизации. Автор рассмотрел эту проблему и теоретически (Геохимия, № 6, 586, 1963). (В этих же статьях см. библиографию русских работ.) — *Прим. ред.*

Таблица 19

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КВАРЦА ПО ДАННЫМ АНАЛИЗОВ ВЫСОКОЙ ТОЧНОСТИ

	Бесцветный, Хот-Спрингс, Арканзас	Бесцветный, Палермо, Нью-Гэмпшир	Дымчатый, Бразилия	Дымчатый, Амелья, Виргиния	Розовый, Оверн, Мэн	Розовый, Бразилия	Розовый, Россинг, Ю.-З. Африка	Розовый, Олбани, Мэн	Аметист, округ Делавэр, Пенсильвания	Аметист, Уругвай
Li	0,0005		0,0004		0,0038		0,0038			
Na	0,0004		0,0000		0,0011		0,0104			
K	0,0002		0,0000		0,0001		0,0010			
Al	0,0008	0,0002	0,0008	0,0003	0,0101	0,0002	0,0004	0,0004	0,0000	0,0004
Fe	0,0000	0,0007	0,0005	0,0019	0,0103	0,0000	0,0006	0,0003	0,0008	0,0216
Mn	0,00002	0,00000	0,00002	0,00004	0,00005	0,00000	0,00004	0,00005	0,00000	0,00000
Ti	0,0001	0,0004	0,0002	0,0002	0,0015	0,0026	0,0011	0,0013	0,0000	0,0004
Уд. вес (25°)	2,64847		2,64848		2,64797					
Ne (25°, Na)	1,544258		1,544214		1,544226	1,544241				
No	1,553380		1,553369		1,553357	1,553368				
a_0 (25°, Å)	4,91350		4,91289		4,91320	4,91376				
c_0	5,40507		5,40442		5,40474	5,40534				
Температура инверсии:										
при нагревании	573,3°		573,4°		572,2°	570,5°				
при охлаждении	573,3°		573,2°		572,1°	570,3°				

Аналитики Дж. А. Максуэлл и Р. Б. Эллестед; физические константы приведены по Фронделю и Херлбуту [15]. Щелочи определялись на пламенном фотометре; Ti и Mn — колориметрически; Fe — методом тиоглицериновой кислоты, а Al — методом ауринтрикарбоксиловой кислоты с использованием фотоэлектрического колориметра. Валентность Mn, Ti и Fe не определялась. Анализировались крупные навески дробленого и обработанного кислотой материала, растворенного в HF и H_2SO_4, откорректированных на чистый реагент.

Удельный вес ($г/см^3$) в вакууме при 25° определялся с точностью ±0,0001. Точность показателей преломления ± 0,00001. Точность параметров элементарной ячейки ± 0,0001 (Арканзас) и ±0,00015 (другие образцы).

Таблица 20

СПЕКТРАЛЬНЫЕ АНАЛИЗЫ КВАРЦА [14]

	Бесцветный, искусственный	Бесцветный, искусственный	Бесцветный, искусственный	Бесцветный искусственный	Бесцветный, изверж. порода	Дымчатый, Калифорния	Дымчатый, Бразилия (?)	Аметист, Бразилия	Аметист, Бразилия	Розовый, место взятия неизвестно
Ag	0,0001	0,0001	0,001	0,0001	0,0001	Не обн.	0,0001	0,0001	<0,0005	0,0001
Al	0,003	0,003	0,01	0,03	>0,01	0,01	~0,01	>0,01	0,005	≫0,01
Ca	0,0003	~0,001	~0,001	~0,001	~0,01	0,003	0,003	0,003	>0,0005	0,003
Cr	0,0003	0,0003	0,0003	0,001	0,003	0,0003	Не обн.	Не обн.	<0,002	Не обн.
Cu	0,001	0,001	0,003	0,003	~0,0001	0,01	<0,0001	>0,0001	<0,0005	~0,0001
Fe	0,003	~0,001	~0,001	0,01	~0,01	0,001	>0,01	0,01	>0,005	>0,01
Li	0,0003	0,0001	0,0003	0,01	Не опр.	0,0003	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Mg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,003	0,01	~0,003	~0,001	~0,001	<0,0005	~0,001
Na	0,003	0,003	0,003	0,003	Не опр.	0,003	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Ti	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,003	Не обн.	Сл. (?)	Сл. (?)	Не обн.	0,003
(См. примечания)		[1]	[2]	[3]	[4]				[5]	
a_0 (25°, Å)	4,9134	4,9133	4,9132	4,9139	4,9138	4,9132	4,9131	4,9134	4,9131	4,9141
c_0	5,4049	5,4051	5,4052	5,4052	5,4047	5,4050	5,4051	5,4047	5,4047	5,4052

Абсолютные значения содержаний элементов могут быть меньше или больше приведенных в 0,3–3 раза. Точность параметров элементарной ячейки ± 0,0002 kX.

[1] Также Ge 0,01.

[2] Также Bi 0,001 (?); Pb 0,003; Rb 0,03.

[3] Также Ge 0,1.

[4] Также Ni 0,001; Pb 0,003.

[5] Также Ni 0,001; Pb<0,05.

Таблица 21

СПЕКТРАЛЬНЫЕ АНАЛИЗЫ КВАРЦА ИЗ ГРАНИТА И ПЕГМАТИТА [16]

	Ti	Al	Mg	Na	Sn	Ca
Гранит	6	9	10	5	—	8
	7	7	9	3	—	10
	5	9	7	5	1	—
	4	9	7	8	1	9
	5	9	7	8	1	—
	7	7	6	5	1	6
	6	8	6	3	1	—
	5	8	6	3	1	—
	5	9	5	3	2	—
	5	8	5	5	7	—
	5	9	4	5	—	—
	4	9	4	5	—	—
	5	9	4	3	1	—
	3	9	2	3	1	—
Пегматит	5	8	3	3	1	—
	3	7	3	3	1	—
	6	7	2	3	1	—
	3	6	2	3	1	1
	3	7	2	3	1	—
Прозрачный	1	7	2	3	—	4
Белый	3	6	2	3	1	—
Дымчатый	5	7	2	3	1	—
Белый	5	6	2	3	1	—(Ag 4)
Серый	6	9	2	3	1	—
Молочно-белый	4	8	2	3	—	—
Дымчатый	4	7	2	3	1	—

Цифры означают интенсивность в десятибалльной шкале. Применённый метод не позволял определять следующие элементы: Ni, Co, Cr, Ag, Zn, Cd, Sb, Mo, Nb, Ta, Li, Rb, Ge, Ga, Tl, Sc, Cs, редкие земли.

ствующего в твердом растворе кварца, возрастает по мере увеличения температуры его кристаллизации, как об этом удается судить по изменениям температуры инверсии образцов, отобранных в различных геологических условиях [2], и изменениям параметров элементарной ячейки некоторых образцов искусственного кварца [3]. Содержание Al выше в кварце из гранитов, нежели из ассоциирующих с ними пегматитов (см. табл. 21). В монокристаллах содержание Al и других элементов-примесей

Таблица 22

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДЫМЧАТОГО КВАРЦА [17]

Цвет	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	Место взятия
Темный коричневатый коричневый	0,003	0,001	0,0001	Колорадо
	0,000	0,001	0,0000	Мэн
	0,000	0,001	0,0000	»
	0,03	0,002	0,0005	Колорадо
	0,001	0,002	0,0003	Онтарио
	0,001+	0,001+	0,0005	»
	0,000	0,001	0,0001	Новая Шотландия
Дымчатый коричневый	0,001	0,001	0,0000	Сибирь
	0,008	0,008	0,0000	Мэн
	0,001	Сл.	0,0002	Нью-Йорк
	0,003+	0,001	0,0001	Северная Каролина
	0,004	Сл.	0,0002	Нью-Йорк
Бледно-серый коричневый	0,003+	0,001	0,0000	Коннектикут
	0,005	Сл.	0,0002	Пенсильвания
	0,000	Сл.	0,0001	Херкимер, Нью-Йорк
	—	0,001	0,0001	Хот-Спрингс, Арканзас
Почти бесцветный	0,003	Сл.	0,0000	Швейцария

Таблица 23

СПЕКТРАЛЬНЫЕ АНАЛИЗЫ ИСКУССТВЕННОГО КВАРЦА [18]

Элемент	Содержание в кварце, %	Содержание в растворе	Термический градиент в автоклаве, °С
Ge	0,3	0,2 н. Ge^4	339—381
	0,1	0,2 н. Ge^4	344—385
	0,3	0,5 н. Ge^4	325—358
	0,1	0,2 н. Ge^4	287—341
Al	0,01	0,015 н. Al	330—370
	0,02	0,015 н. Al	351—390
	0,005	0,03 н. Al	320—376
	0,01	0,015 н. Al	332—348
Pb	0,1	0,06 н. Pb^4	315—395
	0,02	0,05 н. Pb^4	345—378
Sn	0,03	0,018 н. Sn^4	311—341
Ag	0,2	0,05 н. Ag	350—365

Таблица 24

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АМЕТИСТА [17]

Цвет	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	Место взятия
Темно-фиолетовый	0,35	Сл.	0,0002	Не известно
	0,24	0,0005	0,0001	Уругвай
	0,06	Сл.	0,0000	Озеро Верхнее
	0,05	0,001	0,0001	Не известно
	0,02	Сл.	0,0000	Род-Айленд
Фиолетовый	0,07	0,001	0,0080	Карл-Маркс-Штадт
	0,03	0,001	0,0011	Корея
	0,02	Сл.	0,0015	Гуанахуато, Мексика
	0,006	Сл.	0,0002	Аспен, Колорадо
	0,005	Сл.	0,0002	Северная Каролина
Бледно-фиолетовый	0,011	Сл.	0,0004	Мадагаскар
	0,007	Сл.	0,0002	Северная Каролина
	0,006	Сл.	0,0000	Округ Далавэр, Пенсильвания
	0,005	Сл.	0,0001	Округ Джефферсон, Монтана
Очень бледно-фиолетовый	0,015	Сл.	0,0002	Япония
	0,004	0,001	0,0021	Гуанахуато
	0,004	Сл.	0,0002	Округ Айрделл, Северная Каролина

Таблица 25

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АМЕТИСТА И РОЗОВОГО КВАРЦА [19]

	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Место взятия
Аметист	0,00199	0,00036	0,0775	Виргиния
	0,00166	0,00068	0,0382	Монтана
	0,00145	0,00085	0,0404	»
	0,00521	0,00029	0,0935	Бразилия
	—	0,0002	—	Колорадо
Розовый кварц	0,00577	0,00052	0,0679	»
	0,00139	0,00068	0,0399	Южная Дакота
	0,00269	0,00017	0,0578	Гренландия
	0,00288	0,00074	0,0351	Южная Дакота
	0,00288	0,00036	0,0042	» »
	0,00405	0,00018	0,0067	Парис, Мэн
	0,00289	0,00057	0,0032	Коннектикут
	0,00293	0,00017	0,0040	Нью-Йорк
	—	0,00012	—	Не известно

Таблица 26

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РОЗОВОГО КВАРЦА [20]

Цвет	MnO	TiO_2	Fe_2O_3	CoO	Li_2O	Al_2O_3	Место взятия
Очень густой розовый	0,0005	0,004+	0,016				Россинг
Густой розовый	0,0006	0,003	0,008	0,0001	0,00X		Мадагаскар
	0,0005	0,004	0,022	0,0000+	0,0X—0,00X		Южная Дакота
	0,0002+	0,003	0,005				Чехия
	0,0003	0,004	0,010				Рабенштейн
Розовый	0,0004	0,003	0,007	0,0001	0,00X	0,06	Бразилия
	0,0004	0,006	0,007				Калифорния
	0,0003	0,003	0,012				Южная Дакота
	0,0002+	0,002+	0,006	0,0000+		0,16	Цвизель, Бавария
	0,0002	0,003	0,006				Калифорния
Бледно-розовый	0,0002+	0,003+	0,006				Мэн
	0,0002+	0,003	0,006	0,0000+	0,0X—0,00X	0,12	Нью-Гэмпшир
	0,0002	0,003	0,008				Коннектикут
	0,0001+	0,003+	0,005				Нью-Гэмпшир
	0,0002+	0,003	0,007				Япония
	0,0003	0,003	0,007				Коннектикут
	0,0002	0,003+	0,004				»
	0,0002+	0,003	0,013				Калифорния
Очень бледно-розовый	0,0002	0,003	0,006	0,0001	0,0X—0,00X	0,12	Бедфорд, Нью-Йорк
	0,0002+	0,002+	0,012				Калифорния
	0,0002	0,003	0,012				Мэн
Белый	0,0005	0,003	0,008	0,0001	0,00X	0,13	Мадагаскар
	0,0002+	0,005					Нью-Гэмпшир
	0,0003+	0,006	0,007				Калифорния
	0,0002	0,003					Нью-Гэмпшир
	0,0003+	0,003	0,003	Нет	0,00X	0,12	»
	0,0002+	0,003+					»

Li, Co и Al определялись лишь в отмеченных образцах; Li определялся визуально пламенным методом, а Mn и Ti — колориметрически. Во всех образцах обнаружены воздух при прокаливании в количестве 0,1—0,2%.

Таблица 27

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГОЛУБОГО КВАРЦА

TiO_2	Fe_2O_3	Место взятия	Литературный источник
0,069	0,539	Виргиния	[10]
0,05—0,07	0,65—0,70	Швеция	[9]
0,03	0,011	Индия, чарнокиты	[4]
0,024	0,006	» »	
0,020	0,005	» »	
0,018	0,004	» »	
0,014	0,004	» »	
0,002	0,001	» »	
0,025	0,010	Майсор, гнейсы	
0,024	0,012	» »	
0,028	0,005	» »	
0,017	0,015	» »	
0,025	0,005	Майсор, граниты	
0,024	0,004	» »	

распределяется неоднородно и колеблется от зоны к зоне (см. разд. «Зональная и секториальная структуры»). В бесцветных кристаллах кварца из альпийских кварцепроявлений содержание Al, Li и H выше, чем в дымчатых, и достигает наибольшей величины в несовершенных кристаллах с зонами, характеризующимися различным двупреломлением. Содержание Al связано прямой зависимостью с содержанием Li и H и в меньшей степени — с содержанием Na. При анализе 40 образцов кварца выявились следующие пределы содержаний и их средних значений (в скобках) элементов-примесей (в ч. на млн. атомов Si) [24]:

	Al	Li	Na	H
Дымчатый кварц	13—60 (41)	2,5—37 (22)	~1—25 (<9)	3—22 (8)
Бесцветный кварц	30—140 (82)	10—105 (45)	<2—30 (<6)	<1—55 (16)
Зональный кварц	300—1700 (1138)	105—1250 (516)	20—40 (25)	35—1200 (464)

В кварце, как правило, присутствуют щелочи в количествах $0{,}000X - 0{,}00X\%$. Точность определения их содержания не позволяет установить стехиометрические их соотношения с количеством присутствующего Al или других катионов. Предполагают, что щелочи, главным образом Li и Na, занимают интер-

стициальные положения в твердом растворе и компенсируют входящий в состав кварца Al. Парное вхождение Li и Al в состав кварца отчетливо выявляется при выращивании искусственных кристаллов в растворах, насыщенных $LiAlSiO_4$. Искусственно полученный кварц имел относительно крупную элементарную ячейку с параметрами a_0 4,904 и c_0 5,3950 (kX при 25°) и растянутый интервал превращения при 556° (нагревание) и 565° (охлаждение). В некоторых химических анализах, например розового кварца, содержание Li и Na бывает значительно больше, чем количества их, необходимые для компенсации валентностей присутствующего в этих образцах Al. Литий, а также Na и K легко диффундируют сквозь кварц в направлении, параллельном оси *c* при температурах 300—500° в электрическом поле с разницей потенциалов в несколько сот вольт на 1 мм [5]. Значительно меньше коэффициент диффузии у Mg, Ca, Fe [2] и Al. Обычные в кварце твердые включения, а также газовые пузырьки и полости с захваченной жидкостью (см. разд. «Включения в кварце») могут быть причиной кажущегося содержания щелочей и других катионов. Для зерен кварца метаморфических и осадочных пород характерны микроскопические включения других минералов, компоненты которых искажают химические анализы кварца [22]. Жидкие включения являются источником небольших количеств CO_2, N и H_2O, часто отмечающихся в кварце в количествах порядка 0,0*X*%. К числу веществ, обнаруженных в кварце, для которых установлено или предполагается аналогичное происхождение, относятся NH_3, SO_2, H_2S, F, Cl и органические вещества. Галоиды, вероятно, присутствуют в форме соединений с щелочами в захваченном кварцем растворе солей. Указывалось также на присутствие в кварце тиоцианата окисного железа, что, однако, не было достоверно доказано [6].

Присутствие в кварце (OH) было установлено методом инфракрасной спектроскопии [7]. Предполагается, что гидроксил занимает позиции ионов кислорода, в связи с чем сбалансированность зарядов, очевидно, должна обеспечиваться вхождением в решетку кварца Al или других трехвалентных ионов. Содержания ионов (OH) количественно не установлены. Однако ясно, что количество (OH) меняется от одной зоны роста кристалла к другой. Основные количества воды, обнаруживаемой определением потерь при прокаливании, вероятно, связаны с жидкими включениями и пленками влаги, адсорбированной из воздуха на поверхности порошковатых образцов [8].

В состав розового кварца пегматитов и зернистого кварца некоторых метаморфических и изверженных пород в относительно больших количествах входит (по типу твердого раствора) Ti^{4+} (см. разд. «Разновидности кварца»). В химических анализах

этих разновидностей кварца обычно присутствует 0,00*X*% TiO_2. Предполагается, что температура кристаллизации такого кварца была значительно выше, чем хорошо ограненных идиоморфных кристаллов гидротермальных жил. Порядок содержания Ti в кристаллах бесцветного и дымчатого кварца обычно бывает 0,000*X*% или меньше. В аметисте иногда присутствуют иголочки рутила, однако не ясно, представляют ли они продукт распада твердого раствора или механические включения (см. табл. 20, 24 и 25). По-видимому, Ti замещает атомы Si в четверной координации и обычно в значительной мере выпадает из твердого раствора в виде ориентированных микроскопических иголочек рутила (см. разд. «Ориентированные сростки»), в связи с чем проявляется астеризм в кристаллах кварца, а также переливчатость в выточенных из таких кристаллов шарах или должным образом ориентированных кабошонах. Часто рутил встречается в кристаллах кварца и в форме макроскопических волосовидных или игольчатых включений, которые были механически захвачены в процессе роста кристаллов кварца, а не образовались в результате распада твердого раствора (см. разд. «Включения в кварце»).

Важное значение в составе кварца некоторых изверженных пород имеет магний (см. табл. 20, 21), но он присутствует лишь в очень небольших количествах порядка 0,000*X*% и меньше. Однако этот компонент не всегда устанавливается при анализе. Нормально Mg находится в шестерной координации с кислородом, и, следовательно, этот элемент при вхождении в твердый раствор кварца скорее должен занимать интерстициальные позиции, но не замещать атомы Si, находящиеся в четверной координации. В низкотемпературном кварце, возникшем в результате инверсии высокотемпературного кварцевого раствора, установлена парная изоморфная примесь (по типу твердого раствора) Mg и Al в количестве около 8% $MgAl_2O_4$.

В кварце обычно присутствует в относительно небольших количествах Mn (0,000*X*% и меньше). Его присутствие не обусловливает ни появления каких-либо характерных разновидностей кварца, ни специфической окраски, как, например, это имеет место в отношении аметиста или розового кварца. В аметист в относительно больших количествах входит трехвалентное железо (до 0,0*X* — 0,*X*%; см. табл. 24, 25), в довольно значительных количествах присутствует оно и в розовом кварце. В аметисте Fe, вероятно, не входит в твердый раствор, а присутствует в виде коллоидально диспергированных частичек окислов железа (см. «Аметист» в разделе, посвященном разновидностям кварца). В бесцветном или дымчатом кварце содержание Fe сравнительно низкое и изменчивое, а способ его вхождения в

состав этих разновидностей кварца остается неизвестным. В относительно небольших количествах или в виде следов в кварце присутствует ряд других элементов: Rb, Cs, Ca, Ba, Pb, Ag, Sn, Cu, Zn, V, Cr, Zr, и U. Пока не выяснено, в какой форме находятся в кварце эти элементы — в качестве компонентов твердого раствора или компонентов, входящих в состав жидких и твердых включений.

Колебания состава бесцветного кварца очень незначительны — меньше, чем почти у всех других минералов. Среди обычных естественных твердых фаз еще меньшие вариации состава обнаруживают, по-видимому, лишь алмаз, графит и лед. Причинами такого свойства бесцветного кварца являются сложные кристаллохимические и геохимические факторы. Небольшие размеры иона Si препятствуют вхождению в твердый раствор кварца таких четырехвалентных ионов, как Ti, Zr, Sn, Th и U, размеры которых значительно больше, в связи с чем они обычно находятся в более высокой координации с кислородом. Самый мелкий из этих ионов Ti^{4+} встречается в виде изоморфной примеси, замещающей Si, в розовом кварце, а при высоких температурах входит в другие полиморфные модификации SiO_2 в несколько бо́льших количествах. Ионы четырехвалентных Ge и Si близки по размеру, и одна из полиморфных модификаций GeO_2 изоструктурна с кварцем. Хотя Ge^{4+} входит в твердый раствор синтетического кварца (см. табл. 23) [18], в природном кварце этот элемент отсутствует или появляется лишь в виде ничтожных следов. В значительно больших количествах Ge замещает Si в некоторых силикатах, особенно в силикатах, отличающихся от каркасных [13]. Такие различия в поведении этих двух элементов обусловлены резкой разницей величин их кларков в земной коре и относительно высокой растворимостью соединений Ge.

Вхождение в решетку твердого раствора кварца трехвалентных ионов определяется как размерами их ионных радиусов, так и необходимостью соответствующего вхождения или удаления ионов из других структурных позиций для обеспечения компенсации валентностей. Из числа трехвалентных ионов относительно близок к Si алюминий, у которого соотношения с кислородом соответствуют критической величине, обусловливающей вхождение в позиции с четверной или шестерной координацией. Замещение алюминием кремния в четверной координации — это основа всей кристаллохимии силикатов. Однако в кварце, имеющем простой состав и структуру с относительно плотной упаковкой, возможности компенсации зарядов трехвалентных ионов довольно ограничены. Основные возможности для осуществления изоморфизма такого типа заключаются в совмест-

ном вхождении мелких одновалентных ионов в интерстициальные позиции, которые слишком малы в структуре кварца для K и более крупных ионов, а также в одновременном замещении ионами (OH) атомов кислорода. Однако последний механизм приводит к разрушению каркаса тетраэдров, так как ион (OH) не может связывать два атома Si, как это имеет место в отношении двухвалентного O. Компенсация зарядов, связанная с удалением атомов кислорода, не была установлена в SiO_2, и, по-видимому, это неосуществимо ввиду высокой энергии связи Si и O. В кварце не удалось достоверно установить компенсации валентностей при парном вхождении таких пятивалентных ионов, как P или As, в позиции кремния, хотя у соединений $AlPO_4$ и $AlAsO_4$ имеются полиморфные модификации, изоструктурные с кварцем. Замещение Si алюминием сильнее проявляется в относительно открытых структурах высокотемпературных модификаций SiO_2 — тридимите и кристобалите. Именно из этих последних модификаций, а не из кварца посредством более или менее идеализированных схем выводятся структуры многочисленных алюмосиликатов. В большем масштабе в высокотемпературных модификациях SiO_2 осуществляется замещение кремния окисным железом. Из числа других трехвалентных ионов, способных входить в решетку кварца, следует рассмотреть Mn^{3+} и B. Бор, обладающий значительно меньшим по сравнению с Si ионным радиусом, встречается как в четверной, так и в тройной координации с кислородом. Он входит в различные силикаты в виде тетраэдров (BO_4) или групп (BO_3OH), замещающих SiO_4. Это замещение, однако, проявляется обычно не в виде примеси в изоморфных сериях, а в виде минерала постоянного состава. Содержание B в кварце колеблется от ~0,5 до 34 ч. на млн., причем в большинстве анализов оно не превышает 2 ч. на млн. [23]. Обычно присутствует марганец, но в относительно небольших количествах, и валентность его неизвестна.

Кварц как определенный субъект известен с древнейших времен. Однако состав кварца и химизм кремния в общем оставались не установленными вплоть до XIX в. В 1823 г. Берцелиус получил посредством восстановления соединения K_2SiF_6 с использованием калия элементарный Si и определил главные его свойства. Берцелиус (1811 г.) показал, что кремнезем соединяется с основаниями в определенных пропорциях, при этом он рассматривал силикатные минералы как соли кремневой кислоты. Примерно в этот же период Берцелиус и другие исследователи синтезировали кремнезем посредством окисления Si и другими способами, причем были приблизительно определены весовые соотношения O и Si при образовании кремнезема. Четырехвалентная природа Si примерно до середины XIX в. не была

установлена достаточно точно, и до этого времени формула кварца представлялась разными авторами, как SiO, SiO_2 и SiO_3. Раньше кварц многие считали простейшей землей или элементом, главным образом в связи с его тугоплавкостью и устойчивостью к химическим воздействиям. Наиболее ранний известный химический анализ кварца был произведен Бергманом (1779 г.) [10], определившим в нем SiO_2 93, Al_2O_3 6 и CaO 1%; затем до 1810 г. анализы кварца и его разновидностей производились Клапротом (1795 г.) и другими исследователями. Многочисленные аналитические исследования кварца были предприняты с целью определения природы материала, пигментирующего аметист, дымчатый кварц и другие окрашенные его разновидности. Присутствие Fe и Mn в аметисте было отмечено Х. Розе (1800 г.), а Ti был обнаружен в розовом кварце из Рабенштейна Фуксом (1831 г.). В 1908 г. в бесцветном кварце методом спектрального анализа был определен литий [11]. Еще в 1753 г. Дж. Х. Потт показал, что горный хрусталь, зерна кварца и кремень качественно имеют одинаковый состав.

Ссылки на литературу

1. Гаюи упоминает шесть приблизительных анализов, появившихся в литературе до 1822 г. (Haüy, Traité de minéralogie, 2, 228, 1822), а большинство данных аналитических исследований по кварцу, его разновидностям и опалу были отражены в печати до 1915 г. и приведены в работах Раммельсберга, Делтера и Хинце (Rammelsberg, Mineralchemie, Leipzig, 2 ed., 162, 1875; Doelter, Handbuch der Mineralchemie, 2, Pt. 1, 118, 1914; Hintze, Handbuch der Mineralogie, 1, Abt. 2, 1266, 1915). Кроме того, были опубликованы и другие частные анализы, например в следующих работах: Dale, Trans. Engl. Ceram. Soc., 23, 211, 1924; Kennard, Am. Min., 20, 392, 1935; Keith, Tuttle, Am. J. Sci., Bowen Vol., 203, 1952; Петрун, Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 84, 191, 1955; Hurlbut, Am. Min., 31, 443, 1946; Becker, Min. Mitt., 6, 158, 1885; Weinschenk, Zs. Kr., 26, 396, 1896; Konta, Rozpra vy Ceskoslov. Ak. Věd., 64, № 4, 1951; Bray, Bull. Geol. Soc. Am., 53, 765, 1942.
2. Keith, Tuttle, 1952; Tuttle, Am. Min., 34, 723, 1949.
3. Frondel, Hurlbut, J. Chem. Phys., 23, 1215, 1955; Keith, Tuttle, 1952.
4. Frondel, Hurlbut, 1955.
5. Verhoogen, Am. Min., 37, 637, 1952; Wenden, Am. Min., 42, 859, 1957; Sosman, Properties of Silica, New York, 1927.
6. Nabl, Min. Mitt., 19, 273, 1900; Wöhler, Kraatz-Koschlau, Min. Mitt, 18, 304, 1899; Holden, Am. Min., 10, 203, 1921.
7. Brunner, Wondratschek, Laves, Naturwiss., 24, 664, 1959; Kats, Haven, Phys. Chem. Glass, 1, 99, 1960; Bambauer, Schwelz. min. pet. Mitt., 41, 335, 1961. О спектрографическом исследовании SiO_2 методом абсорбции инфракрасных лучей см. Dachille, Roy. Zs. Kr., 111, 462, 1959.
8. Koenigsberger, Min. Mitt., 19, 149, 1900.
9. См. Wurtz, Ann. chim. phys., 69, 355, 1863; Chem. Jahresber., 144, 1860; 211, 1864.

10. Bergman, De terra silicea, Upsala, 1779.
11. Curie, Gleditsch, C. R., 147, 345, 1908.
12. Keith, Tuttle, 1952; Stanley, Theokritoff, Am. Min., 41, 527, 1956.
13. Wickman, Geol. För. Förh., 65, 371, 1943.
14. Cohen Sumner, Am. Min., 43, 58, 1958.
15. Frondel, Hurlbut, 1955 (ранее не публиковавшиеся данные).
16. Tatekawa, Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, 21, ser. B, 183, 1954.
17. Holden, 1921.
18. Stanley, Theokritoff, 1956; кроме того, Cohen, Smith, J. Chem. Phys., 28, 401, 1958, а также Augustine, Hale, J. Chem. Phys., 29, 685, 1958.
19. Watson, Beard, Proc. U. S. Nat. Mus., 53, 553, 1917.
20. Holden, Am. Min., 9, 75, 101, 1924.
21. Pott, Lithogéognosie, Paris, 1753.
22. Keller, Littlefield, J. Sed. Petrol., 20, 74, 1950.
23. Harder, Nachr. Ak. Wiss. Gottingen, III, Math.-phys. Kl., 5, 67, 1959.
24. Bambauer, Schweiz. min. pet. Mitt., 41, 335, 1961.

РАСТВОРИМОСТЬ

Кварц не подвергается заметному растворению в HCl, HNO_3 или H_2SO_4, но легко растворяется в HF и теплых концентрированных растворах NH_4HF (см. разд. «Эффекты травления»). Кварц медленно растворяется при воздействии щелочных растворов в условиях комнатной температуры (легче растворяются микрокристаллические разновидности), однако он интенсивно разлагается такими щелочными растворами, как NaOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2SiO_3 или $Na_2B_4O_7$, в герметических сосудах при повышенных температурах и давлениях. Кварц также легко растворяется при сплавлении с бурой, NaOH или Na_2CO_3 и с $KHSO_4$ при дополнительном введении фторидов.

Равновесная растворимость кварца в воде при комнатной температуре колеблется по опубликованным данным [7] от 6 до 30 ч. на млн. и, вероятно, составляет в действительности около 7 ч. на млн. Определение растворимости в лабораторных условиях осуществляется с большим трудом, так как для достижения равновесия требуется много времени. Растворимость так называемого аморфного кремнезема в воде при комнатной температуре значительно больше, чем кварца, и при 25° колеблется в пределах 100—140 ч. на млн. Под аморфным кремнеземом в данном случае понимаются водные или безводные кремнеземистые гели, золи кремнезема, кремнеземистые стекла, опаловый кремнезем скелетов таких кремневыделяющих организмов, как диатомеи, а также — в той или иной мере — опал. Эти вещества в действительности не полностью аморфны, но обычно имеют участки локальной упорядоченности или состоят из кристаллических частиц чрезвычайно мелких размеров, которые по данным дифрактограмм обладают строением типа структуры

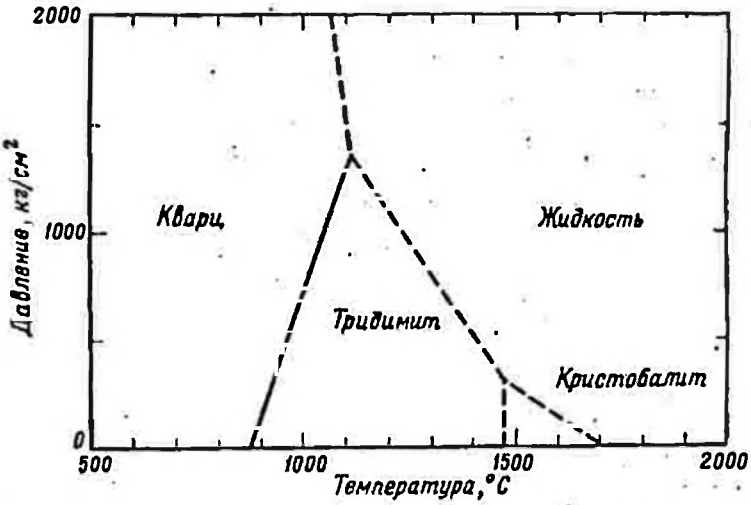
кристобалита. Такая кристобалитовая структура, вероятно, более или менее разупорядочена и может содержать в интерстициях в качестве стабилизирующего агента H_2O или другие компоненты.

Растворимость аморфного кремнезема при обычных температурах практически не зависит от pH в пределах его значений от 1 до 9. Этот кремнезем в истинном растворе находится главным образом в форме кремневой кислоты или $Si(OH)_4$, которая, вероятно, при дальнейшей гидратации переходит в истинный раствор. При значениях pH около 9 и выше растворимость кварца быстро возрастает вследствие ионизации H_4SiO_4. По крайней мере до 100° величина pH, при которой начинает возрастать растворимость, не зависит от температуры. Растворимость понижается в случае присутствия ионов Al^{+++} и, по-видимому, других ионов, которые реагируют с образованием относительно нерастворимых силикатов. Однако она не изменяется сколько-нибудь существенно в присутствии NaCl в концентрациях, соответствующих солености морской воды. При повышении температуры растворимость возрастает примерно до 400 ч. на млн. при 100° и до 800 ч. на млн. при 200° С [2]. Скорость достижения равновесия растворимости также увеличивается при повышении температуры.

В высококремнеземистой области системы $SiO_2 — H_2O$ линия ликвидуса кристобалита понижается от воздействия паров воды, и при давлении пара выше приблизительно 400 *кг/см*^{2} расплавленный тридимит непосредственно переходит в водную жидкость. При давлении паров воды приблизительно выше 1400 *кг/см*^{2} тридимит не образуется в качестве стабильной фазы, и кварцевые расплавы непосредственно переходят в водную жидкость (фиг. 78).

Растворимость кремнезема в воде в этой области, где нормально должны были бы существовать в качестве твердых фаз кристобалит или тридимит, не установлена, но предполагается, что она должна быть выше, чем растворимость кварца в области его устойчивости. Растворимость кристобалита, вероятно, близка к растворимости аморфного кремнезема. Водные растворы, насыщенные по отношению к этим модификациям, должны быть пересыщенными по отношению к кварцу. Однако в низкотемпературных лабораторных условиях из насыщенных растворов кремнезема, полученных за счет аморфного кремнезема, кварц не отлагается со сколько-нибудь заметной скоростью. В общем в процессе охлаждения из насыщенных растворов при относительно низкой температуре выпадает в осадок коллоидальный кремнезем, или гель кремнезема, который состоит из кристобалита или при старении переходит в кристаболит как в метаста-

бильную фазу. Это аналогично кристаллизации метастабильного кристобалита вместо устойчивой фазы при охлаждении кремнеземистого стекла до температуры ниже области устойчивости кристобалита. При относительно более высоких температурах кристобалитоподобная фаза в упомянутом выше аморфном



Фиг. 78. Качественная диаграмма состояния высококремнеземистой части системы SiO_2—H_2O в координатах давления и температуры.

кремнеземе в присутствии воды быстро перекристаллизовывается в кварц. В присутствии раствора, насыщенного кремнеземом, и избытка твердого аморфного кремнезема при такой же температуре кристобалит должен превращаться со временем в кварц; при этом равновесие растворимости кварца достигается дополнительной кристаллизацией непосредственно кварца. Переход метастабильного кристобалита в кварц в гидротермальных условиях при относительно высоких температурах проявляется, например, в образовании мохового агата и агатовых жеод в изверженных породах и туфах, в которых халцедоновый кварц возникает за счет первоначального геля кремнезема или опала.

Ссылки на литературу

1. Reviews in Alexander, Heston, Iler, J. Phys. Chem., 58, 453, 1954; Iler, Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Ithaca, New York, 1955; Krauskopf, Soc. Econ. Paleont. Min. Spec. Publ., 7, 4, 1959; Siever, Am. Min., 42, 821, 1957. См. также Meier, Schuster, Zs. anorg. Chem., 196, 220, 1931; Wyart, Sabatier, C. R., 238, 702, 1954.
2. Kennedy. Econ. Geol., 45, 629, 1950; Morey, Hesselgesser, Econ. Geol., 46, 821, 1951; Wasserburg, J. Geol., 66, 559, 1958.
3. Tuttle, England, Bull. Geol. Soc. Am., 66, 149, 1955.

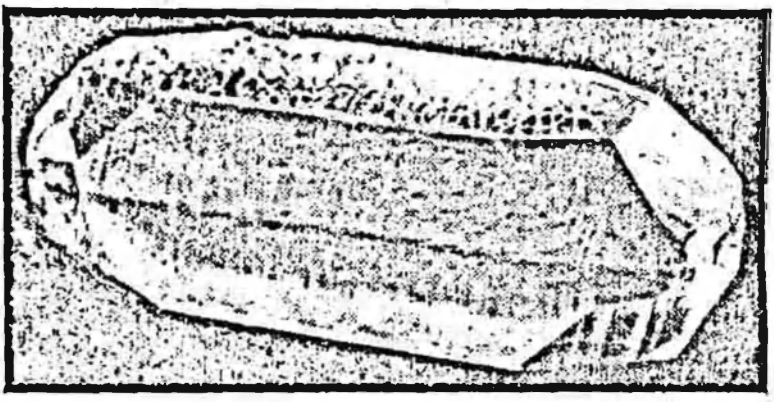
СИНТЕЗ

Кварц синтезируют различными путями [1], однако кристаллы размером больше 1 *мм* можно получить лишь в специфических условиях [6]. Первое сообщение в печати о синтезе кристаллов кварца было сделано Шафхэутлом [2], который нагревал в автоклаве при температуре около 100—120° свежеосажденный гель кремнезема в течение 8 дней. Искусственные кристаллы кварца заметных размеров и хорошего качества были впервые выращены гидротермальным способом Специем [3] в 1905 г. Этот исследователь первым применил зародыши кристаллов и термический градиент (в действительности градиент растворимости) для синтеза кварца в бомбах. В одном из его экспериментов с использованием водного раствора, содержащего 1,9% Na_2SiO_3 и 12,7% NaCl, зародышей диаметром 6 *мм* в условиях термического градиента между 165—180° и 320—350° был выращен чистый идиоморфный кристалл размером около 13 *мм*. В связи с недостатком и трудностями поставок природного пьезокварца во время второй мировой войны в США и в других странах были предприняты попытки синтеза крупных высококачественных кристаллов кварца. В настоящее время кристаллы кварца выращиваются в промышленных количествах с использованием метода основанный Специей. Синтез кварца можно рассмотреть в соответствии с применяющимися методиками.

Синтез кварца в растворах при повышенных температурах и давлениях. Наиболее успешно синтез кварца осуществляется за счет перекристаллизации кремнезема или роста кристаллов в условиях реакции в щелочных растворах, заключенных в стальные бомбы, в которых поддерживаются температура порядка 200—500° и давление до 25 000 *фунт/кв.дюйм*. При различных методах применяют нагревание обломков натрово-известковых или иных стекол в воде, нагревание геля кремнезема или сухой «кремневой кислоты» только с водой или в щелочных растворах, нагревание обломков кремнеземистого стекла или кварца в растворах NaOH, KOH или щелочных карбонатов. Размеры и качество кристаллов кварца, получаемых в этих экспериментах, сильно зависят от присутствия таких совместно растворяющихся веществ, как фториды, ионы различных металлов и органические соединения, например олеиновая кислота.

В промышленных масштабах бездефектные кристаллы кварца крупных размеров (фиг. 79) выращиваются в стальных бомбах, в которых поддерживается градиент температуры. Питающие обломки кварца, находящиеся в нижнем, относительно горячем конце бомбы, медленно растворяются, и кремнезем переносится конвекционными потоками растворов, содержащих

$NaOH$ или Na_2CO_3, а затем переотлагается вследствие уменьшения растворимости в верхней, относительно холодной части бомбы на зародышах кристаллов или пластинках, вырезанных из них, которые подвешены в растворе. Лучше использовать крупные обломки кристаллов кварца, а не гель кремнезема или



Фиг. 79. Выращенный гидротермальным способом кристалл синтетического кварца.

Длина кристалла 5,5 дюйма, вес 1,65 фунта. *Сверху* — грань (0001), *спереди* — $(2\bar{1}\bar{1}0)$, *справа* — $\{01\bar{1}1\}$, *слева* — $\{\bar{1}010\}$. Справа частично виден металлический крючок, на котором была прикреплена пластинка-затравка.

кремнеземистое стекло, так как последние приводят к развитию неконтролируемого процесса возникновения центров кристаллизации на стенках бомбы. Важными факторами в этом методе являются кристаллографическая ориентировка среза зародышевых пластинок и скорость роста кристаллов. Кристаллы наилучшего качества получаются при относительно медленном росте, около 0,08 дюйма и менее (грани {0001}) в течение 24 часов. При большей скорости роста кристаллы становятся трещиноватыми и мутными. Присутствие в растворе Al приводит к ухудшению качества кристаллов. За счет растворов, содержащих $NaOH$ и Na_2CO_3, на стенках стальных бомб может возникать защитный слой акмита. В присутствии солей калия сталь корродируется, и кристаллы кварца могут приобрести зеленую или желтую окраску в результате включения ионов Fe. Посторонние ионы, например Al, присутствующие в растворе, обычно входят в состав твердого раствора кварца в различных количествах в пределах секторов роста разных граней (см. разд. «Зональная и секториальная структуры») [1].

[1] О распределении примесей в искусственных кристаллах кварца и о связанной с этим разной степенью их оптической однородности см. Бутуз-

Градиент температуры, устанавливаемый в этой методике, может достигать 100° и изменяться в зависимости от размера и формы бомбы; средняя температура обычно составляет около 350°, а давление колеблется от 15 000 до 25 000 *фунт/кв. дюйм*. Из форм, ограничивающих кристалл, наибольшей скоростью роста обладает грань {0001}, если только она имелась в пластинке-затравке. Поверхность роста этой грани бывает неровной, бугристой. Если рост кристалла продолжается достаточно долго, грани {0001} исчезают вследствие расширения в боковом направлении граней *r* и *z*. Скорость роста форм *r* и *z* значительно больше, чем у граней призмы *m*, которые в свою очередь растут медленнее всех ограничивающих кристалл форм. Поскольку ось *a* кварца имеет полярный характер, скорость роста кристалла параллельно таким граням, как $(2\bar{1}10)$ и $(\bar{2}110)$, присутствующим в затравке, бывает различной; у правого кварца рост происходит быстрее в направлении $+X$. Искусственные кристаллы растут, достигая веса около 10 фунтов; при условии достаточно больших бомб могут быть получены и большие кристаллы. При использовании в качестве затравок выточенных шаров вырастают полиэдры, ограниченные формами *r*, *z* и *m*, со слабым развитием граней $\{20\bar{2}1\}$ и $\{51\bar{6}1\}$ [4].

Синтез кварца в водных растворах при обычных условиях. Имеются сведения об образовании кристаллов кварца при выпаривании растворов или золей кремнезема, однако эти данные не подтверждены более поздними исследованиями. В связи с этим можно полагать, что в экспериментах, вероятно, был получен лишь отвердевший гель (опал). В природных условиях кристаллы кварца могут возникать и при относительно низких температурах и давлениях. Они были найдены, например, в клеточатке растений. Описано образование кварца при воздействии расплавленной H_2SO_4 на гранулированный базальт при температуре 35—52° (что аналогично природному изменению изверженных пород при воздействии кислых сольфатар).

Синтез из паров. Образование кристаллического кремнезема установлено при разложении $SiCl_4$ и пропускании смешанных паров NaCl и KCl через кремнеземистое стекло. Кристаллическая фаза также образуется при действии перегретого пара на кремнезем и силикаты и при взрыве кремнезема и гексогена в присутствии некоторого количества воды и щелочей в условиях температуры 450—650° и очень высоких давлений в бомбе [5]. Кремнезем растворим в перегретом паре [7].

зов В. П., Тр. Всес. науч.-иссл. ин-та пьезооптич. мин. сырья, 4, вып. 2, 87, 1960.— *Прим. ред.*

Синтез из безводных расплавов. При раскристаллизации поликомпонентных безводных расплавов в атмосферных условиях получены высокотемпературный кварц, тридимит и кристобалит. Однако температура при таких экспериментах слишком высока, и получить таким способом собственно низкотемпературный кварц в результате непосредственной кристаллизации не удается. К числу экспериментов этого типа относятся: кристаллизация расплавленного риолита или других кремнеземистых пород в присутствии таких флюсов, как окисел молибдена, соединения галоидов или окисел вольфрама; плавление кремнезема в вольфрамате натрия или лития; кристаллизация силикатных или кремнеземистых стекол после отжига при высокой температуре.

Ссылки на литературу

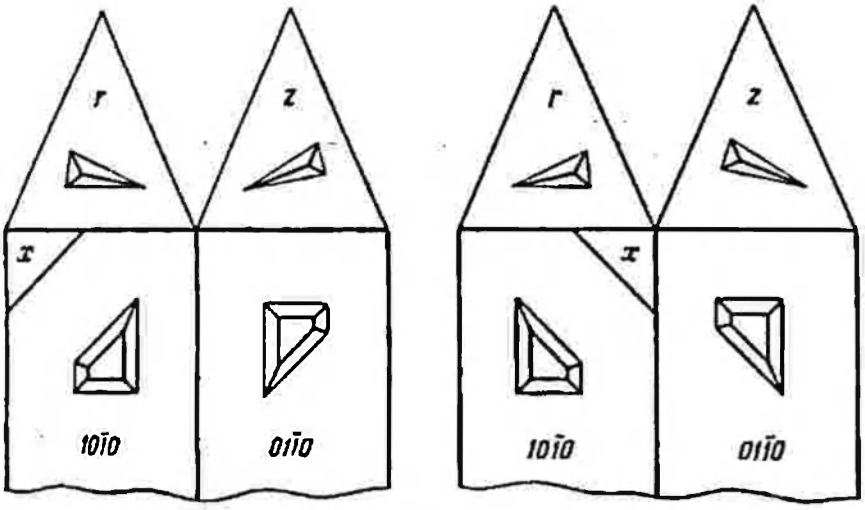
1. В работе Керра и Армстронга приведен обзор относительно старой литературы: Kerr, Armstrong, Bull. Geol. Soc. Am., 54, Suppl. I, 1943.
2. Schafhautl, Gelehrte Anzeigen Bayer. Ak., 20, 557, 1845.
3. Spezia, Atti accad. scl. Torino, 33, 289, 1898; 40, 254, 1905; 41, 158, 1905; 44, 95, 1908.
4. Hale, Hurlbut, Am. Min., 34, 596, 1949; см. также Lincio, Beitr Kryst. Min., I, 87, 1916; Nacken, Jb. Min., 1, 71, 1916.
5. Michel-Lévy, Wyart, Bull. soc. min., 69, 156, 1946; C. R., 212, 89, 1941; 210, 733, 1940; 208, 1594, 1939.
6. Buehler, Walker, Sci. Monthly, 69, 148, 1949; Ind. Eng. Chem., 42, 1369, 1950; Praagh, Geol. Mag., 84, 98, 1947; Hale, Science, 107, 393, 1948; Wooster, Wooster, Nature, 157, 297, 1946; Barrer, Nature, 157, 734, 1946; Swinnerton, Owen, Corwin, Sympos. Faraday Soc., № 5, 172, 1949; Brown et al., Min. Mag., 29, 858, 1952; Franke, Bull. soc. chim. France, 454, 1950; Friedman, Am. Min., 34, 583, 1949; Corwin, Swinnerton, J. Am. Chem. Soc., 73, 3598, 1951; Franke, Bull. soc. min., 75, 591, 1952; Walker, Ind. Eng. Chem., 46, 1670, 1954; Laudise, J. Am. Chem. Soc., 81, 562, 1959.
7. Morey, Hesselgesser, Econ. Geol., 46, 821, 1951; Wasserburg, J. Geol, 66, 559, 1958.

ЭФФЕКТЫ ТРАВЛЕНИЯ

Фигуры травления, образующиеся при воздействии естественных [1] или искусственных [2] растворителей на гранях кристаллов кварца, их срезах или кварцевых шарах, обладают трапецоэдрической (32) симметрией. Детали фигуры травления зависят от характера и концентрации растворителя, температуры и, до некоторой степени, от продолжительности воздействия. Описаны фигуры травления с аномальной симметрией [3].

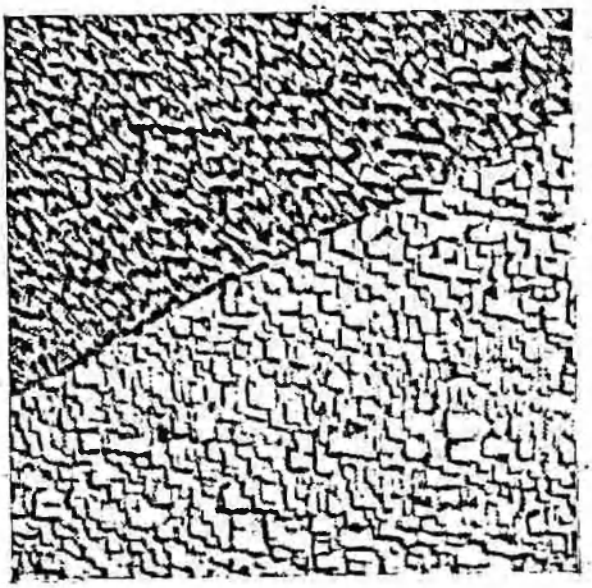
Фигуры травления помогают различать право- и левосторонние кристаллы, а также положительные и отрицательные формы.

Природное и искусственное травление можно также использовать для выявления наличия и вида двойников кварца. Ориентировка кристаллов кварца при изучении их морфологии или для технических целей при отсутствии полной огранки обычно решается посредством частной идентификации граней ромбоэдра головки кристалла. Для этого особенно удобно пользоваться

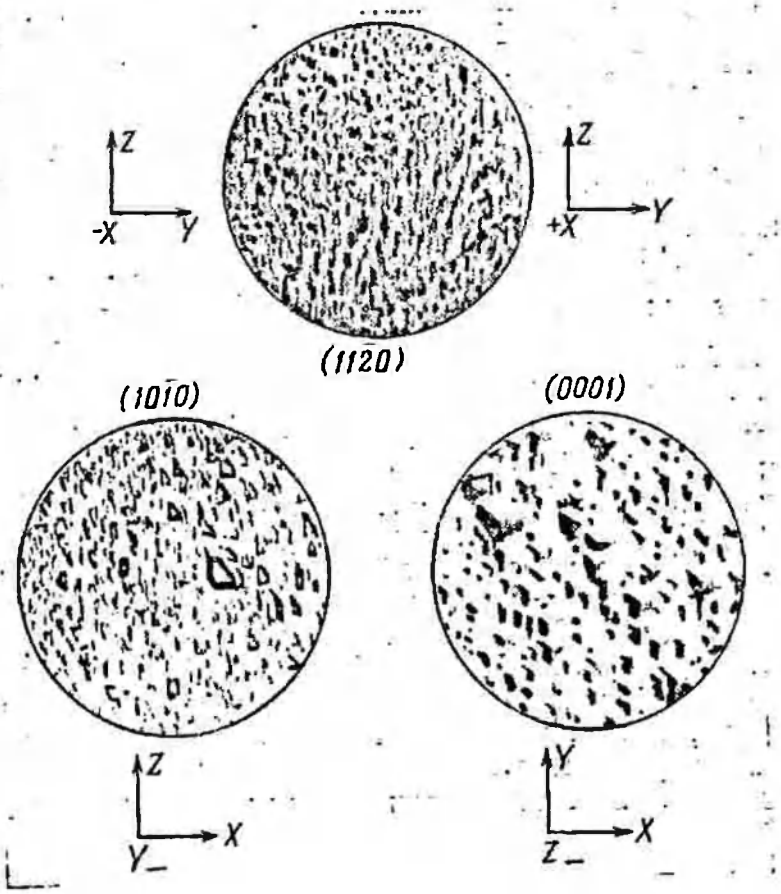


Фиг. 80. Схематизированная форма фигур травления, возникающих на гранях $r\{10\bar{1}1\}$, $z\{01\bar{1}1\}$ и $m\{10\bar{1}0\}$ правого и левого кварца.

фигурами травления. Форма фигур травления на положительной грани $r\{10\bar{1}1\}$ и отрицательной $z\{01\bar{1}1\}$ ромбоэдра и на гранях $m\{10\bar{1}0\}$ вполне определенна, а расположение этих фигур отражает лево- или правосторонний характер кварца (фиг. 80). Детали этих фигур могут быть самыми различными в зависимости от типа растворителя и условий травления. Растворение на грани $z\{01\bar{1}1\}$ происходит быстрее, чем на грани $r\{10\bar{1}1\}$. Протравленные поверхности грани z обычно бывают матовыми и тусклыми, фигуры травления на них относительно мелки и располагаются близко одна от другой, тогда как поверхности r остаются блестящими вследствие меньшего растворения, а фигуры травления на них располагаются более разобщенно, хотя и выражены резче. Грани r обычно бывают крупнее граней z (см. разд. «Габитус кристаллов»), но этот критерий для их различения недостаточно надежен, особенно в случаях нарушенных кристаллов. В результате естественного или искусственного травления на гранях ромбоэдра проявляются границы дофинейских двойников. При продолжительном травлении приполированные сре-



Фиг. 81. Микрофотография дофинейского двойника на протравленном срезе кварца.
Нижняя часть почти параллельна *r*, верхняя почти параллельна *z*.



Фиг. 82.

зи, параллельные или субпараллельные r, приобретают облик гонтовой крыши, тогда как срезы, параллельные z, становятся волнистыми. На фиг. 81 можно видеть облик протравленного сечения, перпендикулярного границе дофинейских двойников (r и z копланарны).

Грани призмы $\{10\bar{1}0\}$ протравливаются с бо́льшим трудом по сравнению с гранями ромбоэдра. На гранях призмы также возникают характерные фигуры травления, которые при достаточном их развитии позволяют определить тип энантиоморфизма кварца и полярность оси a (фиг. 80, 82). Травление на срезах $\{11\bar{2}0\}$ обычно изучается не непосредственно по возникающим фигурам, которые довольно неопределенны, а по обусловленным ими световым фигурам (см. разд. «Световые фигуры»).

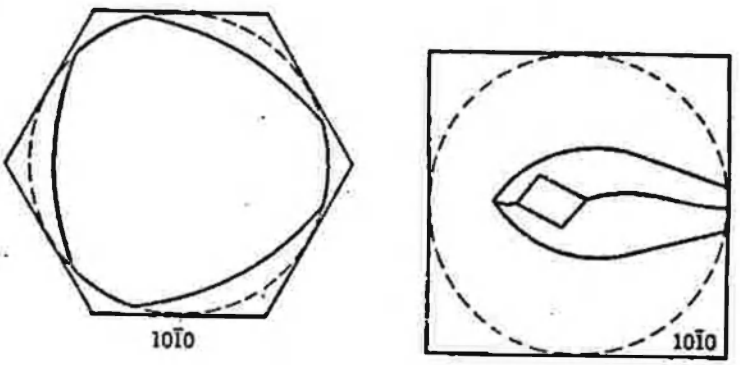
В плоскости грани $\{0001\}$, обычно исследуемой лишь в искусственных срезах, поскольку эта форма встречается у кристаллов кварца чрезвычайно редко, при травлении возникают трехсторонние пирамиды с апикальными ребрами, приблизительно перпендикулярными оси a и параллельными Y (фиг. 82). Каждое ребро указывает на $+Y$, т. е. на противолежащие грани призмы, над которыми должны располагаться грани $r\{10\bar{1}1\}$. Треугольные основания пирамид обычно неопределимы вследствие взаимного наложения, однако они, очевидно, приблизительно параллельны оси a. Угол ϱ между гранями пирамид обычно составляет 25—35°. Грани и ребра пирамид более или менее закруглены. При продолжительном травлении угол таких граней уменьшается и дополнительно возникают другие формы растворения, в том числе и обычные. Обычные формы невозможно распознать непосредственно под микроскопом. Однако отражения от них проявляются в винтообразных световых фигурах, соответствующих поверхности травления в целом и позволяющих различать характер энантиоморфизма кварца. Детали пирамид травления на поверхности $\{0001\}$ и связанные с ними световые фигуры, а в некоторой мере и ориентировка пирамид по отношению к оси a варьируют в зависимости от условий травления, особенно его продолжительности и концентрации растворителя. Важное значение имеет также характер обработки среза абразивом. Травление в процессе облучения обрабатываемой поверхности ультрафиолетовыми лучами приводит к уплощению и вращению пирамид. Направление вращения пирамид зависит от типа энантиоморфизма кварца. При некоторых условиях травления, особенно при травлении слабыми кислотами и полировке тонким абразивом, могут возникать гексагональные или трехсторонние пирамиды, осложненные вторичными гранями с углом наклона 60°. В соответствии с этими изменениями фигур

травления изменяются и световые фигуры, однако подобные соотношения не описаны достаточно точно.

В природном и искусственном кварце наблюдались трубчатые формы травления глубиной более 1 *см* [17].

СФЕРЫ ТРАВЛЕНИЯ

Для изучения процесса травления и скорости растворения кварца используются его отполированные шары [4]. Максимальная скорость растворения наблюдается в направлении оси *c*, а минимальная — вдоль оси $a(X)$ в направлении от того конца

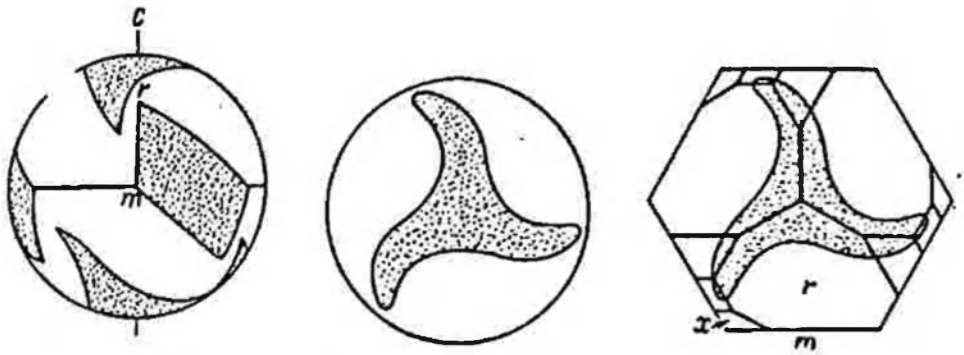


Фиг. 83. Скорость растворения шара из кристалла левого кварца.

Пунктирная линия — первоначальные границы шара; внутренние жирные линии — границы тела, возникшие после продолжительной обработки сферы *HF*. *Слева* — вид в направлении оси *c* (с контурами кристалла), *справа* — вид в направлении, перпендикулярном грани призмы.

этой полярной оси, который при сжатии приобретает положительный заряд. В противоположном направлении по этой оси кварц растворяется значительно быстрее. В результате таких особенностей растворения кварцевый шар после интенсивного травления приобретает треугольную линзовидную форму (фиг. 83). У слегка протравленного шара при рассматривании в пучке света таким образом, что фигуры травления на поверхности шара отражают свет агрегатно, обнаруживаются две главные особенности (фиг. 84): а) в местах выхода оси *c* на противоположных сторонах поверхности шара наблюдаются две равные треугольные области, искривленные в результате проекции на сферическую поверхность, при этом направление кривизны свидетельствует о характере энантиоморфизма кварца; б) в местах выходов осей *a*, приобретающих положительный заряд при сжатии, возникают три равных параллелограмма, центрами которых

служат выходы осей *a*. Четыре угла параллелограмма определяются полюсами граней *m* и *r*. Одна из сторон параллелограмма, соединяющая полюсы *m* и *r*, располагается вертикально и параллельно следу оси *c*(*Z*). Направление наклона длинной стороны параллелограмма, следующей по большой окружности



Фиг. 84. Эффекты травления на полированной поверхности шара из кристалла левого кварца.

Слева — вид в экваториальной плоскости (показаны полюса граней *m*, *r* и *c*); *в центре* — вид в направлении оси *c*; *справа* — соотношения фигуры травления с морфологией кристалла.

через полюсы *m'* и *r*, указывает на характер энантиоморфизма кварца. Экваториальные углы смежных параллелограммов соединяются светлой линией. Положение в пространстве элементов этого рисунка отражения можно измерить в сфере на оптическом гониометре [8]. Такие треугольники и параллелограммы более отчетливо видны как световые фигуры, получаемые от точечного источника света, на протравленных поверхностях срезов, перпендикулярных оси *c*(*Z*) или оси *a*(*X*). Микроскопические фигуры травления на поверхности сферы, обусловливающие проявление только что рассмотренного эффекта, были сфотографированы [5]. Они соответствуют фигурам травления тех плоских граней или срезов, которые проходят в данной точке сферы. Эффект травления кварцевых шаров проявляется более четко, если их поверхность до травления была обработана абразивом.

Изменения скорости растворения кварца в различных направлениях можно также изучать в плоских срезах и на хорошо ограненных кристаллах. Скорость растворения граней уменьшается в следующей последовательности: $\{0001\} \gg \{01\bar{1}1\} > \{10\bar{1}1\} \gg \{10\bar{1}0\}$. Скорость растворения грани $\{0001\}$ в 100 раз больше, чем грани $\{10\bar{1}0\}$ [6]. Особенно быстро растворяется зона тригонального трапецоэдра. У идиоморфных кристаллов

шесть граней призмы растворяются одинаково, но противолежащие ребра призмы, соответствующие положительным концам оси *a*, на которые опираются грани *s* и *x*, закругляются в результате растворения быстрее других [7]. При продолжительном травлении на этих ребрах могут возникать желобки. Сглаживание ребер *rr* и *zz* при растворении происходит симметрично, а ребра *rz* растворяются асимметрично, выявляя тип энантиоморфизма кварца. Закруглившиеся ребра обычно бывают не гладкими и однородными, а состоят из мелких граней форм растворения. Для этих мелких граней можно более или менее определенно установить их индексы, причем оптические сигналы гониометра представляют собой непрерывные полосы с взаимно наложившимися широкими яркими отражениями. В зоне призмы округленные ребра дают сигналы, близкие к $\{11\bar{2}0\}$ или дитригональным призмам, а на ребрах других зон распознаются формы растворения, обычно типа вицинален. Если травление идиоморфного кристалла продолжать в течение достаточно длительного времени, то ромбоэдрическая головка кристалла может сильно раствориться, и гексагональная призма становится ограниченной низкой неправильной поверхностью. Природные кристаллы, например из альпийских жил Швейцарии, иногда представляют собой интенсивно корродированные неправильно-кавернозные тела без каких-либо признаков первичных граней.

СВЕТОВЫЕ ФИГУРЫ

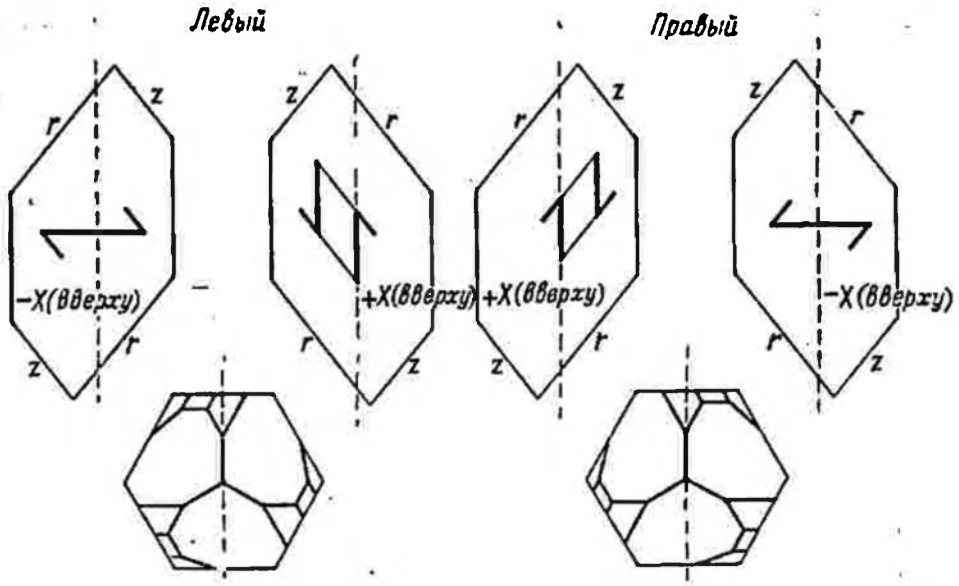
Так называемые световые фигуры [8] лучше всего наблюдаются на пришлифованных срезах кварца, протравленных растворителем. При изучении этих фигур контактно-точечным методом срез с протравленной верхней поверхностью помещается над точечным отверстием в тонком слое непрозрачного материала и освещается широко расходящимся пучком света. Свет проходит через верхнюю протравленную поверхность и преломляется мелкими гранями, ограничивающими фигуры травления, образуя в связи с этим световую геометрическую фигуру. При фотографировании световой фигуры необходимо фокусировать на действительное изображение, которое располагается между верхней и нижней поверхностями среза. При расположении линзы камеры непосредственно над срезом превышение E действительного изображения от нижней поверхности среза определяется следующим выражением:

$$\frac{E}{T} = 1 - \sqrt{1 + \frac{R^2/T^2}{n}},$$

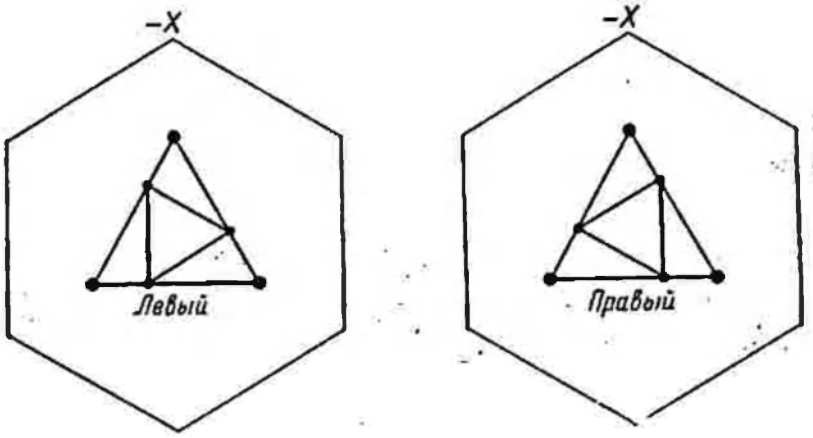
где T — толщина среза, n — средний показатель преломления, а $\bar{K}$ — радиальное смещение действительного изображения точечного отверстия P от истинного его положения, которое можно измерить. Угол отражения грани травления ϱ можно вычислить по T, R и n из соотношения $R/T=\mathrm{tg}[\varrho-\sin^{-1}(\sin^{-1}\varrho/n)]$. Так как E зависит от R, расширение действительного изображения происходит не в одной плоскости и его нельзя получить точно в фокусе.

Световые фигуры можно наблюдать в увеличенном виде, поместив между источником света и срезом увеличительную линзу; при этом изучаемая поверхность должна быть оптически плоской, что достигается полировкой или покрытием ее канадским бальзамом и покровным стеклом. Для выявления двойников на протравленной поверхности можно пользоваться простым отражением пучка параллельного света, наклоняя и поворачивая исследуемый срез. Геометрические световые фигуры также можно наблюдать при отражении вертикального пучка света, направленного на протравленный срез через точечные отверстия в экране, расположенном перпендикулярно к пучку. В этом случае на экране возникает определенный узор, обусловленный отражением от мелких граней фигур травления. Прибегая к этому и другим методам наблюдения световых фигур, рассматриваемых непосредственно или при посредстве отражающих зеркал, необходимо помнить, что возникающие изображения по оптическим законам зеркально противоположны действительным узорам фигур травления.

Метод точечного источника света удобен для определения характера энантиоморфизма или полярности оси a кварца на протравленных разрезах его кристаллов, особенно на сечениях $X=\{11\bar{2}0\}$ и $Z=\{0001\}$. Световые фигуры, наблюдающиеся в этих сечениях, показаны на фиг. 85—88. Используя правильно расположенные группы точечных источников света или группы треугольных или иных отверстий, можно наблюдать усложненные световые фигуры, изменяющие свою форму при вращении исследуемого среза. В срезах $\{11\bar{2}0\}$, или X, после пришлифовки и травления на противоположных сторонах возникают различные световые фигуры, что обусловлено полярным характером оси a. При рассматривании отрицательной (при сжатии) стороны такого среза, наложенного на точечный источник света, видны стреловидные фигуры (фиг. 85). Горизонтальная средняя часть этой фигуры параллельна оси Y в плоскости сечения. При наложении на точечный источник света того же среза положительной стороной наблюдается фигура в виде параллелограмма. Короткие стороны этого параллелограмма параллельны оси c (Z),

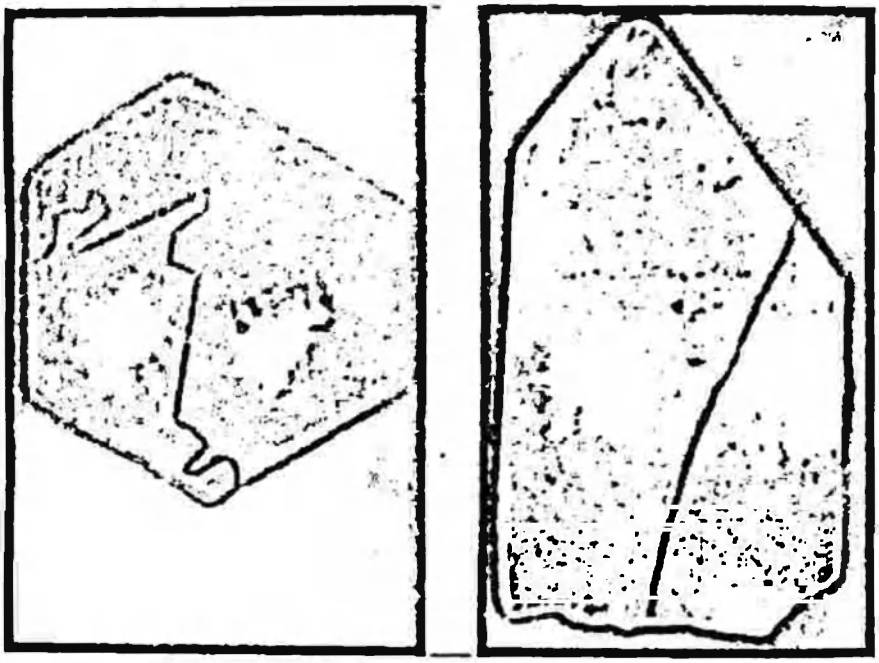


Фиг. 85. Схематизированные световые фигуры, возникающие от точечного источника света в протравленных сечениях $(11\bar{2}0)$ правого и левого кварца.



Фиг. 86. Схематизированные световые фигуры, возникающие от точечного источника света в протравленных сечениях (0001) правого и левого кварца.

а длинные — линии пересечения грани $r\{10\bar{1}1\}$ и плоскости среза. Эта фигура сходна с параллелограммом, различимым на протравленном кварцевом шаре. В случае присутствия дофинейских двойников в срезах по $\{11\bar{2}0\}$ с обеих сторон обнаруживаются в одном двойнике параллелограмм, а в другом — стреловидная фигура (фиг. 87 и 89). В зависимости от условий травления детали световых фигур в разрезах по $\{11\bar{2}0\}$ несколько варьируют.

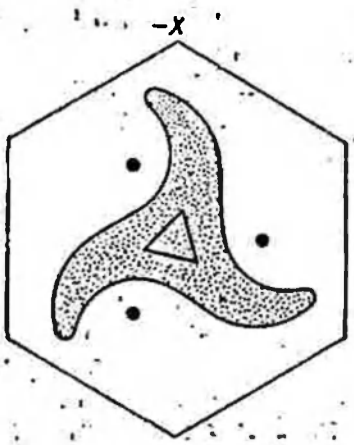


Фиг. 87. *Слева* — световые фигуры от точечного источника света в протравленном срезе по (0001) кристалла кварца с дофинейским двойником. *Справа* — световые фигуры от точечного источника света в протравленном срезе по $\{11\bar{2}0\}$ кристалла кварца с дофинейским двойником.

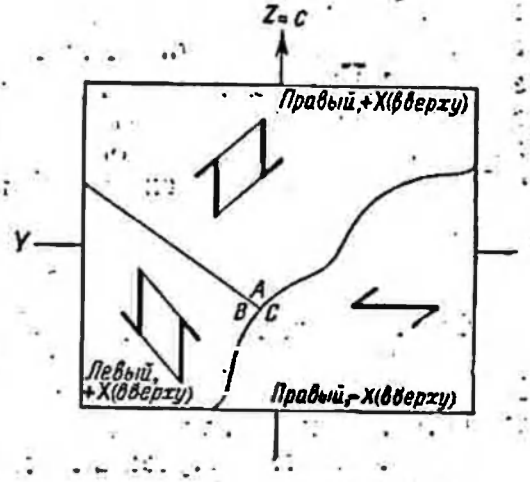
Темная линия — граница индивидов двойника.

В срезах по {0001}, или *Z*, световые фигуры имеют одинаковый облик с обеих сторон. Детали этой фигуры значительно изменяются с изменением условий травления, особенно его продолжительности. При продолжительном травлении в этом случае наблюдается световая фигура, представляющая собой группу из трех равных искривленных лучей, выходящих из одной точки. Направление кривизны лучей указывает на характер энантиоморфизма кварца: если искривление совпадает с направлением движения часовой стрелки, то кристалл кварца правый,

если оно имеет обратный характер — левый (фиг. 88). Конец каждого из лучей грубо указывает на отрицательный конец оси *a*. При иных условиях травления может наблюдаться равносторонний треугольник, вершины которого будут изгибаться, подобно вышеуказанным лучам. При менее продолжительном травлении наблюдается группа из трех светлых пятен; если эти пятна соединить линиями, возникает равносторонний треугольник, стороны которого приблизительно параллельны *Y*. На сторонах треугольника выделяются три дополнительных светлых пятна,



Фиг. 88. Схематизированная световая фигура от точечного источника света в протравленной поверхности (0001) кристалла левого кварца.



Фиг. 89. Схематизированные световые фигуры в протравленном срезе по (11$\bar{2}$0) кристалла кварца, сдвойникованного по комбинированному закону.

C сдвойникован с *B* по бразильскому закону;
A сдвойникован с *C* по дофинейскому закону;
B сдвойникован с *A* по комбинированному закону.

образующие другой треугольник, повернутый по отношению к первому на 90°. В центральной части внутреннего треугольника можно видеть светлое расплывчатое пятно или нечетко вырисовывающийся маленький треугольник с искривленными вершинами (фиг. 87). Все эти эффекты заметно варьируют по мере изменения условий травления; хороших результатов можно добиться лишь при строго стандартизированных условиях. Если в разрезах по {0001} присутствуют дофинейские двойники, то световые фигуры, наблюдающиеся в индивидах двойника, бывают повернуты одна относительно другой на 180°. На непротравленных поверхностях разрезов по {0001}, слегка обработанных грубым абразивом, наблюдается световая фигура в виде простого шестиугольника. Причина ее возникновения — спайные поверхности по плоскостям *r* и *z*.

Световые фигуры — удобный способ выявления двойников и их законов при параллельности двойниковых осей в пришлифовках и протравленных шлифах [10]. Законы двойникования распознаются по различиям в геометрических формах световых фигур, возникающих в индивидах двойников, в ориентированных срезах. Световые фигуры дофинейских двойников в срезах по {0001}, или Z, а также по $\{11\bar{2}0\}$, или X, уже были охарактеризованы выше. Бразильские двойники обычно не удается изучать этим способом в связи с очень небольшой толщиной двойниковых пластинок. На фиг. 89 показаны световые фигуры, возникающие в кварце, сдвойникованном по комбинированному закону, в разрезах по $\{11\bar{2}0\}$. Были опубликованы систематизированные зарисовки, показывающие проявления дофинейских, бразильских и комбинированных двойников во взаимной ориентировке в фигурах травления в разрезах по X, Y и Z [15].

РАСТВОРИТЕЛИ

Для травления кварца можно пользоваться рядом различных растворителей, в том числе HF, NH_4HF_2, горячими растворами NaOH, KOH и таких веществ, как щелочные карбонаты и бораты, которые, гидролизуясь в воде, образуют щелочные растворы. При высоких температурах в герметических бомбах эффективны водные и разбавленные водные растворы с pH, несколько превышающим 7. При воздействии расплавленных NaOH, NH_4HF_2 и т. д. очень быстро возникает более или менее правильно волнистая, бугорчатая или желобчатая поверхность без характерных фигур травления. Наиболее четкие фигуры травления и обусловленные ими световые фигуры получаются при использовании плавиковой кислоты в концентрациях от 50 до 20%. Более крепкая чем 50%-ная кислота воздействует очень сильно и дает хорошие фигуры. В результате реакции плавиковой кислоты с SiO_2 в раствор переходит фторокремневая кислота H_2SiF_6. При работе с плавиковой кислотой необходима осторожность, так как она вызывает сильные ожоги кожи, а пары ее приводят к отравлению фтором. Прекрасного эффекта травления с получением матовой поверхности можно добиться, если в раствор ввести фтороборную кислоту или щелочные бораты. Чтобы предотвратить ползучесть раствора, находящегося в открытом баке, можно добавлять сахар. Качество, а в известной мере и сама природа фигур травления или световых фигур меняются в зависимости от продолжительности травления, а также от состава и концентрации растворителя и, наконец, от температуры. При продолжительном травлении или быстром воздействии более крепким реа-

гентом, вызывающим растворение значительного количества кварца, первоначально неровная и тусклая протравленная поверхность может стать гладкой, ровной и прозрачной. Наилучшие световые фигуры получаются при продолжительном протравливании поверхностей, обработанных предварительно грубым абразивом. Относительно крупные и совершенные изолированные фигуры травления можно получить при продолжительном воздействии растворителей на неотшлифованные естественные грани.

Помещая кварц при травлении в ультрафиолетовый свет (менее 2800 Å) или в поле a—c и d—c, можно увеличить скорость растворения и изменить характер фигур травления [13]. При этом возрастает и чувствительность травления по отношению к зональным структурам роста, обычно имеющимся в кристаллах кварца. Интенсивность травления возрастает также в результате экспозиции кварца в высокочастотных электрических разрядах при низком давлении и в атмосфере паров щелочных металлов при 350° [14]. При конденсации влаги на приполированных поверхностях, обусловленной электрическими разрядами, также выявляется зональность роста [14].

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Впервые экспериментальное травление кварца, как, впрочем, и монокристаллов, было проведено английским химиком Дж. Ф. Дэниеллом [11], который известен кристаллографам по его работам, развивающим представления Гаюи и Волластона о морфологии и структуре кристаллов. Дэниелл получил при воздействии HF прямоугольные углубления на гранях призм и ромбоэдров кристаллов кварца. В связи со своими наблюдениями он заметил: «...поверхность кристалла неравномерно подвергается воздействию растворителя... Этот новый процесс «анатомирования» применим шире, чем можно об этом думать по первым опытам. Таким образом, вместе с этим методом мы получаем новый метод анализа распределения вещества в кристаллах, который обещает дать важные результаты». В целях изучения двойникования и энантиоморфизма кварца травление было впервые применено Лейдольтом [12] в 1855 г. Выявленный и недостаточно полно описанный этим исследователем тип двойникования кварца, известный в настоящее время под названием комбинированного закона, был окончательно изучен, опять-таки посредством метода травления, лишь 90 лет спустя. Другое важное достижение этого периода связано с именем Деклуазо [16]. Многочисленные экспериментальные данные по травлению кварца появи-

лись в научной и технической литературе в конце XIX и начале XX вв. Не во всех этих (и более поздних) исследованиях симметрия фигур травления правильно связывается с энантиоморфизмом кварца. Литература, посвященная этому вопросу, в изобилии появилась в период 1938—1945 гг. Исследования кристаллов кварца, используемых в качестве оптических и пьезоэлектрических материалов, как оптическими методами, так и методом травления с целью выявления двойников были введены в практику сравнительно недавно, поэтому точность некоторых ранних определений пьезоэлектрических свойств кварца вызывает сомнения в связи с возможным присутствием в изученных образцах нераспознанных двойников. В процессе производства пьезокварцевых пластинок выпиленные моноблоки и облатки кварца на разных стадиях протравливаются с целью выявления двойников и уточнения ориентировки срезов в связи с характером энантиоморфизма и полярности оси *a* кристаллов. При этом используется метод световых фигур от точечного источника или сходные испытания. Световые фигуры, известные еще Лейдольту (1855 г.), впервые детально были описаны Греймонтом (1931 г.) и Годфруа (1933 г.). Некоторые методы выявления ориентировки кварца с использованием световых фигур были запатентованы.

Ссылки на литературу

1. В частности, см. Ichikawa, Am. J. Sci., 39, 455, 1915; Mügge, Cbl. Min., 609, 641, 1921; Cavinato, Rend. accad. nazl. Lincei, 1, 246, 1925; Molengraaff, Zs. Kr., 14, 186, 1888; 17, 138, 1889; Trommsdorf, Jb. Min., Beil. Bd., 72, 464, 1937; Kalb, Zs. Kr., 86, 439, 1933.
2. Литература весьма обширна; в частности, см. Molengraaff, 1888, 1889; Ichikawa, 1915; Friedlaender, Beitr. Geol. Schweiz., Geotech. Ser., № 29, 45, 1951; Bömer, Jb. Min., Beil. Bd., 7, 516, 1891; Parrish, Gordon, Am. Min., 30, 296, 1945; Honess, Nature, Origin and Interpretation of Etch Figures, New York, 1927; Frederickson, Cox, Am. Min., 39, 886, 1953; Well, C. R., 191, 935, 1930. См. также ссылки 4 и 5.
3. Beckenkamp, Zs. Kr., 32, 18, 1899.
4. Meyer, Penfield, Trans. Conn. Ac. Sci., 8, 158, 1889 (кристалл ошибочно описан как правый); Bond, Zs. Kr., 99, 488, 1938 (тип энантиоморфизма кристалла не указан, но, очевидно, он правый); Nacken, Jb. Min., 1, 71, 1916; van Dyke, Proc. Inst. Radio Eng., 28, 403, 1940; Gill, Zs. Kr., 22, 97, 1893; Gaudefroy, Bull. soc. min., 56, 5, 1933; Linclo, Beitr. Kryst. Min., 1, 87, 1916; Ichikawa, 1915.
5. Bond, 1938, et al.
6. Mügge, Festschr. H. Rosenbusch., 96, 1906.
7. Molengraaff, 1888, 1889; Meyer, Penfield, 1889; Leydolt, Sitzber. Ak. Wiss. Wien. Math. Nat. Kl., 15, 39, 1855; Ichikawa, 1915.
8. См. Nacken, 1916; Gaudefroy, 1933.
9. Williard, Bell Syst. Tech. J., 23, 11, 1944; Parrish, Gordon, 1945, Nomoto, Proc. Phys. Soc. Japan, 3, 136, 1948; de Gramont, Rev.

opt. theor. Instrum., 10, 213, 1931; Recherches sur le quartz plezoel., Paris, 1935; Gaudefroy, 1933; Booth, J. Inst. Elect. Eng., 88, Pt. 3, 140, 1941; Шубников А. В., Тр. лабор. кристаллогр. АН СССР, № 1, 41, 1941; Лемлейн Г. Г., Докл. АН СССР, 72, 775, 1950.
10. Техническая литература, посвященная производству пьезокварцевых пластинок, весьма многочисленна; см. Parrish, Gordon, 1945; Gordon, Am. Min., 30, 269, 1945; Gaudefroy, 1933.
11. Daniell, Quart. J. Sci., 1, 26, 1816.
12. Leydolt, 1855.
13. Choong Shin-Plaw, Nature, 154, 464, 516, 1944; J. Opt. Soc. Am., 35, 552, 1945; Kleber, Koch, Naturwiss., 39, 19, 1952.
14. Choong Shin-Plaw, Am. Min., 37, 791, 1952.
15. Booth, Sayers, Post Office Elect. Eng. J., 31, 245, 1939.
16. Des Cloizeaux, Ann. chim. phys., 45, 129, 1855; Mém. ac. sci. (inst. imp. France), 15, 404, 1858.
17. Nielsen, Foster, Am. Min., 45, 299, 1960.

РАЗНОВИДНОСТИ КВАРЦА

Разновидности кварца можно разделить на две большие группы: 1) крупнокристаллические и 2) мелкокристаллические до скрытокристаллических.

1. К *крупнокристаллическим разновидностям* относятся идиоморфные кристаллы и аллотриоморфные агрегаты, в которых отдельные зерна различимы невооруженным глазом. Эти разновидности обычно прозрачны или полупрозрачны; они характеризуются стеклянным блеском, и для них можно сравнительно легко и точно определить удельный вес и показатели преломления, которые колеблются лишь в очень узких пределах. Выделение некоторых главных разновидностей в этой группе, например аметиста и дымчатого кварца, описанных в этом разделе, основывается на цвете кристаллов. Кроме того, имеются такие более или менее распространенные разновидности, в названиях которых иногда отражены особенности их кристаллической формы, способ агрегации кристаллов или присутствие включений. Разновидности кварца, выделяемые на основании наличия различных включений в кристаллах, например кварц с включениями рутила, авантюрин, кварц, обнаруживающий астеризм, описываются отдельно в разд. «Включения в кварце».

2. *Мелкокристаллические* до *скрытокристаллических разновидности* сложены отдельными зернами или волокнами, которые различимы только при большом увеличении. Такие камни обычно имеют полустеклянный, жирный или тускло-глянцевый блеск, и среди них имеются как слабопрозрачные, так и совершенно непрозрачные разновидности. Волокнистые разновидности обычно характеризуются изменчивыми и довольно низкими величинами показателей преломления и — в тех случаях, когда они не содер-

жат примесей, — низким удельным весом. В общем не существует никакого резкого различия между отдельными мелкозернистыми разновидностями кварца. Многие из этих разновидностей были известны еще во времена глубокой древности, и почти все они были выделены раньше, чем появились микроскопические и рентгеноструктурные методы исследования. Поэтому выделение мелкозернистых разновидностей кварца основывается на их второстепенных, внешних признаках, особенно на цвете, который обусловлен механическими примесями, и на условиях залегания и масштабах проявления. Дополнительными признаками для этих целей служат характер распределения окраски, излом, структура и видимые включения других веществ.

Так, обычное и издавна употребляемое название «халцедон» применяется для обозначения главной его разновидности — волокнистого кварца, который имеет довольно светлую окраску, содержит мало примесей, не имеет грубой полосчатости и образует небольшие скопления в виде корочек, выполнения пустот и т. п. Большинство же тонкозернистых разновидностей кварца, которым были даны определенные названия, например агат, сердолик (карнелиан), кремень (flint) и кремнистая порода (chert), представлены, по существу, волокнистым кварцем, для которого имеется соответствующий термин «халцедоновый кремнезем», и поэтому они являются разновидностями халцедона. Кроме того, микроскопические исследования показывают, что некоторые мелкозернистые разновидности сложены целиком зернистым, а не волокнистым кварцем; к таковым относятся новакулит и многие из камней, которые называют яшмой и праземом. С другой стороны, некоторым разновидностям, обладающим обычно волокнистой структурой, дают специальные названия на основании их цвета или других внешних признаков, а не особенностей структуры.

ИДИОМОРФНЫЕ КРИСТАЛЛЫ И КРУПНОЗЕРНИСТЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ

АМЕТИСТ

Для аметиста характерна гамма оттенков фиолетового, голубовато-, красновато- и пурпурно-фиолетового цветов. Интенсивность окраски кристаллов различна, и поэтому встречаются как почти бесцветные камни, так и сильноокрашенные в ярко-фиолетовый или пурпурно-фиолетовый цвета. Равномерно окрашенные кристаллы встречаются редко, хотя они кажутся такими в хорошо ограненных ювелирных камнях. Обычно же окраска распределяется зонально в виде более или менее интенсивно окра-

шенных тонких прослоев или зон, расположенных параллельно вершинным граням кристалла. Встречаются также кристаллы с отдельными окрашенными участками неправильной формы. Ближе к апикальной части кристалл имеет более темную окраску, а внутренние несовершенства строения здесь наблюдаются реже.

Иногда окраска распределяется селективно в зонах роста граней вершинного ромбоэдра *r*, и поэтому в базальных сечениях или на плоскости пришлифовки ювелирных изделий такое распределение окраски [1] проявляется в виде окрашенных секторов, расположение которых подчиняется симметрии с осью третьего порядка. Кроме того, встречаются кристаллы, у которых окрашены зоны роста как граней *r*, так и граней *z*, а пирамиды роста граней призмы не окрашены. Такое распределение обусловлено селективной адсорбцией и захватом пигментирующего вещества гранями *r*. Известны такие случаи, когда эти грани кристаллов кварца селективно покрывались пленкой тонкорассеянных окислов железа. Часто находят скипетровидные кристаллы аметиста, наросшие на бесцветных, молочных и дымчатых кварцах, и параллельно-шестоватые агрегаты кристаллов аметиста, наросшие на другие разновидности кварца. Внутри бесцветных кристаллов кварца встречаются фантомы аметиста, а в отдельных кристаллах наблюдается чередование зон бесцветного, дымчатого и аметистового кварца. Чаще всего в таком кристалле внешняя зона представлена аметистом, а зоны бесцветного и дымчатого кварца чередуются в направлении к центральной части кристалла. Близко расположенные или очень тонкие зоны лучше всего видны на полированных шлифах, вырезанных перпендикулярно грани ромбоэдра. В образцах из округа Кус, Нью-Гэмпшир, насчитывается до 10 узких чередующихся полосок аметиста и дымчатого кварца. Грубо-зональные кристаллы с чередующимися зонами аметиста и молочного кварца обнаружены около Шамбелев, Пюи-де-Дом, Франция [34], и в других местах.

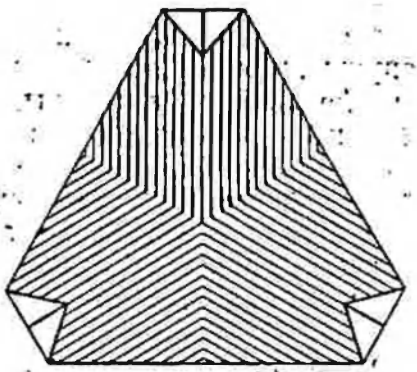
Кристаллы аметиста почти всегда характеризуются весьма простым габитусом — наличием либо только граней *r* и *z* (первые обычно преобладают или подавляют грани *z*), либо комбинации этих же граней с гранями призмы *m*. Грани *s* и *x* не встречаются. Кристаллы часто собраны в плотные друзы и поэтому характеризуются наличием только вершинных ромбоэдрических граней. Если из такой друзы выломать отдельный кристалл, то можно видеть, что он неравномерно суживается к основанию, а на поверхности откалывания видны бороздки, образующиеся при срастании соседних кристаллов. Обычно нижние части таких кристаллов трещиноватые и мутные и имеют молочно-белый цвет.

В аметисте почти всегда присутствуют полисинтетические бразильские двойники. Отмечались и несдвойникованные кристаллы [32]. Двойниковые пластинки толщиной в доли миллиметра, примечательные своей однородностью, располагаются параллельно вершинным граням *r* или *r* и *z*. Эти пластинки представлены чередующимся правым и левым кварцем. Такое строение может привести к возникновению серий тончайших бороздок или незамкнутых полигональных участков на ромбоэдрических гранях, а поверхности излома в этом случае становятся тонковолокнистыми или имеют узорчатый рисунок, подобный отпечаткам пальцев. Двойникование можно изучать на протравленных поверхностях кристаллов или посредством более обычных оптических методов. С помощью электронного микроскопа были обнаружены [38] очень тонкие поперечные бороздки глубиной до 35 Å на поверхности излома двойниковой пластинки. Чередующиеся двойниковые пластинки могут быть окрашены однородно, но часто пластинки даже одной группы энантиоморфизма окрашены с различной интенсивностью. В некоторых случаях отмечается окрашивание только двойниковых пластинок правого кварца. Иногда красящее вещество, по-видимому, концентрируется между этими пластинками. В тех случаях, когда полосчатость окрашивания параллельна ромбоэдрическим граням, бесцветные или слабо окрашенные полоски также имеют двойниковое строение. Включения пузырьков жидкости в аметисте могут распределяться ритмически, подобно двойниковым пластинкам.

Оптические свойства аметиста впервые описал Брюстер (1823 г.), а позднее и многие другие исследователи [2]. В поляризованном свете при скрещенных николях в базальных пластинках аметиста (желательны пластинки толщиной 2—4 *мм*, так как в более тонких пластинках проявляется заметное вращение плоскости поляризации) двойники видны в виде серии однородных, чередующихся светлых и темных полосок, находящихся в положении погасания (фиг. 90). Как двупреломление, так и вращение плоскости поляризации приводят к возникновению темных зон погасания при интерференции равных разностей хода световых лучей противоположного знака, обусловленных наложением пластинок правого и левого кварца равной толщины, наклоненных к плоскости шлифа.

Расположение двойниковых пластинок в базальном разрезе зависит от габитуса изучаемого кристалла. В кристалле, ограниченном только положительными гранями ромбоэдра *r*, эти пластинки расходятся радиально под углами 120° от центра кристалла, будучи перпендикулярными к граням призмы $\{10\bar{1}0\}$ и параллельными вершинным ребрам ромбоэдра. Если присутствуют

грани *r* и *z* и при этом окрашены только пирамиды роста граней *r*, как обычно и бывает, то полисинтетическое двойникование отсутствует в пирамидах роста грани *z*, как это видно в шлифе, а двойниковые полоски в пирамидах роста грани *r* располагаются полигонально, параллельно секторам роста вершинных ребер



Фиг. 90. Базальный срез аметиста.

Видна система полос с разным погасанием, наблюдающимся при скрещенных николях в поляризованном свете. Полосчатость связана с пластинчатыми бразильскими двойниками.

rr и *rz*, если формы *r* и *z* неравны по размеру. Если кристалл имеет искаженный габитус (например, не все грани *r* пересекаются на вершинах), то распределение сдвойникованных участков, как можно видеть на базальном срезе, также соответственно изменяется, и при этом могут появляться отдельные, обычно треугольные, сдвойникованные участки.

В сходящемся поляризованном свете чередование право- и левосторонних двойников равной толщины обусловливает возникновение интерференционной фигуры с обыкновенным черным крестом и концентрическими кольцами, что обычно характеризует оптически неактивное одноосное вещество. Другие участки базального разреза могут состоять нацело из правого или левого кварца, и поэтому в толстых шлифах видна типичная одноосная фигура кварца, состоящая из колец без изогир в центральной части поля зрения. В местах двойникования правого и левого кварца, в тех случаях, если они перекрывают друг друга, видны спирали Эри. Этот оптический эффект, открытый в кварце [35], лучше всего наблюдается тогда, когда две базальные пластинки правого и левого кварца одинаковой толщины наложены друг на друга и просматриваются в сходящемся монохроматическом

поляризованном свете. При этом видны спиральные изогиры, изгиб которых в направлении от центра поля зрения имеет тот же знак, что и тип вращения кварцевой пластинки, в которую входит свет из поляризатора. В белом свете эти спирали имеют красный цвет с вогнутой стороны и синий — с выпуклой. Аметист может быть аномально двуосным [21], с углом $2V$ до 35° и с плоскостью осей, наклоненной под небольшими углами, иногда около 90°, к ребрам $\{10\bar{1}0\}$. Эта двуосность связана лишь с двойникованием или внутренними напряжениями, и для других образцов характерны одноосные интерференционные фигуры.

В аметистах встречаются также двойники по дофинейскому закону [3], но они, по-видимому, довольно необычны. В результате пересечения швом дофинейского двойника (вторичного?) полисинтетических бразильских двойников последние, как полагают, распадаются на две серии полосок, находящихся в соотношениях, определяемых комбинированным законом двойникования.

По химическому составу аметисты отличаются от других разновидностей кварца относительно большим содержанием Fe_2O_3, порядка сотых долей процента (см. табл. 24 и 25 в разд. «Химический состав»). Интенсивность окраски возрастает пропорционально содержанию железа. Точные определения содержания щелочей, алюминия и т. д. отсутствуют, как и очень точные измерения показателей преломления и параметров элементарной ячейки. Измерения физических констант аметиста, проведенные с небольшой точностью, лежат в пределах погрешностей измерения тех же констант бесцветного кварца; приводились лишь несколько бо́льшие показатели преломления для аметиста [4]. Предполагалось [5], что аметист включает двойной твердый раствор B и P (BPO_4 изоструктурен с кварцем) с содержанием B_2O_3 0,001—0,0001% и что поэтому плотность и показатели преломления его колеблются; но эти данные не подтвердились [6]. Были проведены многочисленные спектральные анализы аметиста, в результате которых установлены в качестве главных примесей следующие элементы: Fe, Al, Li, Ca, Mg, Cr, Mn, Ti и Cu [7].

Окраска и термическая обработка. При прокаливании аметист может быть обесцвечен или превращен в цитрин с его характерной окраской [8]. Исчезновение окраски аметиста при прокаливании было известно уже несколько веков назад. Минимальная температура, при которой происходит обесцвечивание, точно не установлена, но для большинства образцов она колеблется в пределах 230—260°. При нагревании до меньшей температуры аметист становится серовато-фиолетовым, но при охлаждении он

снова приобретает свой первоначальный цвет. Скорость обесцвечивания очень мала при температурах ниже 300°, но возрастает с увеличением температуры; при 400° образец требуется прокаливать в течение нескольких часов, чтобы он оставался обесцвеченным после остывания, а при 550° для обесцвечивания требуется еще меньше времени. Если обесцвеченный аметист продолжать прокаливать при более высоких температурах (примерно 500—600°), то из более темноокрашенных исходных аметистов получается, как правило, цитрин или буровато-желтый до красновато-бурого кварц, а менее интенсивно окрашенные аметисты становятся бледно-желтыми. Подавляющая часть промышленных драгоценных цитринов изготавливается именно таким путем. При прокаливании при еще больших температурах цитриновая окраска может исчезнуть, не возобновляясь после остывания; такие образцы характеризуются мутным молочным цветом или опалесценцией [36]. Следует отметить, что бесцветный и дымчатый кварц при прокаливании в условиях высоких температур не приобретает такого молочно-мутного цвета, как аметист.

Различные образцы аметиста при прокаливании ведут себя по-разному. Многие аметисты не обесцвечиваются; по имеющимся сведениям образцы из Мадагаскара превращаются в бесцветный кварц, а не в цитрин. Некоторые образцы фосфоресцируют при прокаливании. Окислительно-восстановительные свойства среды, в которой ведут прокаливание, не оказывают никакого влияния на изменение окраски минерала [9]. Потеря при прокаливании аметиста, подобно большей части образцов кварца, колеблется в пределах от тысячных до сотых долей процента. При прокаливании может появиться серовато-зеленая или травяно-зеленая окраска, очевидно вместо цитриновой. Это явление известно уже много лет, но оно характерно, по-видимому, только для аметистов из определенных месторождений. Аметист из Монтезумы, Минас-Жераис, Бразилия, при прокаливании на воздухе при температуре 510° становится зеленым и сохраняет эту окраску после охлаждения, но он обесцвечивается при прокаливании в водородной атмосфере при 550°; при этом опыте было проведено изучение спектра адсорбции [10]. При облучении рентгеновскими лучами обесцвеченного или цитриновой окраски аметиста его первоначальный цвет может восстановиться; это явление впервые было отмечено в 1906 г. при облучении прокаленного аметиста радиоактивным веществом [11]. При такой же обработке природного аметиста его окраска иногда слегка темнеет. Облучение рентгеновскими лучами непрокаленного или прокаленного аметистов вызывает появление более или менее дымчатого оттенка, который накладывается на первоначальную аметистовую окраску. Синтетические кристаллы кварца [39] с примесью Fe^{2+}

и Fe^{3+}, подвергнутые действию рентгеновских лучей, приобретают аметистовую окраску.

Предполагают, что окраска аметиста обусловлена примесью вещества, содержащего трехвалентное железо. Главные доказательства [12] этого предположения заключаются в следующем: а) аметистовые разновидности кварца характеризуются относительно большим содержанием Fe_2O_3 по сравнению с другими, а интенсивность окраски изменяется пропорционально содержанию железа, обнаруженного при анализе; б) спектр абсорбции аметиста весьма сходен со спектрами абсорбции соединений трехвалентного железа, причем некоторые вещества этого рода имеют фиолетовую окраску, подобно аметисту; в) будучи прокаленным, аметист по цвету и спектру абсорбции аналогичен природному цитрину, окраска которого, по-видимому, обусловлена соединениями трехвалентного железа; г) аметист обычно содержит гётит и гематит в виде макроскопических включений; такие включения часто встречаются и во внешней бесцветной зоне, обволакивающей аметистовый кварц.

Согласно другим гипотезам [12], окраска аметиста обусловлена примесями углеводородов, титана или марганца; некоторые ранние наблюдения, подтверждающие эти воззрения и имеющие исторический интерес, упоминаются ниже. По одной из гипотез, основанной на анализе бразильского аметиста Х. Розе [33], который привел содержание в нем 0,25% MnO и 0,5% Fe_2O_3, окраска связывалась с наличием Mn. Эта гипотеза позднее получила большую поддержку, когда было обнаружено [13], что радиоактивное облучение стекол, содержащих следы Mn, вызывает появление фиолетовой окраски. Однако содержание Mn изменяется почти в тех же самых пределах во всех разновидностях кварца независимо от их окраски, а в некоторых аметистах Mn очень мало или нет совсем.

Остается неизвестным, в какой форме Fe присутствует в аметисте. Возможно, что Fe замещает Si или занимает межатомные промежуточные положения в структуре, хотя на этот счет не имеется никаких данных, которые указывали бы на соответствующие изменения физических свойств и параметров ячейки. Неясна также природа иона, с помощью которого достигается компенсация валентности, хотя, возможно, имеет место парное вхождение в решетку Fe^{3+} и OH^-. Содержание Fe в аметистах намного больше, чем содержание Al в кварцах вообще. В аметисте Fe может также присутствовать в виде адсорбированной или механически захваченной фазы, вероятно, в виде коллоидально-рассеянного гётита или гематита, наподобие адсорбированных больших молекул красителя [14] на таких кристаллах, как K_2SO_4.

В соответствии с вышеизложенным можно предположить еще несколько механизмов окрашивания. Аметисты из некоторых месторождений значительно различаются по цвету, и их окраска колеблется от голубовато-фиолетовой до красновато-фиолетовой. Иногда аметисты, окрашенные с одинаковой интенсивностью, приобретают дымчатые оттенки и ведут себя по-разному при прокаливании и облучении рентгеновскими лучами. Пределы колебания окраски аметиста, очевидно, определяются цветом на солнечном свете, с одной стороны, кристаллов из Мадагаскара и из Поркура, Венгрия, которые обычно имеют сине-лавандовую или голубовато-фиолетовую окраску, и, с другой стороны, темных аметистов из округа Айрделл, Северная Каролина, или из Гуанахуато и Крид, которые обычно имеют красновато-фиолетовую окраску. Аметисты из Уругвая и большинства других районов характеризуются промежуточными окрасками. Аметисты из Баия, Бразилия, обычно окрашены в красновато- или буровато-красные тона, подобно уругвайским образцам. Дымчатый оттенок характерен для аметистов из района Аппер-Провиденс, Пенсильвания, и из некоторых пегматитовых месторождений. Мадагаскарские аметисты также обычно имеют дымчатый оттенок. Иногда наблюдается наложение аметистовой окраски на природную цитриновую или дымчатую; аметистовая окраска сама по себе может изменяться, что, возможно, зависит от размера частиц и ориентировки дисперсной фазы, если именно эта фаза вызывает окраску. Однако аметист в противоположность дымчатому кварцу рассеивает свет [31] с гораздо меньшей интенсивностью, чем бесцветный кварц. Для аметиста характерна довольно сильная абсорбция в инфракрасных лучах [32] в части спектра, соответствующей полосе поглощения (OH). Кроме того, полисинтетическое двойникование аметиста по бразильскому закону, по-видимому, генетически связано с его окраской.

Спектр абсорбции [15] аметиста имеет характерные максимумы при 340, 540 и 950 *ммк*. Для некоторых образцов наблюдаются дополнительные максимумы при 225 и 266 *ммк*. Эти полосы абсорбции могут быть усилены облучением рентгеновскими лучами [16]. Для аметиста характерен более или менее сильный дихроизм, по *Ne* — красновато-фиолетовый и по *No* — бледно-синий; схема абсорбции *Ne*>*No*. Слабый аномальный дихроизм может проявляться в разрезе по (0001); было установлено [7], что индикатрисы абсорбции при максимумах 540 и 340 *ммк* ориентированы по-разному. Индикатриса абсорбции при 340 *ммк* расположена в соответствии с симметрией кварца, а индикатриса абсорбции при 540 *ммк* характеризуется наличием оси эллипсоида вращения (*Ne*), расположенной перпендикулярно грани $\{10\bar{1}0\}$ в пирамидах роста всех граней ромбоэдра.

Распространение. Кристаллы аметиста обычно имеют небольшие размеры, редко более 4 или 5 дюймов; гигантские кристаллы, какие иногда образует дымчатый и бесцветный кварц, для аметиста неизвестны. Необычайно большой и равномерно окрашенный кристалл аметиста из Бразилии, найденный в 1946 г., с вершинными ромбоэдрическими гранями длиной около 5 дюймов весит почти 8 фунтов. Известны находки кристаллов весом до 50 фунтов, но они в большей своей части мутные и полупрозрачные или сильно трещиноватые, и только небольшие участки таких кристаллов прозрачны и равномерно окрашены. Аметист образуется при более низких температурах и давлениях по сравнению с дымчатым и розовым кварцем. Когда аметист ассоциирует с дымчатым кварцем, он кристаллизуется после него.

В природе аметист встречается в разнообразных условиях. Он широко распространен в гидротермальных жилах (хотя в этих случаях он большей частью очень слабо окрашен), образованных при относительно низких температурах (эпитермальный тип), где он ассоциирует с баритом, кальцитом, флюоритом, сульфидами и иногда с цеолитами. Хорошо известны находки такого типа аметиста около Гуанахуато в Мексике, где друзы аметиста встречаются вместе с кальцитом и апофиллитом в серебряных жилах. Аметист также широко распространен, хотя в относительно небольших количествах, в жилах альпийского типа, но в них он менее обычен, чем дымчатый кварц. Аметист встречается в кавернах пегматитов и гранитов. Кроме того, известны находки аметиста в залежах гематита, образованных при циркуляции метеорных вод или низкотемпературных гипогенных растворов.

Наибольший практический интерес представляют месторождения аметиста в основных эффузивных породах, главным образом в базальтах, где он встречается в полостях пород и часто ассоциирует с агатами и цеолитами. Главные промышленные месторождения аметиста имеются в Уругвае и в штате Риу-Гранди-ду-Сул в южной Бразилии, здесь аметист встречается вместе с агатами в крупных миндалеобразных кавернах в выветрелых мелафирах. Обычно стенки этих каверн обволакиваются концентрическими слоями агата, а внутренние полости частично или полностью выполнены кристаллами аметиста или кристаллами бесцветного кварца, вершины которых имеют аметистовую окраску и направлены к центру каверны. Аметисты также выполняют крупные открытые жеоды и полости других типов. На Серра-ду-Мар, Риу-Гранди-ду-Сул, Бразилия, одна полость (размером 33 фута в длину, 5,5 футов шириной и 3 фута высотой) была почти целиком выполнена алмазоподобными густо-фиолетовыми кристаллами аметиста размером в попереч-

шике в среднем около 10 дюймов. Крупные образцы из этого месторождения демонстрируются во многих музеях. В промышленных количествах аметист добывают также в штатах Минас-Жераис, Гояс и особенно Баия в Бразилии. Экспорт аметиста из Бразилии (включая и Уругвай) начался еще в 1727 г. Аметисты, частично превосходного качества, добываются на Урале в Режевском и Алапаевском районах близ Мурзинки, где они встречаются в кварцевых жилах в гранитах; прекрасные камни также добывают из галечников на Цейлоне. «Сибирским аметистом» в настоящее время обычно называется любой обработанный камень с богатой темной окраской независимо от его истинного местонахождения. Превосходные аметисты обнаружены в гидротермальных сульфидных жилах около Поркура и в железорудных месторождениях у Мачкамезо в Трансильвании. Массивный жильный аметист с гребенчатым строением добывался на месторождениях в Пюи-де-Дом, Франция, и на побережье залива Фанди в Новой Шотландии с целью получения пластинок для украшений. В прошлые века славились месторождения Идар, Оберштейн и близлежащих районов в Германии, где аметист встречался вместе с агатами в мелафирах (см. разд. «Агат»).

В больших количествах аметист встречается в районе залива Тандер на северном побережье озера Верхнего в Онтарио. Здесь известны находки кристаллов размером в поперечнике до 5—6 дюймов, образующих в сульфидных жилах агрегаты или друзы, ассоциирующие с флюоритом, кальцитом и баритом. В Канаде на побережье залива Фанди в Новой Шотландии в базальтах встречаются светлоокрашенные кристаллы и агрегаты аметиста вместе с халцедоном и цеолитами. В США имеются только очень небольшие месторождения аметиста, например месторождение в штате Мэн, где аметист приурочен к карманам пегматитов в районе Дир-Хилл севернее Стоу, округ Оксфорд, и в штате Нью-Гэмпшир, где аметист встречается в многочисленных небольших полях пегматитов в районах Старк и Майлан в округе Кус, особенно на береговом обрыве реки Даймонд-Леджес в районе горы Лонг-Маунтин. Друзы небольших кристаллов аметиста обнаружены во многих проявлениях цеолитов в диабазовых силлах в северной части Нью-Джерси. Прекрасные кристаллы частично ювелирного качества вместе с бесцветным и дымчатым кварцем встречаются в многочисленных местах в пегматитах или в выветрелых пегматитах в округах Делавэр и Честер, Пенсильвания, особенно близ Мидия в районе Аппер-Провиденс, округ Делавэр. В кристаллах и обработанных камнях из Аппер-Провиденс окраска иногда распределяется в виде чередующихся полос аметистового и бесцветного или дымчатого

кварца в пирамидах роста граней ромбоэдра. Превосходные драгоценные камни и образцы, представляющие музейную редкость, найдены в Северной Каролине в округах Айрделл, Мейкон, Александер и Линкольн, в округе Нельсон, Виргиния, а также в различных районах Джорджии. Крупные кристаллы из Клейтона, округ Рабен, Джорджия, включают пузырьки жидкости размером почти до 1 дюйма. Аметист встречается в трубчатых полостях (или сердцевинах) окаменелых деревьев на Аметистовой горе в Йеллоустонском национальном парке, Вайоминг. Замечательные агрегаты кристаллов аметиста найдены около Крипл-Крик, Колорадо, а бледно-аметистовый кварц присутствует в качестве жильного минерала в серебряных жилах месторождения Крид, округ Минерал, Колорадо. Аметист частично ювелирного качества встречается вместе с гематитом и апатитом в полостях в минерализованных зонах в кварцитах на Фор-Пикс, округ Марикопа, Аризона.

Исторический очерк. Аметист был известен еще в древние века. Теофраст, ученик Аристотеля, в своей работе «О камнях», написанной в IV в. до н. э., упоминает горный хрусталь и аметист и пишет, что эти вещества вместе с сардионом (сардоникс — буровато-красный халцедон) были обнаружены на срезах некоторых пород. Возможно, это описание относится к находке аметистово-кварцевых кристаллов с аметистовой верхушкой, залегающих в центральных полостях халцедоновых жеод. Аметист использовался для изготовления гравированных печатей в эллинистическую эпоху и в первые века римского государства, однако чаще для этих целей использовали красные и буровато-красные разновидности халцедона. Название аметист происходит от греческого слова ἀμέθυστ-ος — *безалкогольный*, и, согласно Плинию, в те времена полагали, что владелец аметиста защищен от опьянения вином или от вредного воздействия средств, которые по цвету почти такие же, как и красные вина. Древнее название *аметистус* относилось не только к истинным аметистам, в настоящее время называемым также западными аметистами, но и к пурпурным или фиолетовым корундам, или восточным аметистам, а также к пурпурным гранатам. Аметистус — один из двенадцати драгоценных камней, упомянутых в Библии, которые использовались в качестве украшения холстяных одеяний первосвященником при служении Иегове; на каждом из камней были выгравированы имена двенадцати колен Израиля. Среди этих камней были и разновидности кварца — агат, сардоникс и яшма. В древности аметисту и другим окрашенным камням придавалась округлая форма, после этого они полировались или использовались для изготовления грави-

рованных печатей и других резных изделий, а специальная огранка драгоценных камней, улучшающая игру цветов и блеск, была разработана только несколько веков назад. К аметисту большей частью применяется ступенчатая (изумрудная) огранка; камни с хорошей и равномерной окраской весом более 20 карат редки. Высоко ценимые прежде аметисты в начале XIX в. стали значительно дешевле в связи с экспортом больших количеств этого минерала из Уругвая и Бразилии. Плиний и другие авторы до времен Агриколы утверждали, что аметисты наилучшего качества поступали из Индии.

Швейцарский натуралист Дж. Дж. Шуцер (J. J. Scheuchzer, 1672—1733) в 1708 г. установил, что аметист является разновидностью обычного кварца [17]; позднее этот вопрос был подробно изучен Роме де Лилем и Р. Дж. Гаюи. Приоритет этого открытия ван Кобелль [19] приписывает Шуцеру, однако еще Агрикола [18] в своей работе «De natura fossilium», опубликованной в 1546 г., писал, что аметист образует крупные кристаллы, имеющие гексагональное поперечное сечение и головку, подобные кварцевым. Только в 1817 г. Джемс Соверби в своей работе «British Mineralogy, or Coloured Figures Intended to Elucidate the Mineralogy of Great Britain» писал [20]: «Немногие догадывались, что аметист, долгое время хорошо известный в качестве драгоценного камня, — это кварц, или горный хрусталь, окрашенный окисью марганца». Аномальный дихроизм в базальных разрезах аметиста наводил на предположение о том, что симметрия этого минерала более низкая, чем у кварца, возможно моноклинная [22], однако лауэграмма несдвойникованного аметиста оказалась идентичной лауэграмме бесцветного кварца. Предполагалось также, впервые Брюстером (Brewster, 1819 г.), что аметист может рассматриваться как разновидность кварца, отличающаяся от него по способам двойникования.

Природа окраски аметиста вызывала большой интерес в течение многих лет. Дж. Ф. Хенкель [23] в 1725 г. писал, что цвет аметиста может быть обусловлен примесью коллоидального золота: «Особенно из-за фиолетового оттенка аметиста и красного цвета яшмы, вследствие чего она похожа на кораллы, можно было бы предположить, не обусловлен ли их оттенок содержащимся в них металлом. Мне не известно, что аметист не содержит золота, поскольку в настоящее время отсутствуют какие-либо другие искусственные способы получения такой окраски у камня или стекла, кроме метода внесения золота с добавлением олова; особенно следует подчеркнуть, что таким способом окрашивается в аметистовый цвет вода, которая при этом не становится менее свежей и менее годной для питья». Хенкель

упоминает пигмент Кассиуса. При осаждении кремниевого эфира, смешанного со спиртовым раствором хлористого золота, и после воздействия на этот осадок света получали [24] кремневый гель с аметистовой, желтой или розовой окраской. При этом образовывалось и коллоидально диспергированное золото. Кварц, окрашенный в розовый цвет коллоидальным золотом, получили [25] путем пропускания тока через нагретые до больших температур золотые пластинки, между которыми был заключен образец кварца.

Многие исследователи считали, что окраска аметиста обусловлена примесью железа. В 1729 г. Джон Вудворд [26] писал об условиях залегания кварца: «...некоторые из кристаллов имеют красную или аметистовую окраску, сцементированы коркой железной руды, выросшей на стенке вертикальной трещины в породах Сент-Винсент, Бристоль. Различная окраска этих кристаллов обусловлена различным содержанием железистых частичек, объединенных с кристаллами в конкреции». Гаюи [27] считал, что окраска обусловлена окислом железа, а Карл М. Маркс [28] роль красящего вещества отводил гидратированному окислу железа. Более поздние работы о роли железа в аметистах рассмотрены в классическом труде Е. Ф. Холдена [12] в 1925 г. Предполагалось, что причиной окраски аметиста является титан; в недолго издававшемся журнале «American Mineralogical Journal» в 1813 г. появилось сообщение [29], будто окраска аметиста из округа Делавэр, Пенсильвания, обусловлена именно примесью титана. Аметисты из этого района иногда содержат включения рутила. Брюстер [30] писал об аметисте как о минерале, образующемся из аметистовых растворов.

Ссылки на литературу

1. Frondel, Am. Min., 19, 318, 1934; Am. Mus. Nat. Hist. Novit., 758, 1934. Леммлейн Г. Г., Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, № 6, 255, 1951.
2. Brewster, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 9, 139, 1823 (for 1819); Dove, Ann. Phys., 40, 607, 1837; Jb. Min., 550, 1838; Haidinger, Sitzber. Ak Wiss. Wien, Math.-nat. Kl., 12, 401, 1854; Böklen, Jb. Min, 1, 62, 1883; Liebisch, Sitzber. Ak. Wiss. Berlin, 38, 870,, 1916; Des Cloizeaux, Mém. ac. scl. France, 15, 1858; Judd, Min. Mag., 8, 1, 1888; 10, 123, 1893; Lacroix, Min. de France, 3, 43, 1901; Tutton, Cryst. and Practical Cryst. Meas., London, 1, 508, 1922; The Natural History of Crystals, London, 206, 1924; Brauns, Zbl. Min., 97, 289, 1932; Mügge, Zs. Kr., 83, 460, 1932; Trommsdorf, Jb. Min., Beil. Bd., 72, 464, 1937.
3. См. Mügge, 1932.
4. Dufet, Bull. soc. min., 13, 271, 1890; Trommsdorf, 1937.
5. Trommsdorf, 1937.
6. См. дискуссию в Lietz, Münchberg, Jb. Min., Monatsh., 10, 217, 1956.

7. Cohen, Am. Min., 41, 874, 1956; Leutwine, Urania, 14. 373, 1951; Trommsdorf, 1937; Hoffman, Zs. anorg. Chem., 196, 225, 1931; Wild, Zbl. Min., 428, 1930; Klemm, Wild. Zbl Min., 270, 1925; Wild. Liesegang, Zbl. Min., 737, 1923; Chudoba, Der Aufschluss, 9, 233, 1961.
8. Holden, Am. Min., 10, 203, 1925; Simon, Jb. Min., Beil Bd., 26, 249, 1908; Klemm, Wild, 1925; Wild *in* Bauer (Schlossmacher, ed.), Edelsteinkunde, Leipzig, 3 ed., 664, 1932.
9. Simon, 1908; Hoffman, 1931.
10. Rose, Lietz, Naturwiss., 19, 448, 1954; Cohen, 1956.
11. Berthelot, C. R., 143, 477, 1906; Simon, 1908.
12. Holden, 1925; Веденеева Н. И., Изв. Лаб. кристаллогр. АН СССР, № 2, 107, 1940.
13. Berthelot, 1906.
14. Buckley. Crystal Growth, Wiley, New York, 1951.
15. Lietz, Münchberg, 1956; Cohen, 1956; Веденеева Н. Е., Изв. Лаб. кристаллогр. All СССР, № 2, 107, 1940.
16. Cohen, 1956.
17. Scheuchzer, Helveticus, sive itinera per Helvetiae Alpinus regiones, 1, 233, 1708.
18. Agricola, De natura fossilium, 1546 (Geol. Soc. Am. Spec. Pap., 63, 131, 1955. transl. by M. C. and J. A. Bandy).
19. von Kobell, Geschichte der Mineralogie, Munich, 22, 427, 1864.
20. Sowerby, British Mineralogy, or Coloured Figures Intended to Elucidate the Mineralogy of Great Britain, London, 5, 49, 1817.
21. Trommsdorf, 1937; Liebisch, 1916; Lietz, Münchberg, 1956; Böklen, 1883; Wyrouboff, Ann. chim. phys., 8, 355, 1886; Bull. soc. min., 13, 231, 1890.
22. Dove, Jb. Min., 550, 1838; Pancharatnam, Proc. Indian Ac. Sci., 40A, 196, 1954; Trommsdorf, 1937.
23. Henckel, Pyritologia, Leipzig, 1725 (engl. transl., London, 1757).
24. Ebelmen, C. R., 25, 854, 1847.
25. Doelter, Kolloid Zs., 4, 188, 1909.
26. Woodward, An Attempt towards a Natural History of the Fossils of England, London, 1729, 1, 157, 161.
27. Haüy, Traité des char. phys. des pierres precieuses, Paris, 1817.
28. Marx, Jb. Chem. Phys., 1, 13, 1831.
29. Bruce, Am. Min. J., 1, N 4, 242, 1813.
30. Brewster, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 20, 55, 1853.
31. Raman, Jayaraman, Proc. Indian Ac. Sci., 40A, 189. 1954; Holden 1925.
32. Brunner, Wondratschek, Laves, Naturwiss., 24, 664, 1959.
33. H. Rose cited by Karsten, Min. Tabellen, Berlin, 23, 1809.
34. Lacroix, 75, 1901.
35. Airy, Phil. Trans., 4, 79, 198, 1831; Neumann, Vorles. Theor. Optic, Leipzig, 251, 1885.
36. Mackowsky, Jb. Min., Ref., I, 579, 1939; Chudoba, 1961.
37. Lietz, Münchberg, Jb. Min., Monatsh., 17, 1958; Martini, Jb. Min., 11, 73, 1905.
38. Rice, Cohen, Am. Min., 43, 25, 1958.
39. Цинобер Л. И., Ченцова Л. Г., Кристаллография, № 4, 593, 1960.

ЦИТРИН

Название цитрин происходит от французского слова citrin — *лимон*; оно применяется к прозрачным разновидностям кварца от желтого до желтовато-бурого цвета и реже к камням с шафранной, медовой и золотисто-желтой окраской. Цитрин может иметь также более или менее сильно выраженный дымчатый оттенок, исчезающий при прокаливании, в результате которого минерал становится светлее и приобретает больший блеск. Типичные цитрины встречаются в природе, однако драгоценные камни, имеющие хождение на рынке сбыта под этим названием, обычно получают путем прокаливания аметиста и дымчатого кварца. Цитрин можно ошибочно принять за истинный топаз, с которым он очень сходен по цвету, поэтому часто он продается под другими названиями: мадейрский топаз, индийский топаз, западный топаз, испанский топаз и т. д. Эта путаница в названиях осложняется еще тем, что желтый кварц при продаже иногда называют просто топазом, а настоящий топаз — бразильским топазом. Цитрин, полученный путем обработки аметиста, можно узнать по полисинтетическому бразильскому двойникованию и по шероховатой поверхности излома. В природных цитринах обычно отсутствуют красноватые оттенки, заметные в большей части прокаленных аметистов.

Цвет природного цитрина [1], очевидно, обусловлен примесью коллоидально диспергированных частиц гидроокисла железа, которые не видны под микроскопом. Спектр поглощения света у цитрина тот же самый, что и у золей гидроокислов железа. Анализы трех образцов из Бразилии показали, что в темно-янтарном минерале содержалось 0,026% Fe_2O_3, а в двух других светлее окрашенных образцах содержалось 0,011 и 0,008% Fe_2O_3. Цитрины, полученные из аметистов, также содержат окисное железо. У цитрина проявляется ясный дихроизм в желтых и бледно-желтых оттенках. При прокаливании окраска цитрина светлеет и при высоких температурах становится молочной. Облучение рентгеновскими лучами природного цитрина приводит к побурению его окраски вследствие наложения дымчатого оттенка, вызванного облучением, на первичную желтую окраску. Аметистовая окраска при этом не возникает, как это имеет место в случае аметиста, который предварительно был обесцвечен или превращен в цитрин путем прокаливания. При изучении «цитрина» всегда следует установить, является ли этот материал природным и необработанным или он был получен путем прокаливания аметиста или дымчатого кварца. Однако в некоторых работах, посвященных цитрину, этот вопрос остается неопределенным.

Природный цитрин встречается исключительно редко по сравнению с дымчатым кварцем и аметистом. Его находки известны в тех же местах, где имеются аметисты: на Мадагаскаре; на острове Арран в Шотландии; в провинции Саламанка в Испании; в штатах Минас-Жераис, Гояс и Риу-Граиди-ду-Сул в Бразилии; в Уругвае; в Дофинé во Франции; неподалеку от Мурзинки на Урале, СССР; в США в штате Северная Каролина и в некоторых других местах.

Ссылка на литературу

1. Holden, Am. Min., 10, 127. 1925; 8, 117, 1923; Леммлейн Г. Г., Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, № 6, 269, 1951; Nabl, Min. Mitt., 19, 273, 1900.

ДЫМЧАТЫЙ КВАРЦ

Граница между дымчатым и бесцветным кварцем неопределенна. Окраска дымчатого кварца варьирует от едва заметных дымчатых оттенков через дымчато-бурую до темно-дымчато-бурой и почти черной. Сильно окрашенные кристаллы полупрозрачны; встречаются почти непрозрачные в больших кусках камни (морион); такой кварц имеет заметный дихроизм [16]. Цвета дихроизма по *Ne* — от желтовато- до красновато-бурых, а по *No* — коричневый; схема абсорбции *Ne*>*No*; в шлифах сильно окрашенные кристаллы по *Ne* имеют почти черную окраску, а по *No* — темно-бурую. Кристаллы большей частью окрашены неравномерно, хотя обычно окраска распределяется в виде тонких полос или зон роста, параллельных вершинным граням. Очень тонкая полосчатость лучше всего видна в срезах, перпендикулярных граням кристалла, особенно ромбоэдрическим вершинным граням. Дымчатый оттенок может быть приурочен к пирамидам роста граней, особенно вершинных граней *r*, вследствие чего в базальных разрезах окраска распределяется по сегментам, во взаимоотношениях которых проявляется симметрия с осью третьего порядка; в дымчатых участках наблюдается развитие полосчатости роста. Мощные зоны дымчатого кварца, сами по себе имеющие более тонкое полосчатое строение, могут чередоваться с зонами бесцветного или молочного кварца, и, кроме того, участки дымчатого кварца могут чередоваться в пределах монокристаллов с аметистом (см. разд. «Аметист»). В некоторых случаях в дымчатый или желтоватый цвета окрашены диаметрально расположенные пирамиды роста, как это наблюдается в образцах из округа Делавэр, Пенсильвания. Дымчатый кварц может приобретать желтоватый или желтова-

то-бурый и красновато-бурый оттенки; вследствие этого кажется, что его окраска постепенно сменяется цитриновой или накладывается на нее.

Дымчатый кварц можно обесцветить путем прокаливания [1]. Обесцвечивание зависит от температуры и продолжительности прокаливания. Дымчатая окраска устойчива при температурах ниже примерно 225°. При несколько больших температурах обесцвечивание наступает только после многодневного прокаливания; однако скорость обесцвечивания резко возрастает с увеличением температуры, и при температуре выше 450° небольшие кусочки дымчатого кварца теряют свою окраску буквально за несколько минут. Быстрое обесцвечивание сопровождается голубовато-белой термолюминесценцией. При относительно низких температурах некоторые образцы приобретают гвоздично-коричневую или золотисто-коричневую окраску и только после этого полностью обесцвечиваются. Это явление более заметно в тех образцах дымчатого кварца, которые имеют желтоватые или буроватые оттенки. Часть драгоценных камней, известных в ювелирном деле как цитрины, получают именно таким способом. Дымчатый кварц из Инохоса, Кордова, Испания, при прокаливании окрашивается в красивый желтый цвет. Многие кристаллы кварца, относящиеся к бесцветным при поверхностном изучении, в действительности имеют слабый дымчатый оттенок, который можно наблюдать в пришлифованном кусочке кварца, если прокалить его при большой температуре и затем сравнить с первоначальным бесцветным кварцем на белом фоне. Многие кажущиеся бесцветными образцы кварца из Бразилии и Швейцарии имеют слабый дымчатый оттенок, который можно распознать указанным способом или путем сравнения с совершенно бесцветными образцами из Каррары, Мармароса, Дофинé или Херкимера.

Природная дымчатая окраска кварца в отличие от окраски облученного кварца сохраняется при прокаливании до более высоких температур [2]. Обесцвечивание дымчатого кварца сопровождается крайне небольшим уменьшением размеров элементарной ячейки [3] и незначительным увеличением показателей преломления. Кроме того, при этом несколько изменяются и упругие константы кварца [17].

Состав и свойства. По химическому составу дымчатый кварц, по-видимому, не отличается от бесцветных его разновидностей. Насколько известно, для дымчатого кварца не характерно присутствие относительно больших количеств других элементов, как, например, Fe в аметисте и цитрине или Ti в голубом и розовом кварце. Дымчатый кварц содержит Al, который, очевид-

но, играет существенную роль в его окраске, хотя Al в тех же или даже больших количествах присутствует как в бесцветном кварце [19], так и в других окрашенных разновидностях. Спектральными [4] и другими анализами в природном дымчатом кварце (см. разд. «Химический состав») установлено присутствие Li, Al, Ca, Mg и т. д.; в некоторых случаях обнаруживаются лишь незначительные количества Fe, Mn и Na или эти элементы отсутствуют вовсе. Обычно дымчатые кварцы содержат включения жидкости, иногда в очень больших количествах (см. разд. «Включения в кварце»). Указывалось также, что дымчатый кварц содержит углеводороды, но это предположение было опровергнуто [15]. На основании данных химических анализов предполагалось [5], что в состав дымчатого кварца входит элементарный кремний, количество которого уменьшается при прокаливании. В темном дымчатом кварце элементарный Si присутствует в количестве около 0,01%. Считают [5], что дымчатая окраска кварца обусловлена наличием этого элементарного Si, образовавшегося при естественном облучении (см. выше).

Точными измерениями установлено, что показатели преломления дымчатого кварца несколько меньше, чем у бесцветного; они уменьшаются по мере усиления интенсивности окраски и колеблются также в пределах одного кристалла. Однако эти различия очень небольшие (всего лишь в четвертом знаке после запятой или еще меньше) и сравнимы с колебаниями светопреломления в различных кристаллах бесцветного кварца или в пределах отдельных монокристаллов, связанными с изменениями химического состава. Обоснованность этих наблюдений подтверждается тем фактом, что показатели преломления дымчатого кварца увеличиваются по мере исчезновения дымчатой окраски при прокаливании.

Цвет	*Ne*	*No*	Литературный источник
Светлоокрашенная зона	1,55299	1,54403	[7]
Темноокрашенная зона	1,55289	1,54387	
Те же зоны обесцвеченные	1,55344	1,54436	
Очень темноокрашенный образец	1,553369	1,544214	[8]
Тот же образец обесцвеченный	1,553413	1,544284	

Экспериментально еще не установлены какие-либо различия в удельном весе дымчатого и бесцветного кварца, связанные с интенсивностью окраски минерала. Одна и та же неопределенность существует как в проблеме светопреломления, так и в вопросе об изменениях удельного веса дымчатого кварца. Дело

в том, что различия в удельном весе (природа соотношений которых с окраской остается неизвестной) бесцветного кварца наблюдаются в таких же или даже больших пределах, чем в дымчатом кварце. Удельный вес бесцветного кварца может изменяться на 0,0001—0,0005. Точные измерения [8] удельного веса темного дымчатого и бесцветного кварца дали величины соответственно 2,64849 и 2,64847 при 25°, т. е. одинаковые в пределах ошибки измерения. Удельный вес природного дымчатого кварца до и после его обесцвечивания соответственно равен 2,65027 и 2,65022 (пределы точности для обоих измерений ±0,00009 при 0°; отнесено к H_2O при 4°) [13].

Происхождение окраски дымчатого кварца было объектом многочисленных исследований [9]. Предполагалось, что окраска обусловлена пигментацией кварца углеводородами или различными неорганическими примесями, но она, по-видимому, вызвана внутренними нарушениями строения электронных оболочек, которые сопровождаются изменениями химического состава. Для дымчатого кварца характерна абсорбция [10] при 460 *ммк*, обусловленная взаимодействием непарных электронов с ионами кислорода или присутствием таких электронов в вакантных анионных позициях, возникающих вследствие замещения Si на Al. Указывался и другой максимум абсорбции. Присутствие Al в тетраэдрической координации, очевидно, и вызывает возникновение дымчатой окраски, однако не всегда алюминийсодержащий кварц имеет дымчатую окраску. Возможно, такие различия определяются формой, в которой Al входит в кварц (замещая Si[1] или располагаясь в интерстициях), или способом компенсации валентности (см. разд. «Эффекты облучения»). Хотя спектры абсорбции природного и облученного дымчатого кварца, очевидно, идентичны, эти два типа окраски определенно различаются по устойчивости по отношению к нагреванию. Природный дымчатый кварц рассеивает свет [11] более сильно, чем бесцветный кварц или аметист. Светорассеяние уменьшается при обесцвечивании минерала в результате прокаливания.

Предполагалось [5], что природная дымчатая окраска имеет вторичный характер и возникает при естественном облучении первоначально бесцветных кристаллов. Хорошо известно, что почти точно такой же дымчатый цвет получается при облучении бесцветного кварца рентгеновскими лучами. В любом случае распределение Al в кристалле должно было контролироваться каким-то фактором в течение начальной стадии роста кристалла. Влияние этого фактора проявляется в распределении окраски в

[1] В оригинале вместо Si напечатано Al, что следует считать опечаткой.— *Прим. перев.*

зонах и пирамидах роста. Отсутствие явления линейной абсорбции в очень крупных кристаллах и тот факт, что бесцветные части зональных кристаллов более сильно окрашиваются под действием рентгеновских и других лучей, чем зоны с природной дымчатой окраской, позволяют предполагать, что эти кристаллы были первоначально окрашены не в результате их облучения. Явления линейной абсорбции не могли бы иметь места, если кристаллы росли из радиоактивных растворов, поскольку поверхности роста в этом случае непрерывно облучались бы. Включения радиоактивных минералов в кварце окружены размытыми дымчатыми ореолами шириной около 1 *мм*. Рассеянные микроскопические включения углерода, углеводородов или сульфидов могут обусловить возникновение темной окраски, похожей на окраску истинного дымчатого кварца. Кристаллы кварца из округа Херкимер, Нью-Йорк, часто имеют черные включения антрацитовых углеводородов; такие включения либо находятся в самом кварце, либо плавают в пустотах, содержащих жидкость.

Распространение. Дымчатый кварц — весьма распространенный минерал. Встречается он преимущественно в породах, образовавшихся при довольно высоких температурах (в пегматитах), где он приурочен в основном к полостям, возникшим в гидротермальную стадию минерализации, в миаролитовых пустотах и друзовых пегматитовых выделениях в гранитных изверженных породах. Кроме того, дымчатый кварц встречается в жилах альпийского типа. Его кристаллы обладают обычным призматическим габитусом, но сильнее осложнены второстепенными формами по сравнению с бесцветным низкотемпературным кварцем. На кристаллах часто наблюдаются вицинальные поверхности. Как правило, кристаллы довольно несовершенны вследствие развития линейных и сложных структур. Скрученные кристаллы у дымчатого кварца встречаются чаще, чем у бесцветного. Обычно присутствуют дофинейские двойники. Бразильские двойники у дымчатого кварца появляются реже, чем у бесцветного, по крайней мере в некоторых районах.

Наиболее известными месторождениями дымчатого кварца являются, по-видимому, альпийские жилы Швейцарии [12]. Здесь встречается масса превосходных образцов и известны находки очень крупных кристаллов. Из жилы выполнения, обнаруженной около 1719 г. на Цинкенштоке близ Гримзеля, извлечено свыше 50 *т* кристаллов, один из которых весил около 800 фунтов, а в друзовой полости в долине Висталя в Верхнем Валлисе было добыто 1700 кристаллов весом от 50 до 1400 фунтов. На другом известном месторождении [13] вблизи ледника Тифен в Ури в 1868 г. было добыто 10 *т* темного дымчатого прозрачного кварца,

пригодного для декоративных целей, и, кроме того, 5 т музейных образцов, причем один из образцов представлял собой ограненный двухвершинный кристалл весом 148 фунтов. Этот кристалл и другие замечательные образцы из Ури хранятся в Берне. Великолепное собрание кристаллов дымчатого кварца имеется в Музее художественных изделий в Цюрихе, отдельные выдающиеся кристаллы этого района можно видеть во многих крупных коллекциях минералов. По имеющимся сведениям в Центральных Альпах интенсивность дымчатой окраски кварца возрастает с увеличением высоты расположения месторождения [14]. Другое широко известное месторождение находится на горе Кейрнгорм на границе графств Инвернесс и Банф в Шотландии, где дымчатый кварц приурочен к пегматитам и к выветрелым обломочным наносам, перекрывающим гранит. В Шотландии этот кварц особенно ценится как декоративный камень под названием «кейрнгорм», или «шотландский топаз». Кроме того, известны находки прекрасных кристаллов в СССР, во многих местах в Бразилии, на Мадагаскаре, а также в жилах, приуроченных к гранитам, у Сан-Пьеро и в связанных с ними россыпях на острове Эльба и в пегматитах горнорудного района Алто-Лигхона в Мозамбике.

В США, в Новой Англии, и в других местах были найдены кристаллы дымчатого кварца длиной до нескольких футов. Многочисленные кристаллы бледно-дымчатого и молочного цвета длиной до 6 футов обнаружены в пегматитовых пустотах у Бакфилда, Мэн. Блестящие черные кристаллы частично в виде шапок на крупных кристаллах молочного кварца были обнаружены у горы Апатит близ Оберна, Мэн; несколько интересных проявлений имеется в округе Кус, Нью-Гэмпшир. Бледно-дымчатый кварц встречается в некоторых районах распространения жильного кварца в Арканзасе. Красивые образцы темно-дымчатого кварца, сросшиеся с зеленым микроклином, найдены в пегматитовых карманах в гранитах района Пайкс-Пик и на горе Антеро, Колорадо. Скопления темного дымчатого кварца и идиоморфные кристаллы весом до 1000 фунтов и более были обнаружены в пегматитах, содержащих редкие земли, у Барингер-Хилл, округ Льяно, Техас. Дымчатый кварц с хорошо выраженным зональным строением и включениями турмалина встречается в округе Джефферсон, Монтана, а также в пегматитах близ Милфорда, округ Бивер, Юта, и в округе Сан-Диего, Калифорния. Бледно-дымчатые кристаллы различного габитуса и небольшого размера обнаружены во многих местах в округах Берк и Александер, Северная Каролина [18], а также в занорышах пегматитов или кварцевых жил в метаморфических породах района Пидмонт. Аллотриоморфные зерна кварца некоторых изверженных и мета-

морфических пород имеют слегка дымчатую окраску, часто трудно различимую вследствие их малого размера и наличия внутренних дефектов. Кварц письменного гранита также обычно имеет более или менее дымчатую окраску.

Ссылки на литературу

1. Holden, Am. Min., 10, 203, 1925; Simon, Jb. Min., Beil. Bd., 28, 249, 1908; Koenigsberger, Abh. bayer. Ak. Wiss., 28, 31, 117, 1918—1919.
2. Frondel, Phys. Rev., 69, 543, 1956; Ченцова Л. Г., Веденеева Н. И., Докл. АН СССР, 60, 649, 1948; Веденеева Н. И., Ченцова Л. Г., Докл. АН СССР, 55, 437, 1947; Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, 7, 159, 1952.
3. Hammond, Chi, Stanley, U. S. Signal Corps Eng. Labs., Fort Monmouth, N. J., Eng. Rpt. E1162, 1955.
4. Kennard, Am. Min., 20, 392, 1935; Bambauer, Schweiz. min pet. Mitt., 41, 335, 1961.
5. Holden, 1925.
6. См. Dufet, Bull. soc. min., 13, 271, 1890; Forster, Ann. Phys., 143, 408, 1871.
7. Hlawatsch, Zs. Kr., 27, 605, 1897.
8. Frondel, Hurlbut, J. Chem. Phys., 23, 1215, 1955.
9. Holden, 1925.
10. Cohen, J. Chem. Phys., 25, 908, 1956; O'Brien, Proc. Roy. Soc. London, 231A, 404, 1955; Marshall, Am. Min., 40, 535, 1955; Griffiths, Owen, Ward, Nature, 173, 439, 1954; Holden, 1925; Mohler, Am. Min., 21, 258, 1936. См. также ссылку 16.
11. Sur, Proc. Indian Assoc. Cultiv. Sci., 8, 271, 1923; Holden, 1925; Raman, Jayaraman, Proc. Indian Ac. Sci., 40A, 189, 1954.
12. Niggli, Koenigsberger, Parker, Die Mineralien der Schweizeralpen, Basel, 1940; Friedlaender, Beitr. Geol. Schweiz., Geotech. Ser., № 29, 1951.
13. Forster, Ann. Phys., 143, 173, 1871.
14. Koenigsberger, Jb. Min., Beil. Bd., 14, 43, 1901.
15. Weinschenk, Min. Mitt., 19, 144, 1900; Koenigsberger, Min. Mitt., 10, 148, 1900; Schneider, Ann. Phys., 117, 653, 1862.
16. Веденеева Н. И., Тр. Лаб. кристаллогр. АН СССР, № 2, 87, 1940; Веденеева Н. И., Рудницкая Е. С., Докл. АН СССР, 87, 361, 1952.
17. Frondel, 1956.
18. См. Kunz, North Carolina, Geol. Surv. Bull., 12, 30, 1907.
19. Bambauer, 1961.

РОЗОВЫЙ КВАРЦ

Для розового кварца характерна окраска от очень бледно-розовой до ярко-розовой и темной розово-красной. Иногда этот кварц имеет слабый пурпурный или лавандовый оттенок. Розовый кварц всегда более или менее мутный и трещиноватый. Бездефектные участки кристаллов размером более 1—2 дюймов представляют редкость. Розовый кварц встречается в пегматитах, большей частью в их центральных кварцевых ядрах, в виде

очень крупных скоплений, представленных грубозернистым агрегатом аллотриоморфных зерен. Структуру скоплений можно видеть при наличии развитых ромбоэдрических поверхностей спайности или при протравливании пришлифовок. В проходящем свете в шлифах хорошо различимы зоны роста, которые также выявляются при травлении; отсутствие идиоморфных кристаллов обусловлено выполнением кварцем всего пространства. Явно идиоморфные кристаллы розового кварца исключительно редки. Весьма широко известны находки такого рода в гранитных пегматитах около Ньюри, округ Оксфорд, Мэн, где плохо образованные кристаллы размером до 1 *см* встречаются в виде друз или небольших скоплений. В некоторых образцах розовый кварц встречается в параллельных сростках с более ранними кристаллами кварца слабой дымчатой окраски. Иногда встречаются ярко-розовые или розовые прозрачные кристаллы, но большей частью они мутные, имеют молочно-белую окраску со слабо выраженными розовыми оттенками. Коллекционеры очень высоко ценят образцы розового кварца. Около Ньюри и в нескольких других известных кварцепроявлениях в пегматитах Новой Англии кристаллы розового кварца встречаются в небольших каверных в ассоциации с фейрфильдитом и другими фосфатами и силикатами — продуктами поздней стадии гидротермальной деятельности. Розовый кварц в сходной обстановке обнаружен в пегматитах у Пала и Меса-Гранде в южной Калифорнии; известны находки прекрасных образцов в районе Арасуаи — Жекитиньоня, Минас-Жераис, Бразилия. Иногда к розовому кварцу относят образцы обычного кварца, окрашенного механическими включениями окислов железа, а также глинистыми или другими чуждыми примесями розоватого цвета. Такой кварц, обычно встречающийся не в пегматитах, большей частью непрозрачный или даже очень мутный; включения примесей в нем видны под микроскопом. Известны находки кварца розового или ярко-розового цвета, который придают ему микроскопические включения силикатов марганца (Лангбан, Швеция) или дюмортьерита[1].

Розовый кварц обычно содержит игольчатые ориентированные включения рутила, которые образовались при распаде твердого раствора. Эти рутиловые иглы ориентируются в разных направлениях [1] (см. табл. 13 в разд. «Ориентированные сростки»). В шарах, выточенных из такого материала, можно наблюдать хорошо выраженный астеризм [2], проявляющийся в светлых лучах, протягивающихся в кварце по различным направлениям, и появлении ярких точек или звездочек, расположенных в

[1] Проблема окраски розового кварца недавно рассматривалась в советской литературе Р. В. Масгутовым (Изв. АН Каз. ССР, сер. геол., вып. 3, 85, 1962).— *Прим. ред.*

соответствии с симметрией кварца. Это явление лучше всего наблюдать в солнечном свете или с помощью некоторых точечных источников света. Относительная интенсивность и количество светлых лучей и звездочек варьируют для образцов из различных районов и даже для образцов с одного месторождения. Обычно развита или значительно преобладает только одна симметрическая картина светлых лучей — шестилучевая система, различимая по $[1\bar{2}10]$ и в эквивалентных ему направлениях; но часто наблюдается более слабая шестилучевая серия, видимая по $[1\bar{1}00]$ и в эквивалентных ему направлениях. Выявлен также ряд других положений, при которых возникает астеризм (см. табл. 13) [3] Включения рутила в голубом кварце имеют идентичную ориентировку. Наблюдались светлые звездочки в плоскостях $\{0001\}$ $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$ и $\{11\bar{2}0\}$, включая как положительные, так и отрицательные, как правые, так и левые формы. Кабошоны обычно выпиливаются перпендикулярно оси *c*, с тем чтобы получить шестилучевую звезду, видимую в направлении $[1\bar{2}10]$, или двенадцатилучевую звезду направлений $[1\bar{1}00]$ и $[1\bar{2}10]$. Астеризм обусловлен рассеиванием света ориентированными включениями, причем каждый световой луч распространяется перпендикулярно направлению удлинения рутиловых игл. Интенсивность астеризма зависит от количества включений каждого направления ориентировки в единице объема и от толщины включений. В розовом кварце астеризм никогда не проявляется с такой отчетливостью и интенсивностью, как в лучших природных или искусственных звездчатых сапфирах или рубинах. Пластинки розового кварца, обладающего астеризмом, использовались в недорогих искусственных украшениях, имитирующих звездчатые сапфиры и рубины. Хорошие образцы розового кварца с отчетливым астеризмом встречаются в США в пегматитах на карьере Кинкел, Бедфорд, округ Уэстчестер, Нью-Йорк; в некоторых кварцепроявлениях округа Оксфорд, Мэн, близ Ла-Гранжа в округе Труп, Джорджия.

Иглы рутила обычно имеют толщину 0,01—0,2 *мк*, длина их колеблется от долей миллиметра до 1 *см* и более. Иногда эти иглы настолько толстые и длинные, что их можно разглядеть невооруженным глазом; в таких случаях астеризм проявляется слабо или совсем отсутствует, а кварц довольно сильно замутнен и имеет молочно-белый цвет. В некоторых случаях иглы рутила в розовом кварце в виде длинных искривленных кристаллов и расходящихся пучкообразных агрегатов, очевидно, представляют собой механическую примесь. Валовые анализы розового кварца

показывают довольно большое содержание TiO_2, обычно порядка тысячных долей процента (см. разд. «Химический состав» в этой главе). Данные анализа образца бразильского розового кварца весом 241,9 *г* следующие (%): SiO_2 99,79, TiO_2 0,048, Al_2O_3 0,042, MgO 0,008, CaO 0,010, MnO 0,009, Fe_2O_3 0,007, PbO 0,006, сумма — 99,92; остаток приходится главным образом на SO_4, Cl и щелочи. Содержания TiO_2 и Al_2O_3 в этом анализе необычно большие. Литий и железо часто присутствуют в довольно больших количествах (см. табл. 25 и 26).

Розовый кварц гораздо чувствительнее к воздействию рентгеновских лучей, чем бесцветный или любая другая окрашенная его разновидность, и в рентгеновских лучах он обычно становится совершенно черным и практически непрозрачным. При этом соответственно происходят большие изменения упругих констант и скорости растворения, а при прокаливании образца после облучения проявляется алмазная термолюминесценция. Кроме того, розовый кварц довольно устойчив к образованию вторичных дофинейских двойников при термическом воздействии.

Цвет розового кварца, так же как и других окрашенных разновидностей этого минерала, был предметом многочисленных исследований. Предполагалось, что окраска розового кварца обусловлена Mn, присутствующим в виде твердого раствора [4], и была установлена явная зависимость между интенсивностью окраски и содержанием Mn в розовом кварце (см. табл. 26). Однако Mn почти в таких же количествах обнаружен как в дымчатом кварце, так и в аметисте. Указывалось также, что в некоторых случаях в розовом кварце содержится очень мало Mn или он вовсе отсутствует. Спектр абсорбции [5] розового кварца имеет максимум по *Ne* при 500 *мкк*, причем *No* изменяется однородно; как Ti^{4+}, так и Mn^{3+} имеют абсорбцию примерно при этой же длине волны. Голубой кварц содержит несколько большие количества Ti, чем розовый кварц, однако данные по содержанию в нем Mn отсутствуют. Цвет голубого кварца обусловлен светорассеянием (эффект Тиндаля) от (довольно больших) рутиловых игл. Наблюдающиеся иногда бледно-лиловый и пурпурный оттенки розового кварца позволяют предполагать, что он может переходить в голубой кварц, причем голубая окраска обусловлена светорассеянием, наложенным на розовый цвет, возникающий вследствие абсорбции света ионами (возможно, теми ионами Ti^{4+}, которые присутствуют еще в виде твердого раствора). Кроме того, розовый кварц может приобретать белый облачный облик или содержать белые полоски с многочисленными жидкими включениями.

Розовый кварц обесцвечивается при прокаливании на воздухе до температуры 575°. Данные относительно устойчивости окраски

розового кварца при солнечном свете противоречивы; различные образцы в этом отношении ведут себя по-разному. Но в общем при воздействии солнечного света окраска изменяется слабо, если такое изменение вообще имеет место. Например, вскрытый при горных работах розовый кварц пегматитов со временем может слегка побелеть с поверхности вследствие потери влаги из мельчайших трещин и пор.

Размеры элементарной ячейки розового кварца значительно больше, чем у бесцветного или дымчатого кварца, в некоторых случаях почти на 0,01 Å (см. табл. 6, 19 и 20). Приводимые параметры элементарной ячейки, по-видимому, несколько меньше, чем они были в момент первоначальной кристаллизации розового кварца, поскольку входивший в его состав Ti, обусловливавший благодаря своему большому ионному радиусу увеличение объема элементарной ячейки, затем частично выпадал из твердого раствора в виде TiO_2. Увеличение объема элементарной ячейки розового кварца также зависит от содержаний Al, Fe, Li и других элементов, которые достигают больших значений в отдельных образцах. Показатели преломления и удельного веса розового и бесцветного кварца, очевидно, заметно не различаются. Розовый кварц слабо дихроичен, что можно наблюдать в пластинках толщиной около 1 *см*, причем по *No* он розовый, а по *Ne* почти бесцветный.

Розовый кварц встречается в пегматитах, иногда в больших количествах, и добывается в целях использования его в качестве декоративного и поделочного камня. Месторождения розового кварца очень многочисленны, но камни с интенсивной окраской или относительно прозрачные и нетрещиноватые встречаются не очень часто. Розовый кварц обнаружен во многих пегматитовых телах в Новой Англии, например в штате Мэн на руднике «Бампас» близ Стонхема и в Олбани и Парисе. Его добывают в больших количествах в пегматитах Блэк-Хилс, Южная Дакота, например в карьере Скотт в 6 милях юго-восточнее Кастера [6], округ Кастер, а также в Калифорнии и Колорадо. Розовый кварц встречается также в Рабенштейне, Саксония; Россинге, Юго-Западная Африка; во многих районах Бразилии и т. д.

Ссылки на литературу

1. von Vultée, Zs. Kr., 107, 1, 1956; Jb. Min., Abh. 87, 389, 1955.
2. Goldschmidt, Brauns, Jb. Min., Beil. Bd. 31, 220, 1911; von Vultée, 1955; Kadokura, Beitr. Min. Japan, № 5, 269, 1915.
3. von Vultee, 1955.
4. Holden, Am. Min., 9, 75, 101, 1924.
5. von Vultee, Lietz, Jb. Min., Monatsh., 3, 49, 1956.
6. Scott, Rocks and Min., 16, 360, 1941.

ГОЛУБОЙ КВАРЦ

Так называемый голубой кварц, встречающийся в виде зерен в некоторых метаморфических и изверженных породах, имеет мутный облик и довольно жирный блеск. Он обладает бледной окраской, изменяющейся от слабой мягко-голубой или молочно-голубой до дымчато-голубой, сливово-голубой и бледной фиолетово-голубой. По своей окраске голубой кварц напоминает некоторые халцедоны. Большинство голубых кварцев содержит массу иглоподобных включений рутила толщиной около 0,02—1 *мк* и длиной 1—500 *мк* [1]. Средние размеры этих включений различны для образцов из отдельных районов. В 1 $см^3$ некоторых образцов, как было подсчитано, содержится от 400 тыс. до 2 млн. таких включений. Количество рутила, приходящееся на единицу объема, которое можно подсчитать под микроскопом, исходя из числа и размера включений, в некоторых случаях оказывается намного меньше содержания TiO_2, определяемого химическим анализом. Поэтому предполагают, что TiO_2 частично присутствует в виде коллоидально рассеянного материала, невидимого даже под микроскопом. Интенсивность окраски не всегда зависит от количества видимых включений рутила; эти включения обычно распределены довольно неравномерно. Но в некоторых образцах, как наблюдалось, включения больше концентрируются в определенных зонах роста, что обусловливает более интенсивную окраску в этих местах.

Голубой цвет в отраженном свете возникает благодаря селективному рассеиванию включениями голубой части спектра обычного света (эффект Тиндаля) [2]. В проходящем свете появляются дополнительные к голубому цвета — красноватые до желтовато-красных и желтовато-бурые; желтоватая окраска возникает преимущественно вследствие поглощения света самими включениями. Рутиловые иглы, как правило, имеют определенную ориентировку в кварце и образовались в результате распада твердого раствора. Иглы рутила своей длинной осью (ось *c*) ориентированы преимущественно в немногих направлениях параллельно [0001], $[1\bar{2}10]$ или $[1\bar{1}00]$ кварца; всего было обнаружено до 11 различных направлений ориентировки [3] (см. табл. 13). При статистических исследованиях, вероятно, могут быть обнаружены дополнительные направления ориентировки. Голубой кварц обычно имеет переливчатый блеск и обладает астеризмом. Последний трудно наблюдать из-за того, что образцы обычно имеют небольшие размеры и, кроме того, они мутные и трещиноватые. Помимо рутила, иногда присутствуют тончайшие пылевидные частицы неопределимых веществ, и голубой цвет может возникать вследствие рассеивания света такими включениями даже в том случае,

если рутил отсутствует [4]. Светорассеивание зависит в основном от размеров включенного материала и от того, насколько различаются средние показатели преломления включений и кварца.

Содержание TiO_2 в голубом кварце, согласно химическим анализам, составляет сотые доли процента (см. табл. 27), что намного превышает содержание TiO_2 в обычном розовом кварце. Данные определения Al, Mn и щелочей в литературе отсутствуют. Большая часть Fe_2O_3, определяемого аналитически, может быть удалена промыванием кислотой [4]; растворимое таким образом железо входит в состав примесей, покрывающих зерна с поверхности или по трещинам. Интенсивность окраски голубого кварца возрастает с увеличением содержания TiO_2.

При прокаливании некоторые образцы голубого кварца, как, например, образцы из округа Нельсон, Виргиния, сохраняют свою окраску даже до температуры 1000 и 1100° [4]. Другие же образцы, как, например, голубой кварц из индийских чарнокитов, теряют свою окраску полностью уже при 300—400°, а некоторые образцы, как считают, обесцвечиваются при слабом нагревании и даже под действием солнечного света. Сообщалось [1], что окраска некоторых образцов при прокаливании при 400° в течение 24 часов приобретала фиолетовый оттенок, тогда как другие образцы при такой обработке обесцвечивались или же оставались неизменными. Розовый кварц теряет свою окраску примерно при 575°. И голубой, и розовый кварц отличаются от других разновидностей кварца довольно большим содержанием TiO_2; однако, насколько известно, эти два минерала не различаются между собой по химическому составу, за исключением различных содержаний Ti. В розовом кварце, очевидно, довольно большое количество Ti остается в виде твердого раствора. Различия в окраске этих двух разновидностей обусловлены механизмом ее возникновения: светорассеиванием от иголок рутила в одном случае и абсорбцией света ионами Ti^{4+} — в другом. Точные измерения параметров элементарной ячейки и точные определения показателей преломления голубого кварца (как до, так и после его прокаливания) отсутствуют.

Голубой кварц широко распространен в изверженных и метаморфических породах, но здесь можно указать лишь несколько его местонахождений. Он весьма обычен в кварцсодержащих породах чарнокитовой серии в Индии [4] и встречается также в кварцевых порфирах и в гнейсах Чэмпион, Майсора. Фенокристы голубого кварца обнаружены в дайках красноватых порфиров, содержащих микроклин и немного альбита и биотита, около Льяно, округ Льяно, Техас [5]. Темно-синий кварц (такая окраска видна в шлифах) встречается в больших количествах в титаноносных породах в округах Амхерст и Нельсон, Виргиния [6].

Кроме того, темно-синий кварц обнаружен в округе Стаффорд, Виргиния [7], в кварцевом диорите и в пегматитовых фациях этих пород в ассоциации с турмалином, роговой обманкой и андезином. Голубой кварц типичен для гранитов Милфорд [8] штатов Род-Айленд и Массачусетс и встречается в других изверженных и метаморфических породах в Новой Англии, а также в балтиморских гнейсах в Пенсильвании. Голубой кварц описан в гранитах Швеции, гранитах-рапакиви Финляндии [9] и альбититах Австралии [11].

Ссылки на литературу

1. von Vultée, Jb. Min., Abh. 87, 359, 1955.
2. In von Vultée, Lietz, Jb. Min., Monatsh., 3, 49, 1956; см. также Postelmann, Jb. Min., Beil. Bd. 72A, 401, 1937; Jayaraman, Proc. Indian Ac. Sci. Sect. A, 9, 265, 1939; J. Indian Inst. Sci., 23A, 28, 1940; Kalkowsky, Zs. Kr., 53, 23, 1915—1920.
3. von Vultée, Zs. Kr., 107, 1, 1956.
4. Jayaraman, 1939.
5. Iddings, J. Geol., 12, 227, 1904.
6. Watson, Taber, Virginia Geol. Surv. Bull. 111—A, 214, 1913.
7. Lonsdale, Am. J. Sci., 11, 505, 1926.
8. Emerson, Perry, U. S. Geol. Surv. Bull., 311, 46, 1907.
9. Robertson, in Watson, Beard, Proc. U. S. Nat. Mus., 53, 553, 1917.
10. Postelmann, 1937.
11. Tilley, Trans. Roy. Soc. South Australia, 43, 325, 1919.

ДРУГИЕ ОКРАШЕННЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ

Белый и молочно-белый цвет кварца обусловлен рассеиванием света от многочисленных мельчайших пустот или пузырьков. Именно такую природу имеет сплошной зернистый молочно-белый кварц пегматитов и гидротермальных жил. Окраска обычно распределена неравномерно в виде неправильных полос или зон, которые могут пересекать границы соседних зерен в агрегате. Однородность белой окраски зернистых скоплений кварца возрастает по мере уменьшения размеров зерен, и в чисто белых образцах появляется жирный блеск. Белый кварц может лишь слегка просвечивать и быть почти непрозрачным в тонких сколах. Встречаются идиоморфные кристаллы, равномерно окрашенные в белый или молочно-белый цвет, но чаще такая окраска в кристалле наблюдается лишь в местах прикрепления или вдоль неправильных извилистых зон и залеченных трещинок. Прекрасные скопления равномерно окрашенных белых кристаллов получены из округа Урей, Колорадо. Белый до серого цвет кристаллов кварца может быть обусловлен примесью тонкорассеянного глинистого материала. Встречаются также мутные, совсем непрозрачные образцы кварца с перламутровым или

полуметаллическим блеском. Иногда грани кристаллов покрыты только тонкими пленками примесей, которые придают им глазурованный или фарфоровидный облик.

Так как окрашивающие примеси имеют разную природу и присутствуют в переменных количествах, то цвет кварца соответственно колеблется от белого или серого до розового, бурого и других оттенков. Железосодержащие кристаллы кварца окрашены в красные или желтовато-бурые цвета из-за присутствия тонкорассеянной примеси гематита или гётита. Такие кристаллы обычно имеют небольшие размеры (до 1 *см*), плохо развиты и непрозрачны; иногда они однородно окрашены и несколько просвечивают. Хорошо известны находки железистых кристаллов в Зундвиге, Вестфалия; в Чехословакии [1]; в Камберленде и Ланкашире, Англия. Прозрачные кристаллы, слабо окрашенные гематитом, бывают похожи на розовый кварц. В аметистах иногда наблюдаются зоны роста, обогащенные тонкорассеянными частицами окислов железа или содержащие кольцеобразные скопления окислов железа диаметром в доли миллиметра, как, например, в образцах из района залива Тандер, Онтарио. Подобные кольцеобразные скопления возникают при испарении капель воды, содержащих суспензию, из частиц окислов железа или других веществ. Кварц, окрашенный тонкорассеянными включениями сульфидов в темно-серый, почти черный цвет, обнаружен в гидротермальных жилах. Черный цвет кварца может быть обусловлен также тонкорассеянной примесью углерода [2].

Ссылки на литературу

1. Tuček, Věstnik Stát. geol. ústavu Československ. rep., 21, 335, 1946; Slavíková and Slavík, Casopis Mus. Českeho. Prague, 93, 105, 1919.
2. Boyle, Am. Min., 38, 528, 1953.

ГОРНЫЙ ХРУСТАЛЬ

Наименее окрашенный кварц, в сущности, не следовало бы выделять в особую разновидность этого минерала, однако бесцветные и прозрачные кристаллы кварца имеют большое художественное и практическое значение, в связи с чем и заслуживают самостоятельного рассмотрения. В древней Греции и древнем Риме и во времена средневековья из крупных кристаллов кварца вырезались вазы, кубки и другие сосуды, часто искусно выгравированные и инкрустированные серебром и золотом. Это искусство достигло наивысшего расцвета в эпоху Ренессанса, особенно в Милане, а также в Турине, Праге и Вене. Прекрасная коллекция такой посуды хранится в Музее естественной истории в Вене [1]. Применяемый для этих изделий кварц получа-

ли главным образом из Мадагаскара и Швейцарии. В Китае, особенно во времена царствования Цан-Луна (1736—1796 гг.), из кварца, добывавшегося, вероятно, в Верхней Бирме, также изготавливали посуду. Искусство обработки камня, особенно полировка кварцевых шаров, получило развитие в Японии. Горный хрусталь обрабатывался, кроме того, в Дели (Индия). Изделия и украшения из горного хрусталя, и особенно из окрашенных мелкозернистых разновидностей кварца, изготавливали также в Екатеринбурге (Свердловск, СССР), где гранильные работы были основаны еще Екатериной И в 1721 г.[1]

Полированный шар горного хрусталя идеальной чистоты диаметром $12^{7}/_{8}$ дюйма и весом 107 фунтов хранится в Национальном музее США в Вашингтоне. Этот уникальный шар был вырезан китайскими мастерами из горного хрусталя, который, как предполагают, был найден около Сакангии в районе Ката, Бирма. В этом районе в крупном сильно выветрелом пегматитовом теле наряду с прекрасными кристаллами топаза встречаются идиоморфные кристаллы прозрачного кварца весом более 1500 фунтов. Бо́льшая часть этих кристаллов кварца ювелирного качества экспортировалась в Китай. Идеальные по чистоте кварцевые шары диаметром более 6 или 7 дюймов редки и очень ценятся.

Несколько прекрасных коллекций ювелирных изделий из кварца стран Азии или Европы хранятся в США, в Филадельфийском музее изобразительных искусств [2] и в Нью-Йоркском музее Метрополитен. Изготовление из горного хрусталя резных украшений и посуды, а также небольших, используемых в технике предметов, например бумажных весов, прекратилось в Европе в XVIII в. в связи с развитием производства совершенно чистого и бесцветного стекла. Однако высококачественные стекла продолжают называть хрусталем, хотя это название само по себе впервые было применено к кварцу.

В прошлом горный хрусталь использовался в качестве украшений, а в настоящее время в этой сфере применения он почти

[1] Изделиями из горного хрусталя больше славилась не Екатеринбургская, а Петергофская фабрика. На Екатеринбургской гранильной фабрике преимущественно использовался аметист и, как совершенно верно отмечает К. Фрондель, выпускались великолепные изделия из мелкозернистых разновидностей кварца, в особенности из уральских яшм многочисленных расцветок. Однако наиболее крупные по размеру изделия из мелкозернистых разновидностей кварца (яшмы самых различных оттенков и узоров, белоречиты) были выпущены Колыванской шлифовальной фабрикой на Алтае, где, в частности, из монолита зеленой волнистой ревневской яшмы весом 1200 пудов была изготовлена в первой половине XIX в. по рисунку Гваренги ваза весом 650 пудов, а также монолитные яшмовые колонны высотой более 4 *м* и другие изделия.— *Прим. ред.*

полностью вытеснен стеклами и пластмассами. Обычно горный хрусталь гранится бриллиантом. Украшения из «рейнского камня» (*нем.* Rheinekiesel) получили свое название от галек кварца ювелирного качества, находимых в Рейне, куда они сносились из Альп рекой Аар. На прежнее широкое применение бесцветного кварца в ювелирном деле и довольно отдаленное сходство его с алмазом указывает дополнение слова «алмаз» к названию месторождений кварца. Например, прозрачные кристаллы из округа Херкимер и района Лейк-Джордж в штате Нью-Йорк известны как «херкимерские алмазы» и «лейк-джорджские алмазы», а превосходные чистые кристаллы из песчаников и сланцев из Мармарош, Венгрия, называются «мармарошские алмазы». Кроме того, в США широко распространены и другие названия такого рода — «кейп-мейские алмазы» и «арканзасские алмазы», в Англии — «бристольские алмазы» и «корнуэллские алмазы», во Франции — «бриансонские алмазы» и «аленсонские алмазы», в Германии — «шаумбергские алмазы» и т. д.

Химическая и физическая устойчивость кварца обусловила применение крупных блоков кварца, вырезанных из кристаллов горного хрусталя, в качестве национальных стандартов меры массы. Измерения объема таких блоков производились с большой точностью путем изменения плотности кварца [3]. Практическое использование горного хрусталя весьма разнообразно. Линзы из горного хрусталя, обнаруженные в Нимраде, были сделаны еще в 3800-х гг. до н. э. [4]. Из бразильского кварца в Европе в XIX в. изготовляли линзы для очков и ручные зеркала. Первое широкое использование в научных целях горный хрусталь получил в качестве призм в оптических спектрографах. В последние годы горный хрусталь применяется как пьезоэлектрический материал.

Среди наиболее широко известных хрусталеносных районов, поставляющих крупные бесцветные и чистые кристаллы или агрегаты кварца, следует назвать Мадагаскар, из которого в течение столетий кварц экспортировался в Европу, месторождения в штате Гояс и других штатах Бразилии, которые в настоящее время являются основными источниками пьезокварца, швейцарские месторождения, где большая часть крупных кристаллов имеет более или менее дымчатую окраску, и, наконец, бирманские месторождения. В 1938 г. у Итамарандиба в горнорудном районе Диамантина, Минас-Жераис, Бразилия, был найден почти полностью покрытый гранями двухвершинный кристалл кварца, который весил 5,5 *т*. Этот кристалл был разбит кувалдами, и наиболее крупный, не нарушенный трещинами обломок чистого кварца весом 992 фунта в 1951 г. был продан более чем за 60 000 долларов в Англию для производства

кварцевых призм. В США известны лишь единичные месторождения крупных прозрачных кристаллов кварца. Уникальные образцы хрусталя обнаружены в «Грин-Маунтин» и других рудниках около Мокеламне-Хилл, округ Калаверас, Калифорния. В этом районе более или менее окатанные кристаллы и глыбы прозрачного кварца обнаружены в погребенных под лавовыми потоками третичных речных песчаных и гравийных отложениях, которые разрабатывались подземным способом на золото. Большей частью кристаллы кварца весили свыше 50 фунтов, но вес отдельных кристаллов достигал 2000 фунтов. Около 12 *т* кварца из этого района было продано в 1890 г. для производства резной утвари, а промышленная добыча до 1942 г. составила более 30 *т*. Крупные превосходные кристаллы весом до 300 фунтов были найдены на небольшом месторождении в районе Честнат-Хилл, округ Аш, Северная Каролина [5]. Случайные находки больших кристаллов имели место также в жильных залежах в Арканзасе. В настоящее время для производства оптических стекол и пьезокварцевых пластинок требуются главным образом прозрачные несдвойникованные кристаллы кварца без включений (см. разд. «Пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства»). Очень крупные несовершенные кристаллы кварца встречаются довольно часто (см. «Распространение» в разд. «Дымчатый кварц»).

История происхождения термина «горный хрусталь» (rock-crystal) описана в разд. «Происхождение названий «горный хрусталь» и «кварц»».

Ссылки на литературу

1. Strohmer, Prunkgefässe aus Bergkristall, Wulfrum, Vienna, 1947.
2. Crozier Collection, Pt. 1, Rock Crystals, Philadelphia Mus. Bull., 40, № 203, 1944.
3. Sosman, Properties of Silica, New York, 1927.
4. Layard, Discoveries in the Ruins of Ninevah and Babylon, New York, 197, 1853.
5. Kunz, North Carolina Geol. Surv. Bull., 12, 29, 1907.

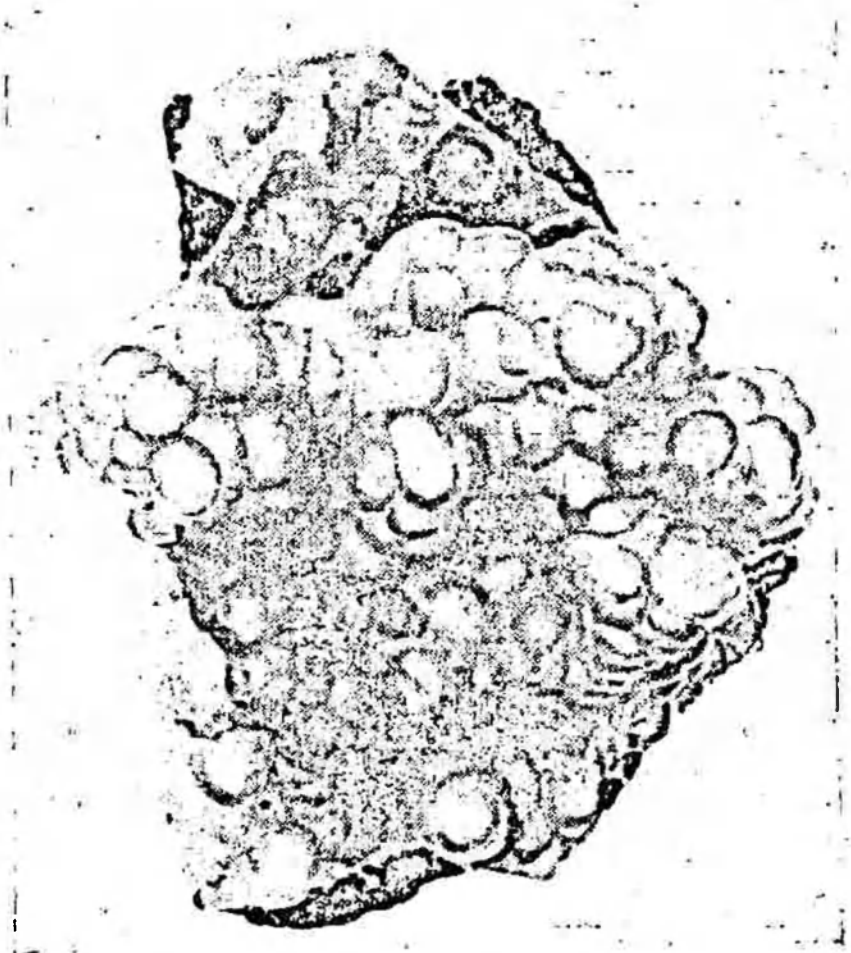
ТОНКОЗЕРНИСТЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ

ХАЛЦЕДОН

Халцедон. Яшма (Iaspis) частично по Теофрасту и Плинию (Pliny, Nat. Hist., 37, 77 г. н. э.). Халцедон, агат (Chalcodon, Achates vix pellucida, nebulosa, colore griseo mixto) по Валлериусу (Wallerius, Mineralogia, 83, 1747). Chalcedon (*нем.*). Calcédoine (*франц.*).

Бикит (Beekite, Beckite) по Дюфренойю и Хьюгесу (Dufrénoy, Traité de Min., 3, 750, 1847; Hyghes, Min. Mag., 8, 265, 1889). Халцедонит (Chalce-

donite) по Бэккеру (Becker, U. S. Geol. Surv. Mon., 13, 390, 1888). Кварцин (Quartzin) по Мишель-Леви и Менье-Шалма (Michel-Lévy, Bull. soc. min., 15, 161, 1892; Munier-Chalmas, C. R., 110, 649, 1890). Лютецит, лютецин (Lutecite, Lutecin) по Мишель-Леви и Менье-Шалма (там же). Халцедонит (Calcédonite) по Лакруа (Lacroix, Min. de France, 3, 121, 1901). Псевдохалцедонит (Pseudocalcédonite) по Лакруа (Lacroix, C. R., 130, 430, 1900). Псевдокварцин (Pseudoquartzin) по Брейтчу (Braitsch, Heidelberg. Beitr. Min. Pet., 5, 331, 1957).



Фиг. 91. Почковидная корочка халцедона, Аризона. Коллекция Национального музея США.

Структура. Халцедон встречается в виде корочек с неправильно-округлой, почковидной или бородавчатой поверхностью (фиг. 91). Он образует также натечные массы в полостях, сталактиты, переходящие постепенно в гроздьевидные и неправильные пластообразные скопления. Халцедон наблюдается и в виде

отдельных почкообразных неправильных или округлых желваков, образованных либо конкреционным путем, либо в результате выветривания пород, в которых существовали полости, выполненные халцедоном. Иногда он слагает шлакоподобные массы, а также мелкие прожилочки или цемент в горных породах. Обычно же халцедон слагает жеоды и выполняет миндалекаменные пустоты в измененных основных изверженных породах; эти включения халцедона часто пустотелые, и в них может находиться жидкость, закупоренная при кристаллизации (enhydros). Халцедон часто образует инкрустационные псевдоморфозы по другим минералам, особенно по кальциту и флюориту, а также замещает эти и другие минералы и ископаемые раковины. Более широкий смысл, чем халцедон, имеет термин «халцедоновый кремнезем», которым обозначают в основном крустификационные образования и продукты выполнения пустот, представленные любой тонкозернистой разновидностью кварца с волокнистой микроструктурой. Этот термин применяют к сплошным и желваковым образованиям первично-осадочного или диагенетического происхождения, в том числе к кремнистым породам и кремням, а также скоплениям, возникшим путем замещения известняка и других пород.

В халцедонах видна более или менее четко различимая полосчатость, параллельная внешней поверхности образований или стенкам полости выполнения. Эта полосчатость не всегда видна невооруженным глазом, но ее можно обнаружить под микроскопом в шлифах, ориентированных перпендикулярно внешней поверхности скоплений халцедона, или же она может быть выявлена путем прокрашивания и протравливания.

Оптические свойства. Под микроскопом в халцедоне и его разновидностях обнаруживается волокнистое строение [1], причем волокна вытянуты перпендикулярно слоистости и внешней поверхности. Отдельные волокна физически неразделимы, и межзерновой материал не виден в шлифах даже при большом увеличении или на поверхностях излома под электронным микроскопом. Волокна имеют различную толщину и длину, обычно несколько микронов в диаметре и до нескольких сотен микронов в длину, но иногда достигают таких размеров, что видны в лупу или даже невооруженным глазом. Волокна образуют параллельные или субпараллельные агрегаты или стяжения, часто сноповидные или радиально-лучистые, а также щепковидные, листоватые или сферолитовые. К этим волокнам под острыми углами прикреплены более мелкие волокна, которые в свою очередь также расщепляются и расходятся. В некоторых прослойках в халцедоне волокна не видны даже при самых больших

увеличениях, однако и в этих случаях погасание происходит в параллельном и перпендикулярном полосчатости направлениях Свет, проходящий через шлифы халцедона, вырезанные параллельно волокнистости, становится плоскополяризованным [2].

Волокна обычно вытянуты в направлении, перпендикулярном оси *c*, причем осью волокна служит [11$\bar{2}$0] или реже [10$\bar{1}$0], на что указывают рентгенограммы волокон [3]; эти волокна имеют отрицательное оптическое удлинение. Реже осью волокон служит [0001], и тогда удлинение их положительное (см. «Люссатит» в гл. «Кристобалит»). Иногда наблюдается косое погасание, обычно с небольшими углами; в разновидности с углом погасания около 30° удлинение волокон, вероятно, совпадает с гранью ромбоэдра [4]. В одном и том же образце волокна могут быть вытянуты по различным кристаллографическим направлениям. Такие агрегаты часто имеют двуосный характер, причем величина угла $2V$ колеблется и обычно он положителен. Соседние волокна или соседние стяжения волокон, в каждом из которых погасание прямое, погасают неодновременно (так как волокна обычно расположены перпендикулярно поверхности или слоям, которые сами по себе искривлены). Такие волокна также могут быть спирально скручены вдоль оси удлинения [5], что обусловливает периодическое изменение двупреломления в направлении удлинения волокна (см. «Иризирующий, или радужный, агат» в этом разделе). Эта особенность строения, видимо очень часто проявляющаяся у халцедонового кремнезема, присуща макроскопическим ограненным кристаллам кварца, скрученным вокруг оси удлинения *a* (см. разд. «Скрученные кристаллы»). Двупреломление (кажущееся) волокон большей частью составляет 0,005—0,008, т. е. меньше, чем двупреломление крупнокристаллического кварца, а кажущееся светопреломление также довольно низко. Показатель *Ne* большей частью нельзя измерить точно; наименьшая из замеренных величин равна 1,538. Показатель *No* обычно колеблется в пределах 1,530—1,539 и чаще всего равен 1,534, иногда же у довольно крупнозернистого материала достигает 1,544. У обычного кварца *No* равен 1,5442, а *Ne* — 1,5533 (натриевый свет). Некоторые данные по измерению показателей преломления халцедона приведены в табл. 28. Показатели преломления уменьшаются при дегидратации халцедонов.

Халцедон по своим оптическим свойствам отличается от обычного кварца, что обусловлено главным образом более или менее плохой ориентированностью агрегатов волокон [6]. На оптические свойства влияют также механические натяжения взаимно сросшихся зерен в агрегатах. Низкие показатели преломления частично вызваны наличием пор или трубчатых каналов, заполненных водой или пустотелых. Кроме того, предполагалось

Таблица 28

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ХАЛЦЕДОНА (НАТРИЕВЫЙ СВЕТ)

No	*Ne*	Местонахождение	Литературный источник
1,526	—	Австрия	[9]
1,528	—	»	[9]
1,533—1,537 [1]	—	»	[9]
1,532—1 535 [2]	—	Из разных мест	[10]
1,531	1,539	Хольтенау	[11]
1,531	1,539	—	[12]
1,5325	1,5435	Франция	[13]
1,531	1,5375	Исландия	[14]
1,532	1,538	»	[14]
1,534	1,541	Оломуцан	[14]
1,534	1,540	Урутвай	[14]
1,5345	1,5405	Ферроль	[14]
1,535	1,541	Рохлиц	[14]
1,5350	1,5430	Орегон	[15]

[1] Пределы колебания для пяти образцов.
[2] Пределы колебания для десяти образцов.

[7], что волокна халцедона заключены в опаловую массу, вследствие чего халцедоны в общем имеют более низкое светопреломление и двупреломление; однако наличие опала еще не доказано и представляется маловероятным. Халцедоновый тип GeO_2 (полиморфная модификация вещества, изоструктурного с кварцем) получен гидротермальным путем в виде веерообразных агрегатов волокон; этот материал имеет меньшие кажущиеся показатели преломления и меньшее двупреломление, чем крупные кристаллы GeO_2 (для кристаллов: $No=1{,}697$, $Ne=1{,}724$; для волокон: $No=1{,}633$, $Ne=1{,}653$, удлинение волокон большей частью положительное и лишь в некоторых случаях отрицательное) [8]. На основании аномального отклонения оптических свойств халцедона от свойств кварца, в особенности кажущейся двуосности, были выделены различные типы волокнистых разновидностей. Предполагалось также, что бо́льшая часть типов халцедона представляет собой разновидности двуосного вещества, отличающегося по своей природе от кварца; обычно им приписывалась ромбическая симметрия. Однако рентгеноструктурные анализы [2] кварцина, лютецина и псевдохалцедонита показали, что эти вещества и все другие изученные халцедоны дают порошкограммы, идентичные порошкограмме кварца. Рентгено-

структурные исследования показали также, что так называемый люссатит (люссатин) является волокнистой разновидностью кристобалита (см. гл. «Кристобалит»).

Ореолы и оторочки крупноволокнистого или перистого кварца встречаются вокруг порфиробластов в сланцеватых метаморфических породах в местах ослабленного давления, например около кристаллов пирита в аспидных сланцах [16].

Физические свойства. Халцедон легко раскалывается в направлении, поперечном полосчатости, и параллельно удлинению волокон; при этом образуется неровный или занозистый излом с довольно хорошо выраженным восковым блеском. Можно получить излом и параллельно слоистости. Халцедон хорошо полируется и приобретает слабый восковой или полустеклянный блеск. Халцедоны, как правило, полупрозрачные до прозрачных или мутные; причем отдельные слои халцедона в одном образце часто различаются по степени прозрачности. Окраска собственно халцедона всегда довольно бледная; обычно встречаются камни серых, серовато-голубых, молочно-голубых, бледно-голубых, серовато-зеленых, зеленовато-голубых, желтоватых или бледно-желтовато-бурых оттенков, а также серовато-белые до светлых молочно-белых и почти бесцветных. Гораздо реже встречаются халцедоны интенсивных или темных голубовато-зеленых или желтых цветов, а также розоватой или красноватой окраски. Часто наблюдается голубоватый отлив в отраженном свете и бледно-красновато-бурый оттенок в толстых срезах в проходящем свете, которые обусловлены оптическим явлением, называемым светорассеянием Тиндаля [17]. Это явление также наблюдается у кремней, голубого кварца и опала. Голубая окраска некоторых халцедонов при прокаливании может исчезать [18]. Окраска халцедонов большей частью равномерна или лишь слегка изменяется от слоя к слою. По мере того как полосчатость становится более четкой, особенно с появлением прослоев бурого и красновато-бурого цвета, обычно перемежающихся с прослоями менее прозрачного молочно-белого или белого халцедона, халцедон постепенно переходит в разновидность, именуемую агатом, хотя граница между этими двумя выделяемыми разновидностями неопределенна. Другие разновидности халцедона возникают также за счет окрашивания различными примесями. К бурым и красноватым камням, окрашенным дисперсными окислами железа, относятся разновидности, называемые сардером и карнеолом, и частично полосчатые агаты. Зеленая разновидность — хризопраз — окрашена примесью никеля.

Халцедон характеризуется большей или меньшей пористостью, причем изолированные поры, или, чаще, тончайшие тру-

бочки и нитевидные пустоты, расположены параллельно волокнистости. Величина пористости варьирует в различных слоях или зонах и минимальна в белых или молочно-белых прослоях. Некоторые камни прилипают к языку или быстро вбирают воду, иногда со слабым шипящим звуком или с образованием пузырьков на увлажненной поверхности. Наличие пористости в халцедонах и его разновидностях, включая агат, позволяет искусственно окрашивать эти камни.

Твердость халцедона несколько варьирует; она меньше, чем у крупнокристаллического кварца, и обычно составляет 6,5. Удельный вес халцедона 2,57—2,64, а его колебания зависят от количества и состава примесей, пористости и содержания воды.

Химизм. Халцедон содержит 90—99% SiO_2, причем наиболее высокие содержания кремнезема характерны для светлоокрашенных и молочно-белых разновидностей. Помимо кремнезема, в состав халцедона входят H_2O и переменные количества Fe_2O_3, Al_2O_3 и других примесей. Относительно высокое содержание Fe_2O_3 наблюдается в бурых и красновато-бурых разновидностях халцедона. В табл. 29 приведены некоторые из немногих имеющихся в литературе химических анализов тонкозернистых разновидностей кремнезема. Вода в халцедоне — не кристаллизационная, а удерживается капиллярными и адсорбционными силами. Изучение халцедона методом инфракрасной спектрометрии по-

Таблица 29

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХАЛЦЕДОНА, КРЕМНИСТОЙ ПОРОДЫ, КРЕМНЯ И ДРУГИХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ХАЛЦЕДОНА (%)

	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	93,74	90,3	(99,37)	96,75	72,46	98,19	99,47
Al_2O_3	—	3,1	0,08	0,25	2,52	0,00	0,17
Fe_2O_3	3,23	1,73	0,05	0,50	17,88	0,02	0,12
CaO	—	0,94	—	—	0,14	0,30	0,09
MgO	—	1,28	0,03	—	—	0,21	0,05
K_2O	—	—	0,004	—	1,08	0,03	0,07
Na_2O	—	0,70	0,07	—	0,06	0,08	0,15
H_2O^-	0,55	—	—	—	2,66	0,33	—
H_2O^+	0,90	1,95	0,39	2,50	3,04	1,11	—
Потеря при прокаливании	—	—	—	—	—	—	0,12
Остаток	—	—	0,003	—	—	—	—
Сумма	98,42	100,00	100,00	100,00	99,84	100,54	100,24

Продолжение табл. 29

	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	98,17	95,50	93,54	87,30	95,81	93,54	98,93
Al_2O_3	—	0,10	2,26	5,70	1,27	2,26	0,14
Fe_2O_3	0,83 —	1,95	0,48	1,30	2,20	0,48	0,06
CaO	0,05	—	0,09	0,30	—	0,66	0,04
MgO	0,01	Сл.	0,66	1,20	—	0,23	0,02
K_2O	—	—	—	—	—	0,51	Сл.
Na_2O	—	Сл.	—	—	—	0,37	Сл.
Потеря при прокаливании	0,78	1,43	0,93	1,90	0,28	0,72	0,17
Остаток	—	1,02	0,79	1,40	1,43	1,00	0,56
Сумма	99,84	100,00	99,86	99,80	100,14	99,86	99,92

1. Халцедон, Вальдсхут, Баден [24]. 2. Красноватый халцедон, Марненбад, Чехия [25]. 3. Карнеол, пустыня Гоби, Монголия [20] (остаток представлен углеродом). 4. Халцедон, гора Олимпес, Азия [29]. 5. Яшма, рудник «Виктор», Крипл-Крик, Колорадо [28]. 6. Кремневая конкреция, Англия [29] (остаток представлен CO_2—0,24, P_2O_5—0,03, Cl—следы). 7. Новакулит (точильный камень), Арканзас [30]. 8. Кремень, Белвилл, Миссури [31]. 9. Кремень, Ирландия [32] (в остатке $CaCO_3$—0,87, FeO—0,15). 10. Кремень, гора Диабло, Калифорния [33] (в остатке FeO—0,79). 11. Кремень, Девоншир, Англия [34] (в остатке FeO—1,40). 12. Кремень, Джонсборо, Миссури [35] (остаток представлен $CaCO_3$). 13. Кремень, Францисканская формация, Калифорния [36] (в остатке MnO—0,79, H_2O^-—0,21). 14. Кремень, Флинт-Ридж, Огайо [37] (в остатке TiO_2—0,005, FeO—0,08, MnO—0,01, CO_2—0,02, C—0,18, H_2O^-—0,27).

казывает, что в нем имеется также группа (OH) [19]. Гидроксил (OH) может замещать кислород в тетраэдрах SiO_4, расположенных в деформированных и неупорядоченных участках между соседними смыкающимися волокнами. Гидроксил также может входить во внутреннюю структуру волокон; подобные замещения установлены в крупнокристаллическом кварце [20]. Значительная часть воды теряется при высушивании халцедона при комнатной температуре или при нагревании до температуры около 100° С. Считают, что вода находится в открытых связанных между собой каналах или промежутках между волокнами. Эти каналы имеют микроскопические или субмикроскопические размеры. Молекулярная вода может также находиться в закрытых порах, в этом случае она выделяется только при более высоких температурах порядка 350—800° вместе со связанной в виде (OH) водой. Потеря воды сопровождается понижением показателя преломления и удельного веса. В процессе дегидратации при низких температурах уменьшение показателя преломления *No* обычно не превышает 0,005.

Щелочные растворы легко выносят большие количества кремнезема из халцедона и его разновидностей. Это послужило обоснованием гипотезы [21], впервые высказанной в 1833 г., что халцедон в промежутках между волокнами кварца содержит опал, который легко вышелачивается (опал полностью растворяется в щелочных растворах). Отдельные слои халцедона имеют различную и характерную для них устойчивость к растворению. Слои с относительно низким показателем преломления растворяются быстрее. Было установлено, что в горячей воде или водяном паре эти различия выражены менее резко. Высокая способность халцедонового кремнезема к химическим реакциям со щелочами вызывает порчу бетона, сделанного на основе портланд-цемента с наполнителем из кремня или кремнистой породы [22]. Однако прямые доказательства присутствия в халцедоне опала в качестве обычного компонента отсутствуют. Данные рентгеновского изучения [2] халцедона свидетельствуют о присутствии только кварца. Наличие в халцедоне значительных количеств кристобалита — главного компонента опала — или аморфного кремнезема дифракционными данными не подтверждается. На электронно-микроскопических фотографиях [23] видна пористая структура халцедона, но не обнаруживается никакого материала в этих порах. Большая растворимость халцедона в щелочах вызвана главным образом большей пористостью микрокристаллического агрегата, обладающего огромной удельной поверхностью. Согласно одной из точек зрения, высокая растворимость халцедона объясняется большей реактивностью кремнезема в деформированных нарушенных зонах в местах соединения соседних волокон. Однако надо отметить, что опал и халцедон в природе часто встречаются вместе или образуют смеси. В природе встречается халцедон, образовавшийся в результате фазового превращения или перекристаллизации кристобалита (см. «Люссатит» в гл. «Кристобалит» и гл. «Опал»).

Халцедон и другие микроволокнистые или тонкозернистые типы кремнезема при нагревании, проходя через точку инверсии низкотемпературной модификации в высокотемпературную, не дают резкого или измеримого термического эффекта. Дифференциальные напряжения в мозаичном сростке волокон и зерен приводят к тому, что выделение тепла при инверсии происходит в пределах значительного температурного интервала. Дробление материала до частиц размером в несколько микронов или даже меньше приводит к появлению измеримых термических эффектов.

Синтез. Сферолитовый халцедон был получен экспериментально в результате нагревания при температуре 80° «аморфной кремнекислоты» с вольфрамовокислым калием и водой в герме-

тической бомбе в течение 144 дней [38]. Халцедон был синтезирован также несколькими другими способами: путем воздействия раствора карбоната натрия на обсидиан при температуре 320—360°; посредством нагревания кварцевого стекла в воде при 400°; путем нагревания до 400° воды из горячих источников Пломбьер, Франция, которые содержат в растворе щелочные силикаты, в герметическом стеклянном сосуде, находившемся в стальной бомбе, в течение 2 дней. Халцедон с типичной волокнистой структурой, а также кристобалит синтезированы [48] при нагревании трубки кварцевого стекла в слабощелочных водных растворах при 400° и давлении 340 *атм*. При этом стекло подвергалось зональной девитрификации с образованием зон кристобалита, китита и халцедона или более крупнозернистого волокнистого кварца. В кислых растворах никаких изменений стекла не наблюдалось. Волокнистая разновидность GeO_2, аналогичная халцедону, также синтезирована в гидротермальных условиях.

Распространение. Халцедон встречается в разнообразной геологической обстановке, но в общем можно считать, что он отлагается при относительно низких температурах и давлениях. Обычный халцедон, светлой окраски и не имеющий заметной полосчатости, отлагается на последних этапах гидротермальной деятельности или является продуктом изменения кислых и основных изверженных пород, туфов и брекчий. Он также образуется в приповерхностных гипогенных гидротермальных жилах и в зонах выветривания и циркуляции метеорных вод. Особенно обычен халцедон в форме корок, жилок и продуктов выполнения полостей в измененных основных излившихся породах. Халцедон встречается здесь вместе с цеолитами, карбонатами, хлоритами и продуктами изменения типа селадонита. Благодаря своей химической устойчивости и прочности тонкозернистые разновидности кварца образуют также обломочные или остаточные месторождения. Многие промышленно важные месторождения халцедона и его разновидностей относятся именно к этому типу.

Среди многочисленных хорошо известных местонахождений халцедона можно назвать следующие. В Трестиени, Трансильвания, в риолитах встречаются жилки и жеоды, а иногда кубические псевдоморфозы по флюориту светло- или темно-голубого халцедона. Во Франции во многих местах Парижского бассейна конкреции халцедона встречаются в гипсах и мраморах и накапливаются в некоторых почвах, а также в базальтах Пюи-де-Дом Центрального плато. В больших количествах прекрасные образцы халцедонов встречаются на цеолитовых месторождениях Фарерских островов и во многих местах в области развития

деканских траппов в Индии. Значительные скопления халцедона известны на месторождениях агата Уругвая и штата Риу-Гранди-ду-Сул, Бразилия; на Кубе, особенно близ Мадруга в провинции Гавана; в зоне Панамского канала, а также во многих местах Панамы, главным образом в вулканических пеплах. Многочисленные местонахождения халцедона известны в лавах по берегам залива Фанди в Новой Шотландии. В США прекрасные псевдоморфозы халцедона по кораллам и губкам встречаются в заливе Тампа, округ Хилсборо, штат Флорида. Эти псевдоморфозы обычно полые и с внутренней стороны покрыты тонкими почковидными корками халцедона. Халцедон вместе с агатом и другими разновидностями микрокристаллического кварца в изобилии встречается в ассоциации с кислыми изверженными породами и вулканическими пеплами в центральном Орегоне, особенно в округе Крук, а также в виде окатанных галек в реках и на пляжах побережья Тихого океана и на полуострове Олимпик в штате Вашингтон. Халцедон в больших количествах известен в ряде мест округа Суитуотер в штате Вайоминг; в гравийных отложениях реки Пеллоустон в штате Монтана; на большой территории в округе Кастер в штате Южная Дакота. Халцедоны, окрашенные в различные оттенки красного или оранжевого цвета рассеянной киноварью или содержащие пятнистые скопления этого минерала, встречаются в округе Най в штате Невада; в округе Джефферсон в штате Орегон; близ Мортона в округе Льюис в штате Вашингтон; на руднике «Нью-Альмаден» в округе Санта-Клара и в округе Сан-Бернардино, Калифорния, и во многих других местах. Эти халцедоны имеют обычно тусклый блеск и почти непрозрачны, но иногда встречаются прозрачные разновидности.

Довольно обычна окремнелая древесина часто с халцедоновой микроструктурой, иногда она ярко окрашена, имеет тонкозернистую структуру и связана постепенными переходами с разновидностями халцедона, обычно называемыми яшмой. Хорошо известны местонахождения окаменелой древесины в США в Национальном парке Петрифид-Форест близ Холбрука в Аризоне; в Пеллоустонском национальном парке в штате Вайоминг; в округе Киттитас в штате Вашингтон; близ Идеиа в округе Суитуотер в штате Вайоминг (см. также местонахождения, упомянутые в разд. «Агат», «Сардер и сердолик», «Моховой агат» и т. д.). В хорошем образце окаменелого дерева сохраняется не только внешняя форма, но и характерная структура ствола (кора, древесина и сердцевина) с кольцами роста и сердцевинными лучами, и даже структура клетчатки, так что при микроскопических исследованиях часто можно определить видовую принадлежность этой древесины. Окаменелая древесина может быть

представлена целиком халцедоновым (или опаловым) кремнеземом или же целиком или частично микрозернистым кварцем. Иногда внутренняя часть каждой клетки занята одним зерном кварца, не имеющим собственных граней [41]. Древесина могла подвергнуться окаменению после частичного разложения, сопровождавшегося нарушением формы и структуры, или после транспортировки, в процессе которой внешние части были удалены абразией. Однако внутренние особенности структуры, и даже ходы червей, обычно сохраняются. Были обнаружены полые отверстия от древесных стволов, сгоревших при попадании в горячую лаву или вулканический пепел. Эти полости инкрустированы халцедоном или корками кристаллов бесцветного кварца или аметиста. Окремнелая древесина обычно ассоциирует с вулканическим пеплом [40] — веществом, которое быстро изменяется с выделением кремнезема.

Иризирующий, или радужный, агат. Иногда встречаются халцедон и агат, обладающие эффектом иризации, или способностью разлагать белый цвет на цвета спектра. Цвета спектра возникают в халцедоне благодаря его периодической структуре, которая действует на свет как дифракционная решетка. В поперечном сечении эта структура имеет вид полос одинаковой толщины, число которых может достигать 17 000 в 1 дюйме. Полосы перпендикулярны длине волокон которые вытянуты в направлении [11$\bar{2}$0] или по другому горизонтальному направлению, и протягиваются через соседние волокна в пределах достаточно обширной площади. В отдельном образце расстояние между полосами может изменяться. Чередующиеся полосы имеют несколько различающиеся показатели преломления. Дифракционные эффекты лучше всего видны в пластинках толщиной около 1 *мм*, вырезанных перпендикулярно полосчатости (параллельно длине волокон).

Иризирующие агаты известны по крайней мере с XVIII в. (Iris chalcedonius; Regenbogenchalcedon). Происхождение игры цветов, на которую обратил внимание Маркс в 1827 г., впервые было объяснено Брюстером [42]. Брюстер наблюдал три порядка отражений от агата с числом полос до 17 000 в 1 дюйме, разлагавшего свет с выделением спектральной линии *D*. Однако природа периодической структуры, обнаруженной Брюстером и другими исследователями, остается неясной. Можно отметить, что в скрещенных николях в проходящем свете в шлифах видны правильно чередующиеся светлые и темные полосы, расположенные под прямым углом к длине волокна, т. е. волокна в направлении их длины погасают и просветляются. Это указывает на то, что волокна скручены [5]. Темные полосы соответствуют

положениям, при которых оптическая ось волокна параллельна направлению света. В том случае, когда все соседние волокна находятся в одной фазе скручивания, перпендикулярно удлинению волокон возникает периодическое плоскостное изменение показателя преломления, которое может явиться причиной дифракционных эффектов. В халцедоне со скрученными волокнами в тех местах, где соседние волокна несколько различаются по фазе, возникает муаровая картина или погасание зигзагом.

Исторический очерк. Бесцветный кварц и все его многочисленные разновидности, в том числе аметист и тонкозернистые плотные разновидности, были хорошо известны и широко использовались в период расцвета древней культуры Малой Азии и района Эгейского моря. Этот факт был установлен по находкам крупных коллекций [43] амулетов, выгравированных печатей и каменных четок, бус, украшений и различных бытовых предметов, обнаруженных при археологических раскопках, и частично на основании древнейших описаний.

Названия разновидностей кварца, которые использовались в древности, во многих случаях оставались неизвестными. Описания самых древних исследователей, например Теофраста [44] и Плиния [45], зачастую неопределенны или двусмысленны, так как в них не упоминаются другие свойства, кроме цвета или устойчивости при прокаливании, которые могли бы однозначно охарактеризовать эти камни. Номенклатура и систематика этих веществ оставались запутанными и в более поздних работах Агриколы [46], де Бодта [47] и других авторов описаний драгоценных камней вплоть до конца XVII в. Очевидно, что значение некоторых названий изменялось со временем. Более ясное понимание химических и физических свойств этих веществ с сопутствующим ему уточнением номенклатуры было достигнуто к концу XVIII в. в работах Гаюи, Вернера и других.

Термин «халцедон» имеет долгую и сложную историю, которая еще не полностью выяснена. Следует отметить, что лишь в настоящее время этот термин в его широком значении охватывает сардер, агат, кремень и сходные разновидности с волокнистой микроструктурой. Начиная примерно с XVI в. он применялся лишь к бледноокрашенным или сероватым камням без четко выраженной полосчатости, хотя до XVIII в. использовался редко или переплетался с его ранее бытующими значениями. Название «халцедон» (calcedoine) в старофранцузском языке заимствовано от латинского слова calcedonius, встречающегося в Вульгате[1] в переводе с греческого χαλκηδών, обозначающего

[1] Вульгата — принятый католической церковью латинский перевод Библии.— *Прим. перев.*

скалу, образующую третью опору Нового Иерусалима, или Небесного города. Названия charchedonia или carcedonius Плиния, пришедшие из северной Африки через Карфаген, как предполагалось, относились к халцедону, причем термин charchedonia иногда применялся как эквивалент термина халцедон, хотя камни, названные так впервые, судя по описаниям Плиния, представлены каким-то другим минералом.

В конечном счете термин «халцедон» происходит от слова Chalcedon или Calchedon — названия древнего приморского города Вифинии на побережье Мраморного моря. Этот город ошибочно называется Карфагеном в некоторых изданиях книги Теофраста «О камнях» («On Stones»). В древности поблизости от Халцедона (Chalcedon) действовали рудники, и этот город представлял собой рынок сбыта декоративного камня, привозимого сюда из Каппадосии и других мест. Возможно, навание халцедон когда-то применялось к украшениям, привозимым из районов, расположенных поблизости от города Халцедона; например, turquoise (бирюза) и другие названия относились к названиям центров торговли этими камнями. Однако не имеется никаких данных относительно того, что около города Халцедона было месторождение минерала, называемого сейчас халцедоном.

Полосчатые и разноцветные разновидности халцедона в древности весьма ценились и многие из них получали специальные названия, причем название onychion (современное оникс, опух), возможно, частично использовалось как общий термин в отношении этих камней, тогда как однородно окрашенные камни имели специальные названия. Бледно окрашенные разновидности халцедона без четко выраженной полосчатости, которые встречались совместно с этими камнями, представляли меньшую ценность. Полагают, что эти халцедоны включены Плинием в раздел описания камней под названием cerachater (от латинского слова cera, *воск*), что указывает на распространенность материала, и leucachates (от греческого слова leucos, *белый*). Более древнее название «яспис» (iaspis) также несомненно относится к обычному халцедону бледно-желтоватых, зеленоватых и сероватых оттенков.

Агрикола называл халцедонами полосчатые камни. Отождествление значения слов murrhina или murrha с применением их в римскую эпоху для обозначения чашек и сосудов вызывает сомнение. Эти названия относились к обычному халцедону, однако, возможно, также и к белому или окрашенному фарфору или в качестве общего названия к разновидностям халцедона, флюорита и других материалов, используемых для этих целей.

Ссылки на литературу

1. О микроструктуре халцедона, кремня и других разновидностей см. Michel-Lévy, Munier-Chalmas, Bull. soc. min., 15, 161, 1892; Wallerant, Bull. soc. min., 20, 52, 1897; Lacroix, Min. de France, 3, 120, 1901; Тимофеев В. М., Труды Санкт-Петербургского об-ва естествоиспытателей, отдел геол. и минер., т. 35, стр. 157, 1912; Hein, Jb. Min., Beil. Bd., 25, 182, 1908; Leitmeier, Cbl. Min., 632, 1908; Cayeux, Les roches séd. de France, Mém. la carte géol. France, Paris, 1929; Tarr, Univ. Missouri Stud., 1, № 2, 1926; Correns, Nagelschmidt, Zs. Kr., 85, 199, 1933; Lengyel, Föld. Kozl., 66, 129, 278, 1936; Storz, Die sekundare authigene Kieselsaüre, Berlin (Mon. Geol. Paleog., Ser. II, 5), 2 Pts., 1931; Wetzel, Cbl. Min., 356, 1913; Laird, Trans. Roy. Canadian Inst., 20, 231, 1935; Neuwirth, Min Mitt., 3, 32, 1952; Slavík, Vest. král. Ceske spol. nauk, № 161, 1942; № 16, 1946; Braitsch, Heidelberg. Beitr. Min. Pet., 5, 331, 1957; Pelto, Am. J. Sci., 254, 32, 1956.
2. Raman, Jayaraman, Proc. Indian Ac. Sci., 38, 199, 1953.
3. О рентгеноструктурных исследованиях строения ориентировки и других свойств халцедона и прочих волокнистых разновидностей кварца см. Washburn, Navias, Proc. Nat. Ac. Sci., 8, 1, 1922; Correns, Nagelschmidt, 1933; Blattman, Hagele, Zbl. Min., 313, 1937; Kolazkowska, Arch. min. soc. sci. Warsaw, 12, 82, 1936; Laves, Naturwiss., 27, 705, 1939; Midgley, Geol. Mag., 88, 179, 1951; Jensen, Andersen, Royal Vet. and Agricult. Coll., Copenhagen, Yearbook, 1956; Braitsch, 1957; Jayaraman, Proc. Indian Ac. Sci., 39, 141, 1953; Raman, Jayaraman, Proc. Indian Ac. Sci., 41, 1, 1955; Neuwirth, 1952; Novák, Bull. soc. min., 70, 238, 1948; Ichinose, Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ., 18A, 315, 1935.
4. Lacroix, 127, 1901; Michel-Lévy, Munier-Chalmas, 1892.
5. Bernauer, Jb. Min., Beil. Bd., 55, 92, 1927; Braitsch, 1957; Michel-Lévy, Munier-Chalmas, 1892; Lacroix, 124, 1901.
6. См. эксперимент Braitsch, 1957.
7. Donnay, Ann. soc. géol. Belg., 59, B289, 1936; Laves, 1939.
8. White, Shaw, Corwin, Am. Min., 43, 580, 1958.
9. Neuwirth, 1952.
10. Braitsch, 1957.
11. Wetzel, Cbl. Min., 356, 1913.
12. Wülfing, Sitzber. Heidelberg, Ak. Wiss., Math.-nat. Kl., 20, 1911.
13. Wallerant, 1897.
14. Correns, Nagelschmidt, 1933.
15. Jones, Am. Min., 37, 578, 1952.
16. Pabst, Am. Min., 16, 55, 1931.
17. Weymouth, Williamson, Min. Mag., 29, 573, 1951; Folk, Weaver, Am. J. Sci., 250, 498, 1952; Pelto, 1956.
18. Aubert de la Rüe, Bull soc. min., 55, 165, 1932.
19. Pelto, 1956.
20. Brunner, Wondratschek, Laves, Naturwiss., 24, 664, 1959.
21. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, 2, Pt. 1, 173, 1914; Fuchs, J. Chem. u. Phys., 7, 10, 1833; Ann. Phys., 31, 577, 1833; Correns, Nagelschmidt, 1933; Pelto, 1956; Oakley, Sci. Progress, 34, 277, 1939.
22. Mather, Proc. Highway Res. Board, 30, 218, 1951; Pelto, 1956; McConnel, Irwin, Am. Min., 30, 78, 1945.
23. Folk, Weaver, 1952; Pittman, Soc. Econ. Paleo. and Min. Spec. Publ., 7, 125, 1959.

24. Graefl; Zs. Kr., 15, 377, 1889.
25. Kersten, Jb. Min., 656, 1845.
26. Heintz, Ann. Phys., 60, 519, 1843.
27. Klaproth, Beitr., 4, 325, 1807.
28. Hillebrand, U. S. Geol. Surv. 16th Ann. Rpt., Pt. 2, 127, 1895.
29. Weymouth, Williamson, 1951.
30. Griswold, Rpt. Arkansas Geol. Surv., 4, 1890.
31. Schneider, U. S. Geol. Surv. Bull., 228, 297, 1904.
32. Hardman, Scl. Trans. Roy. Dublin Soc., 1, 85, 1878.
33. Melville, Bull. Geol. Soc. Am., 2, 411, 1921.
34. Hinde, Fox, Quart. J. Geol. Soc., 51, 629, 1895.
35. Hovey, Missouri Geol. Surv., 7, 727, 1895.
36. Davis, Univ. Calif. Publ., Bull. Dept. Geol. Scl., 11, 268, 1918.
37. Stout, Schoenlaub, Bull. Geol. Surv. Ohio, 46, ser. 4, 82, 1945.
38. Leitmeier, Jb. Min., Beil. Bd., 27, 244, 1909.
39. Koenigsberger, Müller, Cbl. Min., 339, 1906; Nacken, Natur u. Volk (Ber. Senckenberg. Naturfor. Ges.), 78, 2, 1948; Daubrée, Études synth. de géol. exper., Paris, 174, 1879.
40. Murata, Am. J. Sci., 238, 586, 1940.
41. Barksdale, Am. Min., 24, 699, 1939; Polkunov, Chem. Abs., 52, 16, 994, 1958.
42. Brewster, Phil. Mag., 22, 213, 1843; Ann. Phys., 61, 134, 1844; Marx, Archiv gesamte Naturlehre (Kastner's Archiv), 12, 220, 1827; Jones, Am. Min., 37, 578, 1952; Raman, Jayaraman, 1953.
43. Walters, Cat. of the Engraved Gems and Cameos, Greek, Etruscan and Roman, British Museum, London, 1926; Maffei, Gemme antiche, Rome, 4 vols., 1708; Agostini, Gemme antiche, Rome, 1702; Gemme antiche figurate, Rome, 1686; Blümner, Tech. und Terminologie der Gewerbe und Künste die Griechen und Romern, Leipzig, 1875—1887.
44. Theophrastus, On Stones, 4th century B. C. (English. and commentary, Caley and Richards, Columbus, Ohio, 1956).
45. Pliny, Natural History, 37th Book. A. D. 77 (English transl. by Holland, London, 1601, modernized by Bali, A Roman Book on Precious Stones, Los Angeles, 1950).
46. Agricola, De natura fossilium, 1546 (English transl. by M. C. and J. A. Bandy, Geol. Soc. Am. Spec. Pap., 63, 1955), см. также Agricola, Ausgewählte Werke, 3 vols., Berlin, 1956.
47. de Boodt, Gemmarum et Lapidum, historia, Jena, 1609.
48. White, Corwin, Am. Min., 46, 112, 1961.

САРДЕР И СЕРДОЛИК

Сардером называют равномерно окрашенные в различные тона от светлых до темных полудрагоценные полупрозрачные разновидности халцедона каштаново-бурых, оранжево-бурых и красновато-коричневых оттенков. Сердолик — также халцедон, равномерно окрашенный в красный, красновато-бурый или телесно-красный цвета. Большинство ценных разновидностей имеет густую кроваво-красную окраску в проходящем свете и темно-красную в отраженном. Между этими двумя выделенными камнями, кроме того, встречаются любые промежуточные разновидности бледно-красной, желтовато-красной и буровато-красной окраски, поэтому граница между сардером и сердоликом

неопределенна. Как сердолик, так и сардер могут постепенно переходить в более или менее ясно полосчатые разновидности. Сердолик отличается от яшмы сходной окраски тем, что он полупрозрачен и обычно обладает волокнистой, а не зернистой микроструктурой.

Название сардер (сард) появилось раньше, чем название сердолик (карнеол), и в древние века термин sardion относился и к красноватой разновидности, позднее названной сердоликом (см. ниже «Исторический очерк»). Красноватый цвет сердолика обусловлен пигментацией коллоидально рассеянным гематитом. Сердолик и сардер встречаются в тех же самых условиях, что и обычный халцедон и агат, и часто ассоциируют с этими более распространенными разновидностями. Некоторые красноватые камни, продаваемые как сердолик или как сардер, получают при прокаливании зеленоватых, желтоватых или бурых халцедонов. Сардер легко имитируется окрашиванием халцедона. В природе сардер и сердолик хорошей окраски и прозрачности редки. Основным поставщиком этих камней на рынок сбыта [3], по крайней мере после IV в. до н. э., была Индия, а наиболее известным источником их в древности был Ратнапур с ювелирными мастерскими в Броче и Камбейе. Обычно для улучшения окраски сардера и сердолика их выдерживали длительное время на солнце и обжигали в глиняных горшках. Хорошие образцы этих разновидностей были обнаружены во многих местах земного шара. В США известны бесчисленные месторождения этих камней, но они редко представляют собой какую-либо ценность как ювелирный материал. Среди наиболее богатых месторождений можно упомянуть хребет Спесимен-Ридж и гору Аметист-Маунтин в Пеллоустонском национальном парке в Вайоминге и месторождение, вытянутое на большое расстояние вдоль реки Пеллоустон в Монтане; близ Чехейлис в округе Льюис, Вашингтон; близ Колорадо-Спрингс, в округе Эль-Пасо, Колорадо; в обширном районе вокруг Фэрберна, округ Кастер, Южная Дакота; на острове Айл-Ройал в озере Верхнем близ Мичигана; на хребте Флинт-Ридж в округе Ликинг, Огайо. Многочисленные месторождения известны в центральной части Орегона. Сердолик встречается в виде тел замещения углистых сланцев вблизи Национального монумента Динозавра в округе Моффат, Колорадо, и округе Юинта, Юта; в подобных условиях халцедон встречается близ Крофорда, округ Дэррис, Небраска.

Исторический очерк. Сардер, sardion по Теофрасту,— одно из немногих названий минералов, первоначальное значение которых известно и которые продолжают существовать по прошествии нескольких тысячелетий. Это название самое древнее из всех, ко-

торыми обозначались разновидности кремнезема, не считая crystallos. Оно происходит от Сардиса, столицы древнего Лидийского царства, и, вероятно, ведет начало от названия камня, имевшего торговое обращение в этом месте, а не от названия местности, где он встречался. Сардис расположен на реке Гермус, примерно в 70 милях от турецкого побережья Эгейского моря. Геродот утверждал, что лидийцы первыми ввели золотые и серебряные монеты, а Теофраст указывал, что пробирный, или лидийский, камень, используемый для определения пробы золота (вероятно, окатанные кусочки аспидного сланца) [1], поступал из района гор Тмолус. Первоначальное название sardion относилось как к бурым, так и к красноватым халцедонам. Позднее в средневековье красноватые камни были названы торговцами драгоценными камнями carneolus (карнеол); это название произошло от латинского слова carneus — *мясной* — и относилось только к цвету камня. Было известно также название cornelian (карнелиан), которое происходит, по-видимому, от латинского слова cornus или cornum, обозначавшего вид дерева (кизила) или корнелианской вишни (*Cornus mas*, Linn.) с красноватыми ягодами. Обе разновидности сардера использовались в древнегреческую и римскую эпоху больше, чем другие полудрагоценные камни, главным образом для резных печатей и для перстней. Геродот в V в. до н. э. утверждал, что каждый вавилонянин имел свою печать, а Ксенофон Греческий (400 лет до н. э.) писал, что перстни с камнями носили многие его воины-соратники [2].

Ссылки на литературу

1. Theophrastus, On Stones, 4th century B. C. (English transl. and commentary, Caley and Richards, Columbus, Ohio, 1956).
2. Pliny, Natural History, 37th Book, A. D. 77 (English transl. by Holland, London, 1601, modernized by Ball, A. Roman Book on Precious Stones, Los Angeles, 1950).
3. Ritter, Die Erdkunde, Berlin, 6, 603—607, 1836; Fulljames, Trans. Bombay Geog. Soc. 2, 74, 1838; Ball, Econ. Geol., 26, 681, 1931.

МОХОВОЙ АГАТ

Моховыми агатами называются халцедоны обычно серого, голубоватого или молочно-белого цвета, слегка просвечивающие до полупрозрачных, с включениями, причудливо ветвящимися и напоминающими растения — деревья, кустарники, мхи, водоросли. Сходство включений с деревьями часто настолько явное, что агаты называют дендритовыми соответственно первоначальным dendrachates Плиния, однако термин «моховой агат» сейчас имеет почти универсальное значение. Фотография мохового агата

приведена на фиг. 92. В других типах камней, носящих это название, но иногда выделяемых также под специальными названиями, включения имеют сетевидное, перистое, цепочковидное, цветкообразное или веерообразное строение, а в некоторых типах камней включения появляются в виде агрегатов трубок, волосков



Фиг. 92. Моховой агат, округ Коллиер, Канзас. Коллекция Национального музея США.

или тонких прожилочек. Сагенитовый агат содержит игольчатые включения. Иногда включения настолько обильны, что камень становится фактически непрозрачным. Включения могут располагаться преимущественно по плоскостям или иметь такое расположение на срезе или полированных шлифах, однако чаще они размещены во всех трех измерениях во включающем халцедоне. Моховые агаты большей частью распиливаются на тонкие пластинки овальной или округлой формы. Включенный материал появляется при этом в виде тонкорассеянного пигмента, насыщающего халцедон. 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. Иногда черные и красноватые дендриты встречаются совместно, или окраска одного постепенно переходит в окраску другого. Черные ден-

дриты могут приобретать красную окраску при сильном прокаливании.

При значительном увеличении видно, что волосяные включения имеют трубчатое строение и их диаметр незакономерно изменяется по длине; иногда в халцедоне в непосредственной близости к волоскам наблюдаются более светлоокрашенные и довольно хорошо просвечивающие зоны или ореолы. Такие включения образовались [1] при осаждении материала, который диффундировал в массу желатинообразного кремнезема перед его раскристаллизацией в халцедон (см. разд. «Агат»). В некоторых халцедонах, выполняющих пустотку, можно видеть, что эти включения протягиваются от стенок жеоды. Полагают, что происхождение таких включений подобно образованию «химических садов» или волосяных и дендритовых сростков, возникающих при введении кусочков растворимых солей металлов в силикатель или другие вязкие коллоидальные среды. Хотя эти включения имеют неорганическое происхождение, близкое сходство с мохом или другими органическими формами иногда приводило к предположению, что они являются действительными остатками растительной жизни [2]. Дендритовые и другие типы включений имеются и в опалах, которые тоже называются моховыми опалами.

Моховые агаты встречаются в изобилии в некоторых районах распространения халцедона, главным образом низкокачественного и образующего крупные скопления. В древние времена источником этих камней было месторождение близ Моха в Йемене у входа в Красное море (откуда и произошло обычное название моха-стоун; *нем.* Mokkastein). Кроме того, его добывали на полуострове Катхиавар и в районе базальтовых потоков плоскогорья Декан в Индии, а также на месторождениях агатов в Уругвае и Бразилии. Ряд значительных месторождений мохового агата имеется в США. Известны находки в виде окатанных галек и желваков в галечниках реки Йеллоустон, Монтана, примерно от Биллингса до границы Северной Дакоты. В Вайоминге массивные моховые агаты с просвечивающей белой или голубовато-белой основной массой встречаются в округе Платт близ Хартвилла, а гальки и нодули мохового агата в изобилии имеются в поверхностных галечниках в округе Фримонт в районе реки Суитуотер. Суитуотерские моховые агаты и халцедоны часто обладают зеленовато-желтой ураниловой флюоресценцией в ультрафиолетовых лучах. Кроме того, в галечниках реки Рио-Гранде на протяжении многих миль выше и ниже по течению от Ларедо распространены красновато-бурые или желтовато-бурые плотные моховые агаты. Ряд важных месторождений известен в Орегоне, особенно в округе Крук на большой территории вокруг Прайнвилла, где находят оранжево-красные, красновато-бурые и чер-

ные моховые агаты с веероперистым строением включений, а также на ранчо Придей близ Мадраса. Прекрасные моховые агаты были добыты в каньоне Хорс близ Каш-Пик, округ Керн, Калифорния. Превосходные черные и красные перистые агаты обнаружены на ранчо Вудуорд в районе Алпайн, округ Брустер, Техас. Моховые и перистые агаты красноватой и золотистой окраски встречаются около Вилья-Аумада в Чиуауа, Мексика.

Ссылки на литературу

1. Gergens, Jb. Min., 801, 1858; Liesegang, Die Achate, Dresden, Leipzig, 1915; Brown, Smithsonian Inst. Ann. Rpt. for 1956, 329, 1957.
2. Razoumovsky, Jb. Min., 627, 1836; Brown, 1957; Lillie, Johnston, Biol. Bull., 23, 135, 1917; 26, 225, 1919; Leduc, Mechanism of Life, London, Ch. 10, 1911.

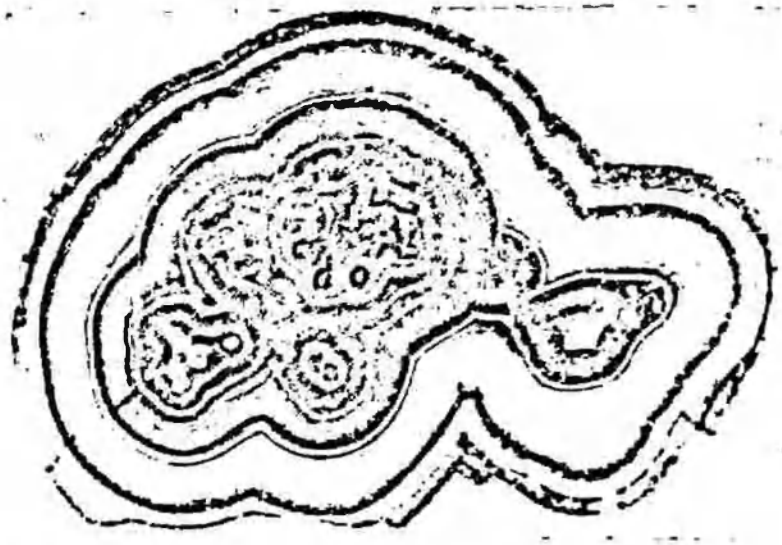
АГАТ

Агат — это довольно широко распространенная и ценная разновидность халцедона, характеризующаяся ясной полосчатостью, причем слои различаются между собой по цвету и прозрачности. Между агатом и обычным халцедоном существуют любые промежуточные разновидности. Агат в основном представляет собой продукт выполнения полостей. Отдельные полоски или слои агата непрерывны, обычно однородны по толщине и цвету и расположены концентрически по отношению к внешней поверхности агатового желвака, определяемой формой полости, выполненной этим агатом. Толщина отдельных слоев может достигать 1 *см* и более при визуальной оценке, однако под микроскопом в шлифах, ориентированных перпендикулярно полосчатости, можно видеть, что эти слои состоят в свою очередь из многочисленных более тонких слоев почти одинаковой окраски и прозрачности. Видимые невооруженным глазом слои часто имеют толщину всего в бумажный лист. Эти слои могут образовывать резкие выступы или входящие углы, похожие на пришлифованных поверхностях на бастионы или крепости; поэтому такие камни называются бастионным агатом. Кроме того, при характеристике рисунка агата употребляются и другие определения, например ландшафтный, брекчиевидный, руинный и звездчатый. Желваки со сферическими слоями, выделяющимися на срезах в виде концентрических окружностей, называются глазчатым агатом. В некоторых агатах слои могут быть искривленными и концентрическими во внешней части и прямыми в виде серии плоских параллельных пластинок внутри (ленточный агат), что отражает две стадии выполнения полости. Две системы параллельных полос могут смыкаться под некоторым углом.

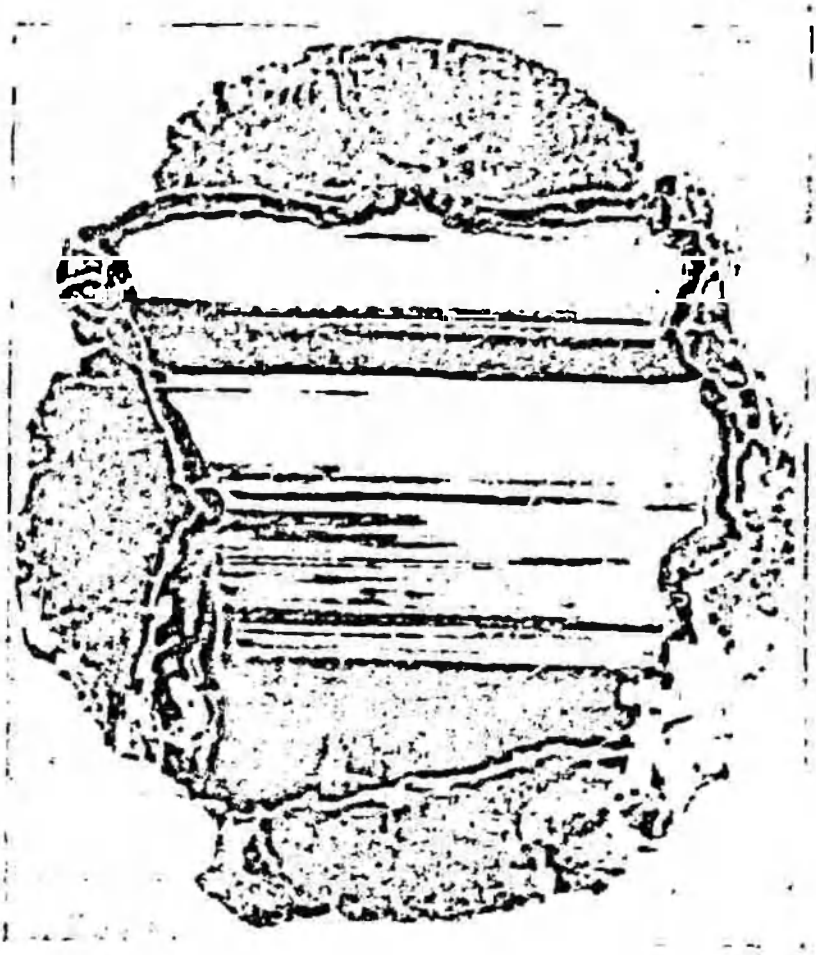
Желваки не всегда состоят целиком из агата. Центральная часть их часто выполнена крупнокристаллическим кварцем, бесцветным или аметистовым, редко дымчатым, в виде более или менее выраженных призматических кристаллов, направленных вершинами к центру полости и ограниченных ромбоэдрическими гранями, если в самом центре желвака имеется пустота. В таких центральных пустотах могут встречаться кристаллы других минералов — кальцита, сидерита, гётита или цеолитов. Кроме того, в этих пустотах был обнаружен диккит [11]. Центральные части агатовых жеод могут выполняться белым или молочным опаловым кремнеземом, иногда почти прозрачным либо обнаруживающим игру цветов, но без заметной полосчатости. В некоторых жеодах наблюдаются лишь тонкие стенки халцедонового кремнезема, часто инкрустированные кварцем или аметистом, с большой центральной полостью. Почти во всех агатовых желваках видны (один или более) тонкие канальцы или протоки (Einflusskanälen, Spritzlöcher) [1], проходящие из центральной части к поверхности, где они могут выделяться в виде воронкоподобных углублений. Слои агата резко изгибаются наружу вдоль всей длины таких канальцев. На фиг. 93—95 показаны снимки полированных срезов агатов.

Размер желваков агата обычно колеблется от размера небольшого ореха до 1 фута в диаметре, но были найдены также крупные образцы неправильной формы весом в сотни фунтов. С поверхности желваки бывают неровными или очень гладкими, часто с тончайшими пороподобными углублениями, небольшими бородавчатыми отростками или почковидными образованиями. Агаты из миндалекаменных полостей измененных основных пород иногда покрыты оболочкой тускло-зеленого землистого или более плотного вещества переменной и местами значительной мощности. Желваки агата преимущественно имеют более или менее эллиптическую или уплощенную с одной стороны форму; в других случаях они бывают миндалевидными, а также неправильными, в той или иной мере удлиненными, редко сферическими. Полосчатый халцедон или агат встречаются также в виде жил выполнения.

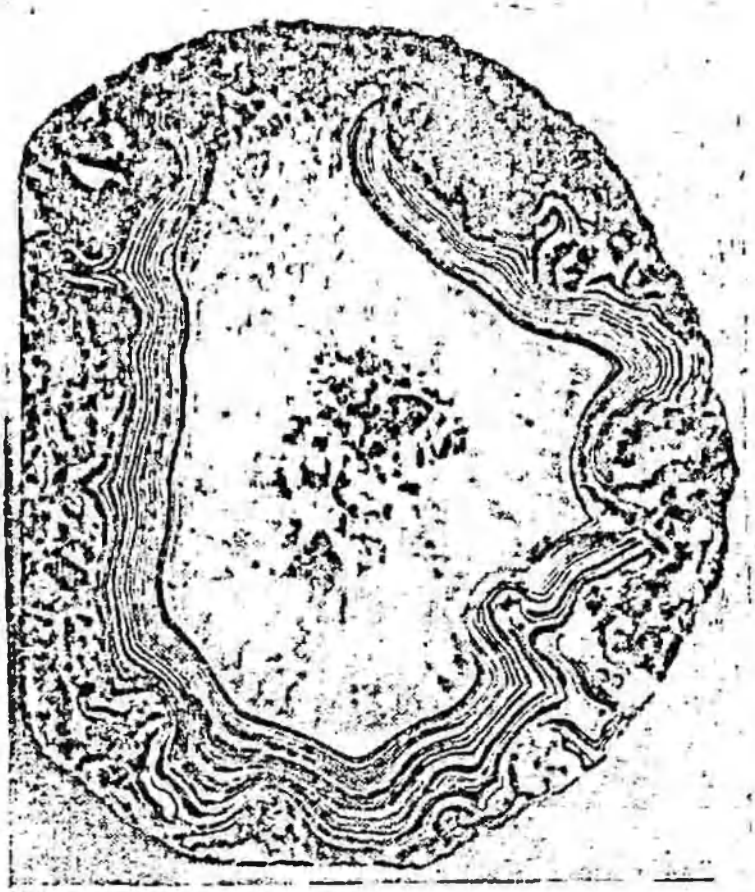
Цвет. Природные цвета различных слоев агата такие же, как и у обычного халцедона,— белый, молочно-белый, серый, голубовато-белый, серовато-зеленый, желтовато-бурый, бурый, красновато-бурый и реже зеленый, голубой, бледно-лиловый или черный. Природные агаты, используемые в качестве украшений (и некоторые коллекционные образцы), большей частью искусственно окрашиваются или прокаливаются, чтобы получить красновато-бурую или красную окраску. Полированные агаты



Фиг. 93. Агат, Бразилия. Коллекция Национального музея США.



Фиг. 94. Агат с горизонтальной полосчатостью из риолита. Орегон. Коллекция Национального музея США.



Фиг. 95. Тонкополосчатый агат; внутренняя часть выполнена крупнокристаллическим кварцем, ФРГ. Коллекция Национального музея США.

часто пропитываются маслами для придания им большего блеска и прозрачности. Пористость отдельных слоев агата довольно различна, наименьшие ее значения характерны для прослоев с природной белой или молочно-белой окраской, которые имеют относительно крупноволокнистую микроструктуру. В зависимости от природной или искусственной окраски агатам часто даются специальные названия. Например, оникс (оникс полосатый), в узком значении этого названия, сложен молочно-белыми или белыми слоями, чередующимися с черными или темными буровато-черными полосами; в сардониксе белые полоски чередуются с бурыми, а в карнеол-ониксе — с красными. Оникс используют для изготовления резных камней, причем рельефное изображение делается по белому прослою, тогда как темный про-

слой служит фоном; для получения интальо изображение вырезают в черном прослое и вскрывают при этом белый, с тем чтобы получился белый контур [1]. Для этих целей используют ленточные агаты с плоскопараллельными слоями. В агатовой яшме (jasp-agate) прослойки просвечивающего халцедонового материала чередуются с непрозрачными прослойками красно-бурой яшмы.

Агаты, используемые в ювелирном деле, большей частью окрашиваются искусственно [2]. При этом получают камни самых разнообразных расцветок, в частности различные голубые, зеленые и лимонно-желтые оттенки. Искусственная окраска производится как непосредственным прокрашиванием красителем, так и путем реакции различных веществ, последовательно диффундирующих в агат, а также посредством термического разложения введенного вещества. Искусственному окрашиванию подвергаются уже распиленные и ограненные агаты. Для получения черных агатов тщательно очищенные образцы помещают на несколько недель в горячий раствор сахара, а затем, после промывки, обугливают сахар, воздействуя концентрированной серной кислотой и прокаливанием. Буровато-черную и коричневую окраски получают путем прокаливания камней, насыщенных разбавленным раствором сахара. Черный агат также можно получить при осторожном нагревании образца, пропитанного раствором азотнокислого кобальта и сероцианистого аммония. Голубые агаты, иногда называемые швейцарским ляписом или фальшивым лазуритом, получают путем пропитывания камней ферроцианистым калием и последующим подогреванием в растворе сернокислого железа до образования осадка берлинской лазури. При этом интенсивность окраски и ее оттенок можно изменять в зависимости от концентрации и pH растворов. Зеленая и голубовато-зеленая окраски получаются при насыщении камня хромовой солью, например хромовыми квасцами или двухромистым калием, и последующем прокаливании. При обработке камней никелевыми солями агаты приобретают яблочно-зеленую окраску. Красная и красновато-бурая окраски появляются при прокаливании природных бурых камней [содержащих гидроокислы железа (гётит) в виде красящего вещества] или при

[1] Вообще камеи (геммы с положительным рельефом) и интальо (геммы с отрицательным рельефом) не обязательно, как это можно было бы понять из определения К. Фронделя, изготовлялись лишь из оникса. Оникс — действительно один из наиболее часто применявшихся материалов для произведений глиптики, однако очень широко использовались и другие камни, среди которых опять-таки важное место занимают разновидности кварца, как мелкозернистые — яшмы, гелиотроп, голубой халцедон (сапфирин), плазма, реже кахолонг, опал, так и крупнозернистые — особенно аметист и дымчатый кварц.— *Прим. ред.*

насыщении их раствором соли железа. Камни от желтовато-бурых до зеленовато-желтых оттенков можно получить при прокаливании хорошо высушенного агата, предварительно обработанного концентрированной соляной кислотой. Глубина проникновения окраски изменяется в зависимости от пористости агата и длительности обработки, но обычно окрашивается только тонкий поверхностный слой, который подвергается обработке или полировке. Агаты, прокрашенные органическими красителями, со временем могут обесцветиться или изменить окраску.

Распространение. Агаты весьма широко распространены в природе. Они встречаются в тех же условиях, что и обычный халцедон, но большей частью приурочены к полостям выполнения, определяющим механизм их образования. Основная масса поделочного агата добывается из пояса распространения измененных основных лав, главным образом миндалекаменных мелафиров, простирающегося примерно на 400 миль от района Сальто на реке Уругвай в Уругвае до Порто-Алегре в провинции Риу-Гранди-ду-Сул, Бразилия. Здесь агаты встречаются наряду с другими разновидностями кварца, включая и аметист, в полостях пород, а также в остаточной железистой глине или в виде обломочного материала. Поделочные агаты и другие разновидности халцедона добывают во многих местах плоскогорья Декан в Индии. Наиболее крупные месторождения — это Ратнапур в низовьях реки Нарбада и севернее Раджкота на полуострове Катхиавар. В промышленных количествах агаты добываются также на Мадагаскаре, в северной Чехии, а в другие времена разрабатывались в районе Идара и Оберштейна в Германии и на многих других небольших месторождениях. Известны месторождения агата в Армении, Грузии, Азербайджане и других районах СССР [3].

В США среди многочисленных хорошо известных месторождений агата следует упомянуть полуостров Кивино и остров Айл-Ройал, Мичиган, где агаты (большей частью известные как верхнеозерские) встречаются в основных вулканических породах в виде окатанных скоплений на пляжах и в руслах рек; агаты встречаются в смежных районах Миннесоты и широко распространены в ледниковых отложениях и речных галечниках к югу от этой территории, например у Маскатина, Айова. Робинсон и Кливленд [5] называют многочисленные месторождения в восточных районах США, например в диабазовых силлах округов Франклин и Гэмпшир, Массачусетс, особенно близ Дирфилда. Иногда хорошие образцы агата встречаются в диабазовых (траппы) карьерах около Патерсона и близлежащих районах в Нью-Джерси. Агаты и родственные им образования

распространены на огромной территории в округах Шаннон, Кастер и Пеннингтон, Южная Дакота, особенно по соседству с Фэрбернм, а также на горе Аметист-Маунтин и в других участках Йеллоустонского парка, Вайоминг. Известны многочисленные агатовые проявления в Орегоне, где встречаются и моховые агаты, особенно на ранчо Придей близ Мадраса, округ Джефферсон. Тонкополосчатые агаты, частично с красноватыми, лиловыми и пурпурными оттенками, встречаются около Вилья-Аумада и южнее этого места в Чиуауа, Мексика. Агаты превосходного качества распространены в Канаде на острове Мишипикотен в озере Верхнем и на побережье залива Фанди, Новая Шотландия.

Происхождение. Считают, что агатовые жеоды, встречающиеся в основных лавах и других излившихся вулканических породах или в сваренных туфах, образовались путем выпадения кремнезема в газовых пустотах. Небольшие пустоты могут быть сфероидальными, однако более крупные, изменяющиеся при течении вмещающего их лавового потока, имеют уплощенную или продолговатую форму (миндалекаменные пустоты). В вязкой среде расширение газовых пустот с разрывом сплошной оболочки происходит с меньшей затратой энергии, чем равномерное увеличение шаровых пустот без нарушения их целостности. В результате разрывов возникают угловатые полости, которые могут разрастаться симметрически. В срезах халцедоновых желваков («thunder eggs» — «громовые яйца») из риолитовых лав и сваренных туфов Орегона и других мест [6] часто видны пятиконечные звезды или центральные полости, образующиеся в результате натяжений, распределение которых подчиняется пиритогедральной симметрии. В других желваках видны неправильные кубические полости, причем на каждой стороне такого куба прикреплена плоская четырехсторонняя пирамида с вершиной, направленной к центру (см. фиг. 94); неровности на одной грани соответствуют или взаимно дополняют неровности на противоположной грани, что указывает на то, что все грани первоначально были соединены, а затем разобщены под давлением газа. В этих халцедоновых нодулях обычно присутствуют включения сферолитовых агрегатов сростков полевого шпата и кристобалита, кристаллизация которых, как считают, была обусловлена высвобождением газов, растворенных в риолитовом стекле. Полагают, что халцедон, выполняющий полости, первоначально представлял собой желатиноподобную массу, впоследствии раскристаллизовавшуюся в микрокристаллический агрегат. Полосчатость в агатах, вероятнее всего, отражает, ритмическое осаждение из включенных растворов или золей кремнезема на стенках пустот, однако предполагалось ее возникновение в результате

диффузии в геле с образованием колец Лизеганга. Предполагались и другие гипотезы образования агатов. Периферические каналы, возможно, возникают при удалении жидкости в течение прогрессивного синерезиса геля, хотя происхождение этих каналов и других особенностей строения агатов является проблематическим [7]. Кремнезем, очевидно, привносился гидротермальным путем в то время, когда вмещающая порода была еще горячей, а не образовывался за счет химического изменения пород в непосредственной близости от жеод, хотя вокруг последних такие изменения обычно наблюдаются. Зоны изменения в основных породах содержат главным образом селадонит, сапонит, хлоритовые и серпентиновые минералы и карбонаты, а в риолитах — большей частью монтмориллонит. Гель кремнезема с агатоподобной полосчатостью был получен искусственно [8] путем диффузии и ритмического осаждения в нем солей металлов.

Исторический очерк. Название агат происходит от его местонахождения в реке Ахатес, ныне река Дирилло, в юго-западной Сицилии. Однако древнее название achates не вполне соответствует современному термину «агат». Некоторые типы камней, которые сейчас нам известны под этим названием, ранее классифицировались как разновидности onychion (или оникс, к которому в те времена относили халцедон, алебастр и другие подобные материалы), тогда как другие разновидности агатов — неравномерно жилковатые или пестроцветные — относились к achates, названию, которое не идентично современному пониманию термина «агат». Это прежнее значение термина еще продолжает проявляться в названиях, употребляемых для обозначения неоднородно сложенных или неравномерно окрашенных, но неполосчатых халцедонов, например мохового агата. Многочисленные типы achates были выделены и названы Плинием и другими исследователями главным образом как разновидности, различающиеся по окраске, типам полосчатости, по воображаемому сходству с различными предметами (например, глазчатый агат) и по другим особенностям. В 1747 г. шведский минералог Валлериус (Wallerius) отметил, что перечислить все разновидности агата невозможно и в этом нет необходимости (однако попытки к этому продолжаются). Сходство узоров пестроцветных агатов с предметами и теми или иными образами людей и животных привлекало внимание издавна, как, впрочем, и в настоящее время [9]. Отсутствие в моховом агате изображений птиц, вьючных животных и людей Агрикола рассматривал как возможный признак времени образования этих камней. Плиний упоминает, что Пирр, царь Эпира, владел achates, в котором можно было видеть «девять муз и Аполлона со своей

лирой, правдиво изображенных, но не художником, не человеческими руками, а самой природой», а Валлериус упоминает агат, изображающий переход детей Израиля через Красное море. Некоторые исследователи XVIII в. разделяли achates figurate на achates antropomorphos, achates zoomorphos и achates phytomorphos, причем последние и стали называться моховыми агатами.

Один из наиболее известных и крупнейших образцов обработанного агата представляет собой почти плоское блюдо диаметром 75 *см*, вырезанное из целого камня и хранящееся в палате драгоценностей Музея истории искусства в Вене [10]. Это блюдо было изготовлено в Трире в IV в. н. э. и было одной из фамильных ценностей дома Габсбургов. В течение нескольких столетий ювелирная обработка агатов процветала в Идаре и Оберштейне на реке Наэ в Германии. Мастерские по обработке агата, возникшие здесь в средневековье, а возможно еще и в римскую эпоху, использовали местное сырье; но примерно с 1827 г., когда странствующие полировщики агатов из Идара открыли месторождения Уругвая и Бразилии, поделочные агаты начали ввозиться из Южной Америки и других заграничных месторождений. Практика искусственного прокрашивания агатов, известная еще в римскую эпоху, получила в мастерских Идара — Оберштейна дальнейшее практическое применение в начале XIX в. Валлериус описал приемы окрашивания агата в бурый цвет растворами серебра.

Агаты и моховые агаты обладают своеобразной красотой и с самых древних времен широко используются в качестве полудрагоценных природных камней. Сардоникс, по свидетельству Плиния, в его времена занимал пятое место среди самых драгоценных камней после алмаза, жемчуга, изумруда и опала, а после него числились красные карбункулы (шпинель, рубин и гранат), а также золото (на десятом месте) и далее серебро, сапфир и топаз. Популярность агата колебалась довольно сильно, причем она возросла во времена крестовых походов, когда многие античные украшения были принесены в Европу, а также в середине XIX в. в связи с импортом этих камней из Уругвая и Бразилии. Агат и близкие ему камни широко использовались в эпоху Возрождения, особенно в Италии, в мозаике и поделках.

В США любительское коллекционирование и полировка агатов широко развились в последние три или четыре десятилетия, что стимулировалось открытием доступных месторождений в Орегоне, Калифорнии и других западных штатах.

Ссылки на литературу

1. См. Liesegang, Die Achate, Dresden, Leipzig, 1915; Пилипенко П., Бюлл. Москов. об-ва испытателей природы, отдел. геол., т. 12, 279, 296, 1934, а также ссылка 7.
2. См. Bauer, Edelsteinkunde, Leipzig, 1932 (3-rd ed. by Schlossmacher, 691); Hoffman, Jb. Min., Abt. A, 77, 238, 1942; Nikiforov, Chem. Abs., 34, 2226, 1940.
3. Ванюшин С. С., Зап. Всеросс. минер. об-ва, 67, 141, 1938. См. также Ферсман А. Е., Драгоценные и цветные камни России, Росс. Акад. наук, 3, 1, 280, П., 1920.
4. Многие месторождения халцедона, агата и других разновидностей кварца в США, представляющие минералогический интерес, упоминаются в работах Kunz, Gems and Precious Stones of North America, New York, 1890, 1892; Dake, Northwest Gem Trails, Portland, Oregon, 1950; Sinkankas, Gemstones of North America, New York, 1959; Murdoch, Webb, Minerals of California, Division of Mines Bull. 173, 1956; Northrop, Minerals of New Mexico, Albuquerque, N. M., 1959; Gordon, Mineralogy of Pennsylvania, Acad. Nat. Sci. Philadelphia Spec. Publ., 1, 1922.
5. Robinson, Catalogue of American Minerals and Their Localities, Boston, 1825; Cleaveland, Treatise on Mineralogy and Geology, Boston, 1816, 2nd ed. 1822.
6. Ross, Am. Min., 26, 727, 1941.
7. О происхождении агатов см. Fischer, Jb. Min., Abh. 86, 367, 1954; Leitmeier *in* Doelter, Handbuch der Mineralchemie, 2, Pt. 1, 186, 1914; Пилипенко П. П., 1934; Knoll, Kolloid-Zs., 101, 296, 1942; Liesegang, 1915; Cbl. Min., 184, 1919; Heinz, Linck, Chem. der Erde, 4, 501, 526, 1930; Ingerson, Am. Min., 38, 1057, 1953; Nacken, Natur. u. Volk, 78, 2, 1948; Kaspar, Veda Prirodni, Prague, 23, 97, 1944.
8. Liesegang, 1915; Fillinger, McConnell, Oline, J. Chem. Educ., 22, 410, 1945; Copisarow, Nature, 149, 413, 1942.
9. Примеры описаны Вейдхаасом: Weidhaas, Rocks and Min., 11, 131, 1936; Ферсман А. Е., Заним. минералогия, Л., 1931; Sowerby, British Mineralogy, 3, 39, 1819; Ball, A Roman Book on Precious Stones, Los Angeles, 207, 1950.
10. Fillitz, Katalog der Weltlichen und der Geistlichen Schatzkammer, Gulde № 2, Kunsthistor, Museum, Vienna, 1954 (abridged English ed. 1956).
11. Allen, Am. Min., 21, 457, 1936.

ХРИЗОПРАЗ, ПЛАЗМА И ПРАЗЕМ

Хризопраз — это яблочно-зеленая, просвечивающая разновидность халцедона, обычно с волокнистой, а иногда с тонкозернистой структурой. Окраска вообще яркая, но не темная, постепенно переходит в бледно-зеленую и желтовато- или серовато-зеленую и может поблекнуть на солнце или при прокаливании. В камне иногда присутствуют небольшие пятна или неправильные участки белого или желтоватого цвета. Окраска хризопраза обусловлена рассеянными частицами гидратированного силиката никеля. Хризопраз довольно хрупок и большие куски его

обычно более или менее трещиноваты. Обычно хризопраз встречается в качестве вторичного образования в прожилках и трещинах выполнения в серпентинитах. Хорошо известные месторождения хризопраза — Франкенштейн, Коземютц и Глесендорф в Силезии; никелевое месторождение близ Ридла, округ Дуглас, Орегон, и в серпентинитах близ Портервилла, Эксетера и Линдси, округ Туларе, Калифорния. Добыча хризопраза производится в основном на месторождениях Калифорнии, где встречаются жильные скопления мощностью до 1 фута, пригодные для мозаичных работ. Зеленый или зеленовато-голубой халцедон с примесью хризоколлы, напоминающий хризопраз или бирюзу, обнаружен на медных рудниках горнорудного района Глоб в округе Хила, Аризона. Хризопраз легко имитируется халцедоном, окрашенным растворами хромовых или никелевых солей.

Не имеется никаких данных о том, что хризопраз использовался в древности в качестве украшений наряду с различными зелеными камнями. Плиний и Агрикола упоминают chrysoprasius, но только применительно к плазме, празему, бериллу и другим зеленым камням. Название хризопраз происходит от греческих слов χρυσός — *золото* и πράσον — *лук-порей*.

Плазма (plasma) — это микрозернистая или микроволокнистая разновидность кварца, окрашенная в различные оттенки зеленого цвета, включая темный луковично-зеленый, оливково-зеленый и тусклый яблочно-зеленый. Окраска обусловлена рассеянными частицами силикатов, которые в различных случаях определялись по-разному: селадонит, хлорит, микроволокнистый амфибол и др. Плазма почти непрозрачна и обладает раковистым или ровным изломом. Она применяется для мозаики, интальо и других резных изделий. В промышленных количествах плазму добывали в Индии, Мадагаскаре, Египте и во многих других местах, а также близ Дерки в Орегоне и в округе Кларк, Вашингтон.

Празем — более просвечивающий, чем плазма, минерал; он имеет луковично-зеленую окраску (от греческого слова *празиос* — луковично-зеленый). Окраска обычно обусловлена плотными агрегатами тончайших волокон роговой обманки, иногда также примесью хлорита. Празем представлен либо агрегатом зернистого материала, либо ограненными кристаллами. Образцы, относимые к празему, были найдены в Вермонте; в округах Бакс, Делавэр и Честер, Пенсильвания, а также во многих других районах земного шара.

ГЕЛИОТРОП И КРОВАВИК

Эти полупрозрачные до непрозрачных камни представляют собой разновидности халцедона или плазмы, обычно однородной зеленой или серовато-зеленой окраски с красными пятнами окислов железа или красной яшмы, похожими на пятна крови. Пятна могут быть желтоватые или буроватые, и в этих случаях камни представляют меньшую ценность. Кровавик в больших количествах добывали на полуострове Катхиавар и в других районах Индии; месторождения его известны в Египте, Китае и других регионах. В США образцы кровавика найдены в округе Чатам, Джорджия, и в других местах. Точечный агат (point agat) и горошечный агат (polka-dot agat) похожи на кровавик, но имеют меньшие по размеру и более многочисленные окрашенные пятна или крапинки в просвечивающей основной массе. Агаты этого типа встречаются близ Пони-Бьютт, округ Джефферсон, Орегон, и в некоторых других районах США. Название гелиотроп происходит от греческих слов ἥλιος — *солнце* и τροπος — *вращение* и означает красный облик камня, возникающий тогда, когда просвечивающий зеленый с красными пятнами агат погружается в воду на солнечном свету.

КРЕМЕНЬ, КРЕМНИСТЫЕ ПОРОДЫ И НОВАКУЛИТ

Кремень. Между кремнями (flint) и кремнистыми породами (chert) нет каких-либо резких минералогических различий. Кремнями называют главным образом кремнистые конкреции, встречающиеся в основном в мелу и мергелистых известняках, например в толщах мела (верхнемелового возраста), широко распространенных в Западной Европе и других регионах. Сплошные пластовые кремнеземистые отложения обычно называют кремнистыми породами[1]. Кремни состоят из крепкого очень плотного микрокристаллического кремнеземистого вещества. В свежем

[1] В советской геологической литературе нет общепринятого петрографического термина, эквивалентного понятию chert, применяемому англо-американскими авторами. Подобные породы иногда называют у нас кремнистыми сланцами; по предложению Пятницкого (1925 г.) некоторое распространение, в частности в литературе по Кривому Рогу, получил неудачный перевод термина chert — *роговик*, который этимологически дублирует уже привившийся термин, обозначающий контактно-метаморфические алюмосиликатные породы. Р. П. Петров (1957 г.) предложил неметаморфизованные пластовые кремнистые породы обозначать английским термином в русской транскрипции — «черт». Отсутствие устоявшейся терминологии в советской литературе наряду с отсутствием сколько-нибудь заметных отличий в вещественном составе между кремнями и пластовыми кремнистыми породами побуждает воздержаться от использования для определения последних какого-либо специального термина.— *Прим. ред.*

изломе кремневые конкреции обычно имеют светло-серый или темный цвет, но иногда окрашены в голубовато-серые, бурые, буровато-серые до буровато-черных, дымчато-черные и черные тона. Появление черных оттенков связывали с присутствием примеси углистого вещества [1]. Однако они, возможно, обусловлены оптическим эффектом на поверхности излома кремней, интенсивно поглощающей и очень слабо отражающей свет. Этот эффект аналогичен появлению черной окраски в тонко измельченном металле или на поверхности, покрытой тончайшими стальными иголками, направленными остриями к источнику света [2]. В проходящем свете кремни имеют буроватый цвет, подобный окраске халцедона (см. разд. «Халцедон»). Формы кремневых конкреций обычно приближаются к эллипсоидным или дисковидным с ориентировкой плоскостей уплощения параллельно слоистости вмещающих пород. Встречаются и неправильные стяжения кремней с бугорчатыми, почковидными и клубнеобразными выступами. Размеры конкреций обычно колеблются от немногих дюймов до 1 фута или около этого, но встречаются конкреции диаметром в несколько футов. Кроме того, кремни образуют скелетовидные выделения или прожилки.

Выветрелые поверхности природных конкреций или поверхности кремневых изделий бывают белыми и мелоподобными [3], иногда они окрашены в желтовато-бурые и бурые тона окислами железа. Поверхностная корочка, или патина, возникающая в таких случаях, имеет пористое строение и при рентгеновских исследованиях дает дифрактограмму кварца. Белый цвет корочки обусловлен рассеянием света тонкими частицами и стенками пор. При смачивании выветрелой поверхности жидкостью, близкой по светопреломлению к кварцу, и заполнении ею пор патина приобретает такой же внешний вид, как и внутренние частицы конкреции. Патину можно получать искусственно обработкой поверхности щелочными растворами, которые растворяют кварц на границах зерен и по трещинкам. Опыты по выщелачиванию кремней и кремнистых пород в щелочных растворах свидетельствуют, что в этих кремнистых образованиях так же, как и в обычных халцедонах и агатах, присутствует примесь опала или аморфного кремнезема (см. разд. «Халцедон»). Опаловый кремнезем встречается в составе пластовых осадочных пород, возникших в результате накопления кремнеземистых скелетов таких организмов, как радиолярии или спикулы губок, однако нет каких-либо прямых доказательств обязательного присутствия опалового кремнезема в цементе кремней и кремнистых пород. Толщина природной патины зависит от размера волокон и структуры кремня, состава и концентрации воздействующего растворителя, продолжительности воздействия последнего и т. д.

Для кремней характерен грубый раковистый излом с гладкими различно ориентированными поверхностями и острыми ребрами между ними, однако наблюдаются все переходы к занозистому или неправильно зубчатому излому, свойственному кремнистым породам. Из опыта профессионалов, занимающихся обработкой кремня, известно, что в кремневых конкрециях существует система ослабленных направлений, вдоль которых они наиболее легко расщепляются. При этом говорят, что кремневые конкреции лучше раскалываются непосредственно после их добычи. Блестящие поверхности излома со временем тускнеют и приобретают бледный, восковой блеск. В очень тонких осколках и у острых ребер кремни просвечивают, но с увеличением размера обломков они хуже пропускают свет и становятся совершенно непрозрачными. При микроскопическом исследовании обнаруживается, что кремни обычно состоят из сферолитовых, веерообразных, грубо прямоугольных, конусовидных или совершенно неправильных агрегатов халцедона, имеющего оптически отрицательное удлинение. Агрегаты, обладающие подобными срезами и, по крайней мере частично, возникшие в результате замещения остатков организмов, заключены в тонкозернистом цементе, состоящем из зубчатых и взаимопроникающих индивидов, размеры которых колеблются от видимых до субмикроскопических. Индивиды последнего типа, напоминающие иногда зерна кварца, очевидно, представляют собой пучки параллельных волокон и имеют волнистое погасание. Светопреломление волокнистых выделений и агрегатов цемента во всех случаях, когда размеры зерен позволяют его определить, соответствует светопреломлению халцедона и меньше, чем у крупнокристаллического кварца. Плотность кремней также близка к плотности халцедона и меньше, чем у обычного кварца. Микрополосчатость с параллельным расположением волокон, свойственная агату, не характерна для кремней и кремнистых пород, у которых в общем проявляется случайная ориентировка волокнистых агрегатов в основной массе. В кремнях, как и в кремнистых породах, часто присутствуют остатки организмов, особенно спикулы губок, а также силицифицированные панцири фораминифер, обломки пластинчато-жаберных, брахиопод и т. д. Остатки фауны обычно замещены агрегатами относительно грубоволокнистого халцедона с параллельной или радиально-лучистой ориентировкой его волокон. Иногда наблюдаются силицифицированные ромбические кристаллы карбоната совместно с незамещенными реликтами кальцита или доломита и, кроме того, обломки скелетов кальцитовых организмов.

Если не учитывать кальцит и другие механические примеси, кремни и кремнистые породы почти целиком состоят из SiO_2

(97—99%), а также остаточной воды (или потерь при прокаливании), присутствующей в количестве от десятых долей процента до 1%, и незначительных примесей Al_2O_3, Fe_2O_3 и щелочей. Часто приводимые в химических анализах CaO, MgO и CO_2, как правило, связаны с незамещенными реликтами кальцита или доломита. Окись железа (FeO), присутствующая в некоторых кремнях, вероятно, тоже входит в состав этих карбонатов, а также в глауконит, пирит и т. д. Типичный химический анализ кремня приведен в табл. 29. Кремневые конкреции в мелу и близких к нему породах возникли в результате замещения, вероятно происходившего в большинстве случаев в течение диагенеза этих осадков.

Кремнистые породы. Обычно кремнистые породы имеют серовато-белую, серую или бледную голубовато-серую окраску, реже цвет их бывает темно-серым до черного, зеленоватым, красноватым или буроватым. Как правило, кремни обладают более темной окраской по сравнению с кремнистыми породами. С увеличением примеси окислов железа кремнистые породы приобретают желтые, бурые и красные тона и постепенно переходят в яшмовидные кремнистые породы или яшмы. Железистые кремнистые породы такого типа присутствуют в некоторых регионах в больших количествах и часто ассоциируют с подушечными лавами и зеленокаменными породами, возникшими за счет спилитов в районах вулканической деятельности. Кремнистые породы (а иногда и кремни) часто имеют неравномерную пятнистую окраску и в некоторых случаях грубую полосчатость, параллельную поверхности напластования. Блеск их колеблется от матового до стеклянного. В тонких сколах кремнистые породы просвечивают, но они совершенно непрозрачны в крупных кусках. При изучении под электронным микроскопом иногда обнаруживается губчатая структура поверхности образцов кремнистых пород с мельчайшими порами и пустотками.

В шлифах под микроскопом кремнистые породы выглядят в общем так же, как и кремни, но обычно обладают более крупнозернистым сложением. Главный и, как правило, единственный компонент кремнистых пород и кремней — халцедоновая (волокнистая) разновидность кремнезема. Кроме того, иногда присутствуют агрегаты беспорядочно сросшихся микрокристаллических зерен кварца, сходных по своему облику с новакулитом. Некоторые чрезвычайно тонкозернистые кремнистые породы и кремни выглядят в шлифах изотропными вследствие агрегатной поляризации. Иногда в кремнистых породах присутствуют микроскопические изотропные глобули опалового кремнезема, встречающиеся изолированно и слагающие цепочки и сплошные агрегаты.

Часто наблюдаются незаместившиеся реликты скелетов известковых организмов, а также рассеянные выделения глауконита, пирита, хлорита [4] и глинистого вещества. Из массивных кремнистых пород с крупноячеистой структурой, возникшей в результате выщелачивания известковых окаменелостей, изготовляют прекрасные точильные камни и жернова. Наибольшую ценность в качестве сырья такого рода представляют пресноводные олигоценовые кремнистые породы Парижского бассейна во Франции.

Кремнистые породы слагают пласты, часто весьма выдержанные по простиранию, или серии прерывистых линз. Мощность пластов обычно колеблется от немногих дюймов до 10 футов, но иногда бывает гораздо больше. Кремнистые породы залегают среди известняков, доломитов или мела, а также переслаиваются с этими осадками. Пластовые кремнистые породы и кремневые конкреции обнаружены в осадочных толщах всех возрастов, от протерозойского до третичного. Кремнистые породы широко распространены в палеозойских известковистых осадках Северной Америки, особенно во внутриконтинентальных районах, в Франciсканской формации юрского возраста в Калифорнии, в толщах мела и известняках юрского и мелового возраста Западной Европы и т. д. Пластовые кремнистые породы, видимо, в основном возникали в результате замещения кремнеземом мела и известняка в процессе их диагенеза, однако дополнительными факторами при их образовании служили непосредственное химическое осаждение неорганического кремнезема из морской воды и перекристаллизация опалового кремнезема в породах, содержащих остатки таких кремнеземистых организмов, как радиолярии и диатомеи, и спикулы губок.

Новакулит. Новакулит — белая равномернозернистая порода без признаков слоистости, целиком сложенная мелкозернистым кварцем. При изучении в оптическом и электронном микроскопе в новакулите выявляются агрегаты беспорядочно ориентированных полиэдрических блоков или зерен кварца с резкими ровными, но несколько искривленными границами, так что в целом такие агрегаты несколько напоминают внешне мыльную пену. Новакулит, вероятно, образуется в результате слабого метаморфизма кремнистых пород. Широкой известностью пользуются новакулиты Арканзаса девонско-миссисипского возраста.

Исторический очерк. Происхождение терминов flint и chert точно неизвестно. Название flint (в староанглийском написании также flynt, flynte), вероятно, имеет местное английское происхождение; использование его началось, по-видимому, примерно

1000 лет назад. Возможно, это слово связано с греческим «плинтос», что значит черепица или кирпич. В ранней литературе, особенно поэтической и художественной, это название часто использовали как определение твердого камня вообще. В минералогическом смысле термин flint впервые появился в работах английских авторов XVII в. Николс [6] определял кремень (flint), или силекс (silex), как сероватую, очень плотную, лишенную пор и черную в свежем изломе породу и сопоставлял ее с немецким кизельштейном (kieselstein). Уэбстер [7] писал о «...саксум корнеум, или флинте, роговом камне (hornstein), обладающем большой твердостью и роговидной окраской, частицы которого настолько крепко связаны друг с другом, что их не удается разобщить...». Под названием «флинта» (flinta) шведский минералог Валлериус [8], несомненно, описал кремневые конкреции, по его данным наиболее часто встречающиеся в слабосвязанном состоянии в почве и мелу. Во многих немецких минералогических работах XVII и XVIII вв. термин «флинт» отсутствует, а кремни отнесены к роговым камням (hornstein) и в более узком смысле — к файерштейну (feuerstein). Возможно, именно кремень упоминается Плинием под названием «остациус» (ostacius), которым этот автор характеризовал твердый материал, используемый в качестве наконечников оружия.

В связи с тем что на свежем изломе кремня образуются острые выступы, этот камень был незаменимым материалом для доисторического человека, изготовлявшего из него оружие и режущие инструменты. С давних времен кремень также использовался в огнивах. В течение длительного периода он применялся в качестве воспламенителя в огнестрельном оружии. В середине XVI в. в Европе взамен первых образцов замкового огнестрельного оружия (изобретенного в 1517 г.), в которых в качестве источника искры использовался пирит, появилось оружие с кремневыми воспламенителями. Примерно к началу XIX в. кремневые оружейные замки, сильно усовершенствованные в Англии, получили наибольшее распространение. Производство оружейных кремней было специализированным ремеслом [13]; хороший работник за 3 дня изготовлял до 1000 кремней. Важным источником кремня в Англии в наиболее ранние периоды его использования были месторождения близ Брандона в Суффолке. Кремневые конкреции, извлекаемые из мелсвых отложений в Западной Европе, в течение долгого времени использовались (после их обжига до кристобалита) как компоненты некоторых керамических масс; кроме того, кремень иногда применялся в производстве некоторых сортов стекла (флинтглас).

Предполагают, что термин chert (вначале, вероятно, chirt) в его геологическом значении имеет местное английское происхож-

дение. Возможно, это название возникло как звукоподражательное. Термин «чирт», вероятно, появился позднее названия «флинт» и в отличие от последнего не встречается в художественной литературе. Становление термина можно проследить по печатным работам 1679 г., когда были упомянуты [9] «пласты чирта» (chirts), и 1729 г., когда Мартин [10] констатировал, что «черт — это род кремней (flint), ...получающих подобное название в случае залегания в виде тонких прослоев». В Дербиширском горном словаре (1824 г.) [11] chirt определяется как петросилекс, присутствующий в горных (каменноугольных) известняках и используемый в тонкомолотом состоянии в смеси с кремнем и глиной для производства стаффордширской керамики. Соверби (Sowerby, 1817 г.) писал: «Роговой камень (hornstone), или черт (chert), известен в Великобритании во многих местах...». Дж. Д. Дэна в 1844 г. [12] привел в своей работе следующее определение: «Термин «черт» часто применяется для определения роговых камней, а также кремнистых пород с примесью различного материала, в том числе яшм». Позднее этот термин использовался в совершенно ином смысле. Видимо, главное отличие кремнистых пород (chert) от кремневых конкреций заключается в том, что первые представляют собой выдержанные пластовые образования.

Название роговой камень (hornstone, hornstein), вероятно, введено горняками Саксонии в средние века. В своем первоначальном смысле это название относилось к различным тонкозернистым или плотным кварцевым породам, в той или иной мере прозрачным и напоминающим своим неровным изломом и общим обликом рог. Термин «роговой камень», или «горнштейн», упоминаемый в различных немецких минералогических работах XVI в., долгое время имел широкое распространение, однако позднее он был вытеснен, особенно в Англии, другими терминами, имеющими более узкое значение. Английское «флинт» (flint) как название минерала или породы соответствует французскому «силекс» (silex) и частично немецкому «горнштейн» (hornstein), тогда как этому же слову, обозначающему материал для огнив, отвечает французское pierre á feu, pierre á fusil или silex pyromaque, а также немецкое «фаерштейн» (feuerstein). Термин «черт» (chert), кремнистая порода, распространенный в странах, говорящих на английском языке, соответствует французскому «силекс» (silex) и «силекс де лакруа», а также немецкому «горнштейн».

Название «новакулит» произошло от латинского novakula, что означает бритва или острый нож, и связано с использованием этой породы для изготовления точильных камней.

Ссылки на литературу

1. Tarr, Univ. Missouri Stud., 1, № 2, 1926; Heintz, Ann. Phys., 60, 519, 1813; Wöhler, Kraatz-Koschlau, Min. Mitt., 18, 464, 1899.
2. Wood, Physical Optics, New York, 3 rd ed., 106, 1934.
3. Molr, Scl. Progress, 20, 249, 1925; Gehrcke, Phys. Zs., 31, 970, 1930; Heinz, Chem. der Erde, 4, 501, 1930; Schmalz, Proc. Prehistoric Soc., 26, 44, 1960; Hurst, Kelly, Science, 134, 251, 1961; Cayeux, Bull. soc. min., 53, 60, 1930.
4. Sudo, Japan J. Geol. Geog., 23, 109, 1953.
5. О происхождении кремня и пластовых кремнистых пород, а также об источниках осадочного кремнезема см. обзор в работе Pettijohn, Sedimentary Rocks, 2nd ed., New York, 1957; Symposium on Silica in Sediments, Soc. Econ. Paleo. and Min. Spec. Publ., 7, 1959.
6. Nicols, A Lapidary..., London, 84, 1652.
7. Webster, Metallographia..., London, 354, 1661.
8. Wallerius, Mineralogia, eller Mineral-Riket., Stockholm, 80, 1747.
9. См. «Flint» в словаре Oxford Dictionary, Oxford, 2, 1893.
10. Martyn, Phil. Trans., 36, 30, 1729.
11. Mander, Derbyshire Miners' Glossary, Bakewell, 15, 1824.
12. Dana, System of Mineralogy, New York, 2nd ed., 411, 1844.
13. Ure, Dictionary of Arts, Manufact., and Mines, New York, 1, 1853.

ЯШМА

Яшма — массивная тонкозернистая плотная кварцевая порода с относительно высоким количеством примесей, главным образом окислов железа, содержание которых может достигать 20% и более. Яшмы, как правило, обладают кирпично-красной или буровато-красной, а также бурой, коричневато-желтой или золотисто-желтой окраской; реже они имеют серовато-зеленый, зеленый, мутно-голубой, коричневато-черный или черный цвет. Яшмы бывают пестроцветными, и окраска в них распределяется пятнами, облачными разводами и чаще всего полосами. Полосы в яшмах шире, чем у агата, и обычно имеют плоскостной, а не концентрический характер. В красноватых яшмах пигментирующий материал представлен тонкорассеянным гематитом, а в бурых и желтых — гётитом. Роль окрашивающего вещества могут выполнять также глинистый материал и хлорит, придающие яшмам белый, желтоватый или серый цвет и фарфоровидный облик. Излом у яшм обычно ровный и гладкий, постепенно переходящий в раковистый. Такие яшмы почти или совершенно непрозрачны и имеют мутный блеск.

По мере уменьшения содержания пигментирующего вещества яшмы постепенно переходят в просвечивающий тонкозернистый материал, носящий различные названия — кремень, роговик, новакулит и т. д. Окраска кремнистых пород последнего типа обычно меняется от серо-черной, серой, бледно-желтоватой, буроватой и красновато-коричневой до почти белой. Микроструктура

породы тонкозернистая, особенно у метаморфизованных разновидностей, и, вероятно, возникла в результате перекристаллизации первично волокнистого или сферолитового вещества [1]. В яшмах может также присутствовать то или иное количество волокнистого кремнезема, часто в виде сферолитов или спутанно-волокнистых агрегатов, а также пучков, напоминающих ксеноморфные зерна кварца; такого типа яшмы постепенно переходят в халцедон и его разновидности. Тонкая полосчатость с ориентировкой волокон перпендикулярно поверхности полосчатости, характерная для халцедона, не типична для яшм, хотя более грубая пестроцветная полосчатость встречается в них часто. Яшмы определяются, скорее, по макроскопическим, а не микроскопическим признакам: по окраске, почти полной непрозрачности, мутности и преимущественно ровному и гладкому, а не занозистому излому, присутствию относительно большого количества примесей инородного материала, особенно окислов железа. В отличие от агата и других халцедоновых образований, в большинстве случаев слагающих мелкие включения или небольшие линзы, яшмы бывают представлены очень крупными телами или целыми формациями осадочного или метаморфического происхождения и образуют крупноблочные выходы.

Яшмы могут пересекаться жилками светлоокрашенного халцедона или слагать обломки в брекчиях, сцементированных другими разновидностями кремнезема. В яшмах могут встречаться неправильные участки или сферолиты бесцветных кристаллов кварца, а также концентрически полосчатые и разнообразно окрашенные радиальпо-лучистые сростки волокнистого кремнезема. Прослои яшмы, перемежающиеся со слоями черного или красноватого тонкозернистого гематита, входят в состав джеспилитов — метаморфических пород, связанных с докембрийскими железистыми формациями, распространенными в районе озера Верхнего, в Индии и других регионах. Итабирит — кварцево-гематитовая порода с тонкой трещиноватостью отдельности или сланцеватостью и характерными относительно крупными кристаллами гематита. Названием «яшмовый оникс» обозначают тонкополосчатые яшмы, в которых перемежаются светлые и темные полосы. Близкий характер имеют полосчатые и ленточные яшмы. Бархатисто-черная яшма, в течение тысячелетий используемая для определения содержания золота в его сплавах при помощи цвета черты, называется лидитом, а также пробирным камнем или базанитом. Для этих же целей можно пользоваться тонкозернистыми черными изверженными породами и аспидными сланцами. Опытные работники подобным способом могут определять содержание золота в золото-серебряных сплавах при благоприятных условиях с точностью порядка 1 ч. на 100 [2].

Распространение. Яшмы — весьма обычные и широко распространенные породы. Они встречаются в таких же условиях, как халцедон, или совместно с последним, выполняя пустоты и жилы, а также в натечных корках. В форме нодулей или прожилков они присутствуют в железных рудах или измененных изверженных породах и слагают зоны силицификации у контактов магматических тел. В обломочных осадках часто присутствуют окатанные гальки и булыжники яшм. Яшмы могут также встречаться в виде крупных пластовых залежей. Пестроцветные красно-коричневые и желтые яшмы с облачным распределением окраски обычно представляют собой продукт силицификации древесины. Зеленые массивные и зеленые и красные полосчатые яшмы, пригодные для изготовления орнаментов, широко распространены на южном Урале и на Алтае [3]. Гальки коричневых и красных яшм в изобилии встречаются в каменных североафриканских пустынях, а также в сходных физико-географических условиях в других районах земного шара. Добыча яшмы производится в Сицилии, Чехословакии [4], Германии, Индии и т. д.

В США известны многочисленные районы распространения поделочных яшм. Месторождение желтой, красной и белой полосчатых яшм имеется подле Коллиер, округ Триго, Канзас; полосчатые яшмы обнажаются у Бракетвилла в округе Кинни и в других районах Техаса. Красноцветная яшма с шаровой отдельностью известна вблизи ручья Кейв-Крик, округ Марикопа, Аризона. Близ Морган-Хилл, округ Санта-Клара, и в ряде других мест в районе залива Сан-Франциско, Калифорния, развиты пласты кремней или яшм мощностью порядка нескольких дюймов, часто полосчатых и с шаровидными включениями красного, бурого, оранжевого и желтого цвета. Красные яшмы встречаются близ Бёрлингтона, округ Читтенден, Вермонт, а у Дайамонд-Хилл, округ Камберленд, Род-Айленд, яшмы ассоциируют с агатами. Бесчисленные небольшие выходы яшм известны в Нью-Йорке, Пенсильвании, Мэриленде и других восточных штатах США. Конгломераты с галькой яшмы и других окрашенных разновидностей кварца могут быть крепко сцементированы и превращены в твердые компактные породы, после полировки обладающие высокими декоративными качествами. Такого типа камень присутствует в яшмовом горизонте Сиу-Фолс, округ Миннехаха, Южная Дакота. С древних времен яшма широко используется в качестве поделочного материала, главным образом для изготовления мозаики, резных ваз, посуды и других изделий.

Исторический очерк. Термин «яшма» в применении к непрозрачным тусклым разновидностям кварцевых пород с красной, красновато-бурой, желтой или зеленой окраской появился отно-

сительно недавно. Первые печатные работы с таким использованием этого названия относятся к XVIII и началу XIX в. Термин ведет свое начало от античного слова iaspis, обозначавшего тогда главным образом просвечивающие до полупрозрачных камни, к числу которых относились все светлоокрашенные халцедоны,[1] особенно голубоватого или зеленоватого цвета, но также и желтоватых, дымчатых, голубых и розовых оттенков. Примерно такое же содержание имело слово «яшма» и в работах Агриколы (XVI в.), который, однако, распространил его и на непрозрачные кремнеземистые породы, встречающиеся в природе в очень крупных массах. Это понятие Агриколы соответствует современному смыслу термина. Некоторые исследователи XVIII в. в качестве родовых названий в применении к кремнеземистым образованиям использовали термины «яшма» и «агат», причем к первым относили непрозрачные или загрязненные примесями тонкозернистые кварцевые породы, тогда как во второе понятие включали прозрачные минеральные продукты, например халцедон и опал. Непрозрачность материала продолжала оставаться одним из классификационных признаков, однако резкая граница между тем или иным типом тонкозернистых агрегатов кварца исчезла. Предполагается, что *гематитис* (haimatitis) и *ксанте* (xanthe) Теофраста соответствуют красной и желтой яшме в современном понимании и *гематитис* Плиния (причем его термин haematitis означал окисел железа) также относился к красной яшме. Во всяком случае породы, известные в наше время под названием «яшма», широко использовались в древности.

Слово «яшма» и латинское iaspis имеют восточное происхождение и соответствуют персидскому *иашм* (iashm) и *яшп* (jashp) и ассирийскому *ашпу* (ashpu)[1].

Ссылки на литературу

1. Dunn, Econ. Geol., 48, 58, 729, 1953; Spencer, Percival, Econ. Geol., 47, 365, 1952.
2. Gowland, J. Inst. Metals, 4, 11, 1910; Steuer, Min. Mitt., 21, 357, 1902; Rose, Metallurgy of Gold, London, 554, 1915.
3. Ферсман А. Е., Драгоценные и цветные камни России, Росс. Акад. наук, 1, № 3, 280, П., 1920.
4. Slavík, Věst. král. České spol. nauk, № 16, 1942; № 16, 1946.

[1] Некоторые исследователи, в том числе А. Е. Ферсман, предполагают, что слово «яшма» происходит от китайского «ю-ши», означавшего зеленый нефрит, которое затем в других восточных странах стали применять к зеленым камням вообще.— *Прим. ред.*

ВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ

Различают два главных типа включений в кварце: 1) жидкие, представленные растворами, захваченными кристаллами либо в течение первоначального их роста, либо при более позднем залечивании трещинок; 2) твердые, представленные кристаллами других минеральных видов, механически включенными в кварц во время роста его кристаллов либо образовавшимися в результате более позднего распада твердого раствора.

«Впервые об этом явлении я узнал со слов очень остроумной и образованной леди, сопровождавшей своего супруга в посольстве к одному великому монарху и уверявшей меня, что она привезла из этой поездки в числе нескольких драгоценных подарков и редкостей (часть которых она показала мне) кусок кристалла, внутри которого переливалась капля воды...» (Robert Boyle, Essay about the origine and virtue of gems, London, 1672).

ЖИДКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

По своим размерам полости, заполненные жидкими включениями, колеблются от микроскопических до довольно крупных и могут содержать более 1 *мл* жидкости. Такие поры или пустоты (вплоть до видимых невооруженным глазом) практически всегда присутствуют в кварце. Иногда они настолько обильны, что кварц приобретает мутный облик или белый цвет. Пустоты иногда распределяются равномерно, но чаще они концентрируются вдоль неправильных или волнообразных зон. Неправильные зоны, или поверхности, могут без нарушения и расчленения пересекать границы смежных зерен в агрегатах кварца как в метаморфических и магматических породах, так и в жильном кварце. В некоторых случаях эти поверхности обнаруживают хорошо выраженную предпочтительную ориентировку, в связи с чем предполагается, что они соответствуют трещинам скола, насыщенным вначале межгранулярными флюидами, а затем залеченным переотложенным кремнеземом. В идиоморфных прозрачных кристаллах кварца, особенно в их основаниях, наблюдаются беловатые неправильные или криволинейные поверхности, или зоны, пузырьков, называемые в практике, например на заводах пьезокварцевого сырья, «вуалями». Жидкие включения в идиоморфных кристаллах могут также располагаться по поверхностям, параллельным внешним граням кристалла. Мелкие поры и пустоты обычно имеют несколько неправильную или округлую форму, но в некоторых случаях ограничены гранями кристаллов (отрицательные кристаллы). Относительно крупные пустоты обладают преимущественно неправильной и более или менее уплощенной формой, поверхности их уплощения часто

параллельны граням ромбоэдра. Крупные пустоты, кроме того, нередко соединены тонкими извилистыми каналами. Жидкие включения присутствуют в кварце любого происхождения, но, вероятно, чаще они встречаются и имеют большие размеры в кварце пегматитов и кварцевых жил.

Включения обычно состоят из двух фаз — жидкой и газовой. В некоторых случаях присутствуют три фазы: жидкая, твердая (обычно представленная одним свободно плавающим в жидкости кристаллом) и пузырек газа или две несмешивающиеся жидкости и газовый пузырек. В последнем случае может присутствовать и кристаллик, в связи с чем возникают четырехфазовые включения.

Химический состав включений изучен очень плохо. Сведения о составе включений основываются на единичных анализах жидких и газообразных компонентов, а также на валовых анализах кварца, для которых предполагается связь малых компонентов с жидкими включениями. Состав включений изменяется [2] от почти чистой воды до более или менее концентрированных или насыщенных водных растворов, содержащих главным образом Na, K, Ca, Cl, SO_4 и CO_2. По мере увеличения содержания CO_2 включения разделяются на две жидкие фазы, в каждой из которых содержится водный раствор и жидкая CO_2, а при дальнейшем увеличении содержания этого компонента включения преимущественно состоят из жидкой CO_2[1]. Во всех случаях при комнатной температуре во включениях присутствует газовая фаза. Малые компоненты включений представлены NH_3, H_2S и N. Анализ включений в дымчатом кварце из Швейцарии дал следующие результаты (в %) [3]: H_2O — 83,4; CO_2 — 9,5; CO_3 — 1,8; SO_3 — 0,5; Cl — 1,6; Na — 2,0; K — 0,7; Li — 0,2; Ca — 0,3. В одном случае среднее содержание растворенного вещества оценивалось в 10—20% [7], в другом — в 20—30% [8]. При валовых химических анализах кварца обычно обнаруживаются измеримые количества H_2O, CO_2 и N, которые, несомненно, связаны с включениями. По крайней мере частично такое же происхождение имеют небольшие потери веса при прокаливании кварца, а также $H_2O(-)$ и газы, обнаруживающиеся при химических анализах изверженных пород. При газовом анализе гранита выявлено присутствие CO_2, CO, N, H, S, Cl, F и H_2O [6]. В кварце содержатся также углеводороды [22]. В жидких включениях, наблюдавшихся в прозрачных кристаллах кварца из

[1] Недавно опубликованы (Приказчиков Л. А. и др., Зап. Всес. мин. об-ва, сер. II, 93, вып. 2, 212) интересные данные о составе жидкой фазы включений (объемом до 400 $см^3$) в гигантском зональном кристалле кварца весом более 7 *т.— Прим. ред.*

округа Херкимер, Нью-Йорк, часто фиксировались подвижные черные частички твердого углеводорода. В херкимерских кристаллах были установлены две разновидности углеводородов — желтая, плавящаяся при 70—80°, и коричневая, плавящаяся при 200—220° [5]. В образце дымчатого кварца весом 4500 *г* из ледника Тифен, Ури, Швейцария, было получено 0,5—0,6 *г* карбоната аммония [4].

В жидкой фазе иногда наблюдаются взвешенные мельчайшие кристаллики. Они почти всегда имеют кубическую форму и оптически изотропны. В связи с этим предполагается, что это щелочные галлоиды, в большинстве случаев, вероятно, NaCl, хотя отмечалось и присутствие KCl. Кристаллики растворяются при нагревании жидкого включения. Известны также включения ангидрита [20].

Двухжидкостные включения обнаруживают зональную структуру. Внешняя их зона состоит из водного раствора, промежуточная представлена жидкой CO_2, а в центральном пузырьке присутствует преимущественно газообразная CO_2. Изменения, наблюдающиеся в таких включениях при нагревании, зависят от относительных объемов присутствующих фаз [9]; граница между жидкой и газообразной фазами CO_2 в некоторых случаях исчезает при температуре ниже критической точки (31°). Некоторые образцы массивного дымчатого кварца из пегматита района Бранчвилла, Коннектикут, замечательны обилием трехфазовых включений, содержащих жидкую и газообразную двуокись углерода. При ударе молотком этот кварц с грохотом разлетается, а при нагревании он растрескивается настолько энергично, что осколки его пролетают по воздуху значительные расстояния. При химическом анализе газов этих включений были установлены следующие содержания [10]: CO_2 — 98,33%; N — 1,67%; H_2S, SO_2 и NH_3 — следы. В этих включениях, по-видимому, присутствовал NaCl, так как в некоторых из них наблюдались мелкие кубические кристаллы и, кроме того, было установлено также присутствие углеводорода. Объем газа в различных образцах этого кварца в 0,97—1,65 раза превышал объем кварца. Кварц имеет относительно небольшой удельный вес и обнаруживает хорошую спайность по $(10\bar{1}1)$.

В 1882 г. в кварцевых жилах, содержащих изумруд, гидденит, рутил и мусковит, в округе Александер, Северная Каролина, были найдены кристаллы кварца (облик которого менялся от бесцветного до дымчатого) с исключительно крупными включениями жидкой CO_2 [11]. Здесь у подошвы крупной полости шириной около 3 футов и высотой 7 футов было найдено приблизительно полтонны ограненных кристаллов, свободно распределенных в глинистом материале. Длина большинства кристаллов

колебалась около 6 дюймов, а вес их составлял 1—2 фунта, но один из кристаллов весил 25 фунтов. В кристаллах наблюдалось большое число неправильных и уплощенных пустот, размер которых в основном составлял примерно $^1/_4 \times 1$ дюйм, но в отдельных случаях достигал $2^1/_2 \times {}^1/_4$ дюйма. Внешние грани по ромбоэдру и призме у этих кристаллов были вдавлены и покрыты кавернами, а жидкие включения располагались грубо параллельно этим поверхностям. Некоторые кристаллы по существу имели скелетный характер, и внутренняя часть их в основном состояла из жидкости. Невооруженным глазом было видно, что в кристаллах присутствуют две жидкости и подвижный пузырек, исчезающий при слабом нагревании. Первоначально отобранные образцы были сложены для хранения в бревенчатом амбаре; ночью температура опустилась ниже точки замерзания, и почти все кристаллы с шумом взорвались. Некоторые из кристаллов были связаны в общую массу, сцементированную льдом. Сохранившиеся ненарушенные кристаллы, вынесенные на солнечный свет, издавали похожие на шум кипящей воды звуки, слышимые на расстоянии нескольких футов. При экспериментальном замораживании включений CO_2 отмечалось переохлаждение воды.

Пустоты в кварце и других минералах, содержащие жидкость и газовые пузырьки, были описаны Дэви [12] и Брюстером [13]; с генетической точки зрения они были детально изучены Сорби [14]. По этому вопросу имеется обзор обширной литературы [16]. Использование жидких включений в геологической термометрии [15] основано на допущении, что пустоты наполнялись жидкостью при температурах и давлениях формирования несущих их минералов. Последние условия, а также состав раствора определяет степень наполнения или размеры содержащихся в них пузырьков. При нагревании включений жидкость, присутствующая в них, расширяется и в конечном счете заполняет всю пустотку. Температура, при которой это происходит, отвечает температуре образования включения при условии, что начальное давление не значительно превышало давление паров раствора. Если же это давление заметно больше, то пузырьки должны исчезать при температуре ниже температуры образования включений. Для оценки истинной температуры образования включений необходимо вводить поправки к наблюдаемой температуре гомогенизации включений [17], которые вычисляются на основании известных соотношений зависимости объема воды от давления и температуры и давлений, существовавших в момент образования включения, которые оцениваются по геологическим данным. Ошибки в таких расчетах определяются отклонениями состава жидкости включений от чистой воды. Кроме

того, точность таких построений зависит от возможного выщелачивания вещества из включений, а иногда и от трудности отнесения включения к группе первичных или вторичных образований [18]. Температура гомогенизации включений может быть определена оптическими методами. В целях геологической термометрии можно также пользоваться началом декрепитации (растрескивания) [19]. Методом изучения жидких включений были определены температуры образования кварца из разных местностей, колеблющиеся от 82 до 530° [20]. Применяя эту методику, можно также изучать направление движения минералообразующих растворов.

Ссылки на литературу

1. Cf. Tuttle, J. Geol., 57, 321, 1919; Dale, U. S. Geol. Surv. Bull., 738, 17, 1923
2. Koenigsberger, Min. Mitt., 19, 149, 1900; Jb. Min., Beil. Bd., 14, 533, 1901; Newhouse, Econ. Geol., 27, 421, 1932; Farber, Danmarks Geol. Unters., ser. 2, № 67, 1941; Zirkel, Jb. Min., 801, 1870; 802, 1890; Vogelsang, Ann. Phys., 137, 56, 69, 265, 1869; Harrington, Am. J. Sci., 19, 315, 1905; Hartley, J. Chem. Soc. London, 31, 241, 1877; 30, 237, 1876; Johnson, Sitzber. bayer. Ak. Wiss., Math. nat. Kl., 321, 1920; Holden, Am. Min., 10, 293, 1925; Travers, Proc. Roy. Soc. London, 64, 30, 1898; Warburg, Tegetmeier, Ann. Phys., 35, 455, 1888; 41, 18, 1890, Salm-Horstmar, Jb. Min., 54, 1853; Карпинский А. П., Горн. журн., 2, 96, 1880; Nacken, Cbl. Min., 12, 35, 1921; Lindgren, U. S. Geol. Surv., 17th Ann. Rpt., Pt. 2, 130, 1895; Лемминлейн Г. Г., Клевцов П. В., Зап. Всес. мин. об-ва, 84, 47, 1955; Inshin, Chem Abs., 53, 21, 457, 1959; Roedder, Econ. Geol., 53, 235, 1958.
3. Koenigsberger, Müller, Zbl. Min., 76, 1906.
4. Forster, Ann. Phys., 143, 177, 1871; Wöhler, Kraatz-Koschlau, Min. Mitt., 18, 301, 1899.
5. Keith, Tuttle, Am. J. Sci., Bowen Vol., 244, 1952; см. также Dunn, Fisher, Am. J. Sci., 252, 489, 1954.
6. Shepherd, Am. J. Sci., 35A, 326, 1938; Tilden, Trans. Roy. Soc. London, 60, 453, 1897; Chamberlain, The Gases in Rocks, Carnegie Ints., Washington, № 106, 1908.
7. Farber, 1911.
8. Roedder, 1958.
9. Hawes, Am. J. Sci., 21, 203, 1881.
10. Wright, Am. J. Sci., 21, 209, 1881.
11. Hidden, Trans. New York Ac. Sci., 1, 131, 1882; Taber, J. Geol., 58, 37, 1950.
12. Davy, Phil. Trans., 367, 1822.
13. Brewster, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 10, 1, 1826; 16, 7, 1845; 20, 547, 1853; 23, 39, 1862; Trans. Geol. Soc. London, 3, 455, 1835.
14. Sorby, Quart. J. Geol. Soc. London, 14, Pt. 1, 453, 1858; Monthly Microscop. J., 1, 220, 1869.
15. F. G. Smith, Historical Development of Inclusion Thermometry, Toronto, 1953; Ingerson, Am. Min., 32, 375, 1947; Econ. Geol., 50, 341, 1955; Cameron, Rowe, Weis, Am. Min., 38, 218, 1953; Correns, Geol. Rundschau, 42, 19, 1953; Delcha, Les lacunes des cristaux leurs inclusions fluides, Paris, 1955.

16. Smith, 1953.
17. Kennedy, Am. J. Sci., 248, 540, 1950; Econ. Geol., 45, 533, 1950.
18. Laemmlein, Zs. Kr., 71, 237, 1929; Cameron et al., 1953.
19. Scott, Econ. Geol. 43, 637, 1948; Smith, Peach, Econ Geol., 44, 419, 1919; Peach, Am. Min., 34, 413, 1949; J. Geol., 59, 32, 1951; Kolzumi, Hosomi, J. Geol. Soc. Japan, 59, 478, 1953.
20. См. Ingerson, 1917; Cameron et al., 1953; Konta, Rozpravy Cesko, ak., Cl. II, 60, № 13, 1950.
21. Smith, Econ. Geol., 45, 62, 1950; 49, 530, 1954.
22. Sjögren, Geol. För. Förh., 27, 113, 1905; Reese, J. Am. Chem. Soc., 20, 795, 1898; Tschermak, Min. Mitt., 22, 197, 1903; Holden, Am. Min., 10, 203, 1921; Brewster (ссылка 13).

ЭНГИДРОС

Термином «энгидрос» обозначают тонкостенные жеоды халцедона, содержащие захваченную при кристаллизации воду, обычно с большим пустым пространством внутри. Присутствующая внутри таких жеод вода иногда видна сквозь полупрозрачные стенки или ощущается по ее движению при встряхивании жеоды. Большая часть образцов жеод теряет воду вскоре после их извлечения из включающей их породы. В связи с тем что подобные образования формировались при относительно низких температурах и давлениях, значительное и довольно изменчивое воздушное пространство в центральной их полости, которое, как это можно видеть на музейных образцах, составляет иногда половину или даже больше половины объема полости, должно было частично или полностью возникать за счет испарения жидкости. Самые лучшие образцы энгидрос были обнаружены на агатовых месторождениях Уругвая и Бразилии. Среди других минералопроявлений энгидрос можно указать Монте-Тондо близ Вичеицы (Италия), Новый Южный Уэльс, а в США район Ячатса в округе Линкольн, Орегон, и пляж Пескадеро, округ Сан-Матео, Калифорния. В большинстве случаев размеры жеод этого типа составляют немногие дюймы, однако известны образцы, содержащие сотни миллилитров воды, а размеры безводных или раздробленных жеод халцедона иногда достигают нескольких футов. Первоначальный термин «энгидрос» или «энгигрос» (enhygros) древних авторов интерпретировался [1] как термин, обозначавший кристаллы кварца с жидкими включениями, однако из описаний явствует, что имелись в виду именно жеоды. Агрикола характеризовал энгидрос как округлые, гладкие, белые образования с жидкостью внутри, которая плескалась в них при встряхивании и даже выделялась каплями.

Часто встречаются пустотелые полиэдрические жеоды, сформировавшиеся в результате отложения слоев кварца на стенках пустот, ограниченных плоскими пересекающимися поверхностя-

ми других кристаллов, например пластинчатых кристаллов кальцита. Такие жеоды могут внутри иметь друзы с кристаллами, направленными к их центру. В образце жеоды такого типа [2], обнаруженном в пегматите в Свазиленде, Африка, заключалась вода с газовой фазой, находящейся под давлением 14 *атм* и имевшей следующий состав: N — 75%, O — 22% и CO_2 — 3%. В образце из Виктории, Австралия, в растворе присутствовали сульфаты и хлориды Na, Mg и Ca [3]. Близкого типа пустотелые отпечатки кристаллов кварца с жидкостью внутри найдены в округе Айрделл и в Ратерфордтоне, округ Ратерфорд, Северная Каролина. Пустотелые или выполненные твердым веществом отпечатки этого типа известны и во многих других местах.

Ссылки на литературу

1. Moore, Ancient Mineralogy, New York, 190, 1859.
2. Mountain, Trans. Roy. Soc. South Africa, 29, 1, 1942.
3. Liversidge, Rec. Australian Mus., 2, 1892.

«У хрусталя встречаются многочисленные дефекты, иногда представляющие собой грубое спекшееся вещество или пятна на его поверхности; изредка внутри него находится скрытая жидкость или он пересекается твердыми и хрупкими включениями..., а в других случаях в нем содержатся волоски, похожие на трещины...» (Pliny, Natural History, Book 37, Ch. 11, A. D. 77).

ТВЕРДЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

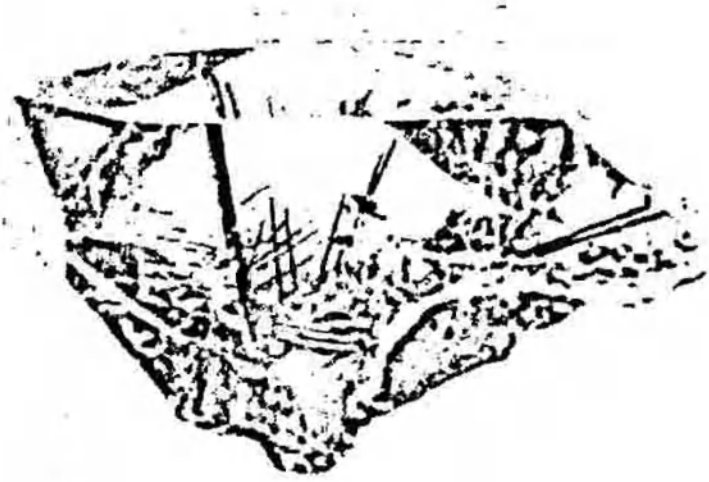
В кварце часто присутствуют включения твердого материала различного рода [1]. В этом разделе рассматриваются макроскопические включения в отдельных кристаллах кварца или в относительных грубозернистых сплошных его агрегатах. Тонкозернистые и микрокристаллические разновидности кварца часто содержат также примесь тонкодисперсного природного материала, однако эти соотношения здесь не будут рассматриваться.

Наиболее широко известный и наиболее внешне интересный тип включений в кварце, несомненно, представляют собой включения рутила. Включения рутила выглядят как длинные тонкие красновато-бурые или желтые иглы или волосы, иногда прямые, а чаще слабо изогнутые. Длина таких иголочек, или волосков, достигает 10 дюймов и более. Они располагаются беспорядочно или, чаще, образуют заметно расходящиеся ветвистые скопления или субпараллельные группы. Волосовидные включения могут быть настолько обильны, что кварц становится почти непрозрачным и в целом приобретает красновато-бурую окраску, но обычно они довольно рассеянны. Красивые образцы можно распилить или обрезать и отполировать таким образом, что будут хорошо видны находящиеся в них включения (фиг. 96, 97, 98). Поверх-



Фиг. 96. Игольчатые включения рутила в кристалле кварца, Минас-Жераис, Бразилия. Полированный срез размером приблизительно 6×9 дюймов. Коллекция Гарвардского университета.

ность включений может иметь серебристый блеск, обусловленный воздушными прослоечками на их границах с кварцем, и на иголочках рутила можно видеть пузырьки и приставшие к ним частицы инородного материала. Наиболее высокие декоративные качества имеют образцы хрусталя с включениями рутила из Минас-Жераис и других штатов Бразилии, а также с



Фиг. 97. Включения рутила в кварце, Швейцария. Коллекция Национального музея США.



Фиг. 98. Кристалл кварца с фантомами и включениями рутила, Минас-Жераис, Бразилия. Высота кристалла около 6 дюймов. Коллекция Гарвардского университета.

Мадагаскара, однако интересные образцы, хотя обычно меньших размеров, встречаются и в других самых различных районах земного шара. Иногда обнаруживаются кристаллы кварца с включениями пластинчатых кристаллов гематита, на которые радиально нарастают параллельные серии иголок и волосовидных выделений рутила, ориентированные под углом 60° к грани {0001} гематита. Великолепные образцы прозрачного и дымчатого кварца с иглообразными и волосовидными включениями рутила были найдены в 1830—1850 гг. в виде ледниковых валунов в окрестностях Хановера, Нью-Гэмпшир, а также в нескольких местах северного Вермонта.

В XVIII в. полированные образцы кварца с включениями рутила, называемые также «камнем с волосом Венеры» (Venus' hairstone), были очень модны во Франции и Англии и стоили очень дорого[1]. Этот камень был известен с древних времен, и, очевидно, именно кварц с включениями рутила был назван «хризотриксом (chrysotrix), или «золотым волосом», в орфической поэме «Литика», написанной, вероятно, в IV в. н. э., а также «Венерисом кринесом» (Veneris crines) Агриколой (1546 г.), который описал его как минерал с красными волосовидными включениями. Мелкие образцы волосатика иногда гранятся в форме кабошона. В большинстве случаев включения рутила присутствуют в бесцветном и прозрачном кварце, но иногда они имеются и в дымчатых кристаллах. В 1942 г. в партии пьезокварца, поступившей в Англию из Бразилии, был обнаружен дисковидный обломок полупрозрачного дымчатого кварца диаметром 14 дюймов и толщиной 6 дюймов, в котором присутствовало огромное количество сверкающих золотисто-коричневых иголок рутила. В аметисте включения рутила встречаются реже и имеют меньшие размеры. Для этой разновидности кварца более характерны игольчатые включения гётита [2], которые легко спутать с рутилом, а также включения гематита. Иногда кристаллики рутила, встречающиеся в кварце, бывают сдвойникованы и образуют сетевидные агрегаты, получившие название сагенита (от греч. σαγήνη — *сеть*). Такие сетки сдвойникованных кристаллов рутила чаще наблюдаются на поверхности кристаллов кварца и реже внутри них. По отношению к кварцу они не имеют закономерной ориентировки. Могут встречаться также древовидные сростки двойников. Включения рутила имеют характер механических примесей, попавших внутрь кристаллов в процессе их роста. Игольчатые и волосовидные кристаллы рутила встречаются преимущественно в виде включений в кварце,

[1] Столь же модны были эти камни и в России екатерининских времен. Их называли «моховым хрусталем» и «волосатиком». Последнее название наиболее прочно вошло в русскую минералогическую литературу.— *Прим ред.*

в иных условиях они редки. В розовом и голубом кварце также встречаются микроскопические ориентированные включения игловидных кристаллов рутила, образовавшиеся в результате распада твердого раствора.

Как в бесцветном, так и дымчатом кварце часто встречаются игольчатые включения турмалина; особенно они характерны для кварца из пегматитов. При обилии и очень незначительной величине таких включений кварц может приобретать черный или голубовато-черный цвет [3]. Окраска включений турмалина может быть также темно- и бледно-зеленой, голубовато-зеленой и розовых оттенков. Включения турмалина не всегда удается точно определить невооруженным глазом, так как их можно спутать с зелеными игольчатыми включениями актинолита и других минералов. По своим размерам включения турмалина колеблются от мельчайших иголочек или асбестовидных агрегатов до крупных призматических кристаллов, выступающих над поверхностью кристаллов кварца. Превосходные образцы кварца с включениями турмалина обнаружены в пегматитах Новой Англии и штата Минас-Жераис, Бразилия. В округе Джефферсон, Монтана, в пегматите был встречен зональный дымчатый кварц с волосовидными и пучковатыми агрегатами турмалина. Эти кристаллы, частично черные и непрозрачные во внешних частях в связи с присутствием турмалина, имеют наросты аметиста, иногда скипетроподобной формы, что делает их очень красивыми. Кристаллы турмалина и их радиально-лучистые агрегаты встречаются также в виде включений в сплошных зернистых массах кварца во многих районах.

Как в отдельных кристаллах, так и в зернистых массах кварца из жил и метаморфических пород часто встречаются включения игольчатых или волокнистых кристаллов амфиболов, называемых актинолитом, роговой обманкой или биссолитом, а чаще точно не определяемых при описании. Некоторые из наиболее интересных образцов таких включений встречаются в прозрачных кристаллах кварца из альпийских жил в Швейцарии, но менее эффектные образования этого типа встречаются достаточно широко. В США хорошие образцы этого типа найдены в ряде мест в Северной Каролине и в районе Аппер-Провиденс, округ Делавэр, Пенсильвания. Игольчатые включения обычно имеют зеленую окраску и при рассматривании с увеличением могут обнаруживать типично амфиболовые призматические очертания. Тонковолокнистые и асбестовидные разновидности обычно обладают светло-зеленой или сероватo-зеленой окраской и могут присутствовать в таком изобилии, что кристалл кварца становится практически непрозрачным. Для этого типа включений характерна приуроченность к отдельным стадиям роста

кристаллов кварца или к какой-либо одной их стороне. Амфиболы и включения других типов в кристаллах могут выщелачиваться, и вместо них в таком случае остаются полые формы. Полупрозрачный до молочно-белого зернистый кварц с включениями черных иголок роговой обманки ранее добывали в качестве декоративного материала на Кальюмет-Хилл близ Камберленда, Род-Айленд; подобные образования встречаются достаточно широко.

В тех случаях когда асбестовидные волокна плотно агрегированы, достаточно тонки и расположены параллельно, включающий их кварц может волнисто отражать молочный свет, особенно будучи ограниченным в форме кабошона с удлинением, перпендикулярным удлинению волокна. Эти камни получили название «кошачий глаз», а также «кварцевый, или западный кошачий глаз» [4], чем подчеркивается их отличие от настоящего «кошачьего глаза» — разновидности хризоберилла, которую они иногда напоминают. Кошачий глаз бывает полупрозрачным с заметно жирным блеском и обладает желтой, буроватой или, чаще, серовато-зеленой и зеленой окраской. Прекрасные образцы кошачьего глаза были найдены в Индии и на Цейлоне. Поделочный материал этого рода получают в Кристал-Парк, округ Юма, Аризона. Волокнистые включения могут быть выщелочены природными растворами или при искусственной обработке, что обусловливает возникновение тонких трубчатых полостей, дополнительно усиливающих игру света у камня. Так называемые «тигровый глаз» и «соколиный глаз», декоративные камни из Южной Африки, представляют собой кварц тонковолокнистого строения, образовавшийся в результате частичной или полной силицификации жил поперечно-волокнистого крокидолита. Окраска тигрового глаза желтая до желто-коричневой или коричневой, а при полировке он обнаруживает превосходный золотистый блеск. На приполированной поверхности, срезанной параллельно волокнистости, обычно наблюдаются серии желтых и коричневых полос; в каждой из полос волокна располагаются не совсем параллельно, в связи с этим при наклоне образца в ту или другую сторону возникают различные оптические эффекты. Тигровый глаз часто гранят в форме кабошона и широко используют при изготовлении мелких декоративных предметов самого различного рода. В неизмененном состоянии крокидолит имеет голубой цвет, но если между его волокнами распределяются тончайшие зерна кварца, возникает голубой материал, известный под названием «соколиный глаз». В результате окисления крокидолита до или после силицификации камень приобретает золотисто-коричневую окраску. Цвет тигрового глаза можно изменять искусственно. В некоторых случаях волокна

крокидолита в тигровом глазе могут полностью разрушаться, в связи с чем в камне остаются трубчатые пустотки, частично или нацело выполненные гидроокислами железа. На железорудных проявлениях хребта Кюйуна, Миннесота, обнаружен переливчатый кварц, возникший в результате замещения гётита.

Плохо выраженные зеленые моховидные включения, обнаруженные в кристаллах кварца в Бразилии и в других районах, вероятно, также представлены очень тонковолокнистым амфиболом. Хорошие образцы этого типа найдены в округе Аш, Северная Каролина. Иногда в кварце встречаются включения хлорита, который чаще образует тонкие «рубашки» на поверхностях кристаллов. Такие образцы известны в альпийских жилах Швейцарии и Дофинé, Франция. Гётит встречается в виде коротких игольчатых и призматических включений в кристаллах кварца, особенно в аметистах, и относится к группе камней, получивших название «стрелы Амура»[1]. Наиболее известны аметистовые стрелы Амура с Волчьего острова на Онежском озере, СССР; сходные образования встречаются в США — в Северной Каролине и близ Флориссант, Колорадо. Хорошие образцы такого камня гранят в форме кабошона и используют для изготовления сердцевидных брелоков.

В кристаллах жильного кварца в Неваде, Японии и других местах обнаружены черные игловидные включения антимонита с металлическим блеском [5]. Спорадически встречаются, кроме того, включения многих других минералов, в том числе арсенопирита, пирротина, сфалерита, стефанита [6], гематита (Швейцария), анатаза, брукита (Арканзас и Швейцария), пирохлора, циркона, ангидрита [7], самородной меди (озеро Верхнее), эпидота (округ Чаффи, Колорадо), гидденита, ильменита, магнетита, сидерита, кальцита, доломита (округ Херкимер, Нью-Йорк), топаза, сфена и слюды. Около таких включений в кристаллах кварца могут появляться трещинки, вызванные натяжениями, возникшими вследствие неравномерного охлаждения, или вокруг радиоактивных включений могут появляться дымчатые ореолы. В некоторых случаях в зернистых массах кварца присутствует обильная примесь рассеянных кристалликов дюмортьерита, как это, например, имеет место в Линкольн-Хилл и близ Ореаны в округе Першинг, Невада, а также в Рианпотси, Мадагаскар [8]. Такой камень обычно имеет красивый цвет, изменяющийся от розового до пурпурно- и лиловато-голубого; при полировке из него получают хорошие пластины и кабошоны.

[1] В нашей стране «стрелами Амура» называли горный хрусталь, аметист и другие поделочные разновидности кварца с игольчатыми включениями не только гётита; название преимущественно связывалось с медальонами сердцевидной формы, изготовленными из таких образцов.— *Прим. ред.*

Зернистый жильный кварц с вкрапленностью и жилками самородного золота иногда подвергают распиловке и полировке с целью получения брошей и других декоративных изделий. Этот материал пользовался популярностью в США в конце XIX в. и поступал преимущественно из Калифорнии [9].

«Авантюрином» называют прозрачные зернистые плотные агрегаты кварца с мелкими блестящими включениями слюды серебристого, красновато-бурого, белого или зеленого цвета, сообщающими камню пятнистый и частично металлический блеск. Особенно ценится красновато-коричневая разновидность авантюринового кварца с медным блеском, напоминающая авантюриновый полевой шпат, в котором присутствуют пластинки гематита, образовавшиеся в результате распада твердого раствора (солнечный камень) [1]. Некоторые разновидности авантюрина имеют белый и красновато-белый цвет с серебристым переливом, встречаются также черные с белыми крапинками, красновато-желтые и другие разновидности. Отдельные типы авантюрина содержат рассеянные пластинки или кристаллы хлорита (?), гематита, гётита и других минералов. Зеленые авантюрины с чешуйками светло-зеленой хромсодержащей слюды, известные в Мадрасе, Индия, и в Китае, ценятся так же высоко, как некоторые разновидности жада; близкий материал обнаружен в округе Ратленд, Вермонт. Авантюриновый кварц часто используют для изготовления ваз, чашей и других декоративных предметов, а мелкие однородные кусочки со светлым и непрерывным отливом часто идут на камни для колец, броши и т. п. Крупные месторождения авантюрина, слагающего пластовые залежи в слюдяных кристаллических сланцах, известны в нескольких местах на Урале, и превосходный красновато-бурый авантюрин встречается в Колывани, на Алтае. Из уральского и алтайского авантюрина были изготовлены вазы и чаши высотой до 3—4 футов, великолепные образцы которых имеются в музеях СССР и Западной Европы. В древние времена авантюриновый кварц был известен под греческим названием «сандастрос», поступал он в основном из Индии. Авантюриновый кварц имитируется мягким стеклом с рассеянными в нем включениями металлической меди. В литературе имеются описания включений кварца в алмазе [11].

В идиоморфных кристаллах кварца часто присутствуют тонкорассеянные глинистые частицы и железистое вещество, причем в случае перерывов в росте кристаллов они могут подчеркивать стадии их роста, образуя в них последовательные оболочки

[1] К авантюриновому полевому шпату относят также плагиоклазы с включениями чешуек слюды.— *Прим. ред.*

(фантомы, призрачные или теневые кристаллы). В монокристалле может наблюдаться до дюжины таких зон. Часто эти зоны хорошо выражены лишь в пределах одной какой-либо части кристалла, что объясняется направленным осаждением частиц при гравитационном осаждении или в процессе поступления их в токе раствора. Такое же распределение может наблюдаться у тонких частиц хлорита и других минералов, а также у жидких включений в кварце [10].

Ссылки на литературу

1. Данные ранних наблюдений можно найти в работе Scheuchzer, Helveticus, sive itinera per Helvetiae Alpinus regiones, I, 233, 1708; Kenngott, Sitzber. Ak. Wiss. Wien, Math-nat. Kl., 9, 402, 1852; Blum, Leonhard, Seybert, Sochting, Die Einschlüsse von Mineralien in krislalllsierten Mineralien. Natuurkund., Verh. Hollandsche Maatsch. Wetensch., Haarlem, 1851; Tschermak, Min. Mitt., 22, 197, 1903; Zodac, Rocks and Min., 12, 44, 1937.
2. Holden, Am. Min., 10, 203, 1925.
3. Collins, Min. Mag., 1, 115, 1877; McCarthy, Am. Min., 13, 531, 1928.
4. Wibel, Jb. Min., 367, 1873; Fischer, Min. Mitt., 117, 1873; Peacock, Am. Min., 13, 241, 1928; Thiesmeyer, Am. Min., 22, 701, 1937.
5. Stearns, Am. Min., 20, 59, 1935; Tschermak, 1903.
6. Brech, Nature, 135, 917, 1935.
7. Beaugey, Bull. soc. min., 12, 396, 1889; Kenngott, Jb. Min., 301, 1853.
8. Michel-Lévy, Emberger, Sandréa, Bull. soc. min., 82, 77, 1959.
9. Kunz, Gems and Precious Stones of North America, New York, 117, 1890.
10. Григорьев Д. П., Докл. АН СССР, 44, 198, 1944; Johnston, Butler, Bull. Geol. Soc. Am. 57, 602, 1946.
11. Colony, Am. J. Sci., 5, 400, 1923.

ГОЛУБЫЕ ЛУЧИ

В этом разделе следует также упомянуть о так называемых «голубых лучах», присутствие которых в бесцветном пьезокварце представляет серьезный его дефект. Эти образования лишь кажутся включениями, а в действительности являются игловидными пустотами [1]. Они не имеют никаких признаков образования за счет выщелачивания инородного материала, и происхождение их остается неясным. Диагностируются они плохо, хотя и встречаются довольно часто. Лучше всего голубые лучи выявляются при освещении (дуговой лампой или другим мощным источником света) кристаллов, погруженных в жидкость с показателем преломления, близким к светопреломлению кварца. Голубые лучи выглядят как V-образные гроздья. Острый конец таких гроздьев всегда направлен к основанию кристалла, причем плоскость, в которой располагается V-образная гроздь, бывает па-

раллельна граням ромбоэдра *r* или *z*, а стороны их параллельны ребрам *rz*. Длина голубых лучей достигает нескольких сантиметров, и они обычно полностью находятся внутри кристаллов. В базальных разрезах V-образные гроздья голубых лучей разных уровней оптически накладываются друг на друга и создают впечатление сетки. Голубая окраска их возникает вследствие эффекта рассеяния света, иногда они также имеют белый или серебристый цвет. При больших увеличениях видны мелкие ответвления, протягивающиеся под прямым углом к лучам. Иглообразные пустоты могут быть направлениями пересечений поверхностей отдельности или спайности, параллельных граням *r* и *z* ромбоэдра, и образование их, вероятно, связано с натяжениями, возникающими при охлаждении. На срезах кристаллов кварца иглоподобные пустоты оказываются направлениями, по которым кварц относительно легко поддается воздействию растворителей.

Ссылка на литературу

1. Gordon, Am. Min., 30, 284, 1945.

ПСЕВДОМОРФОЗЫ

Кварц, включая его микрокристаллические разновидности, образует псевдоморфозы по многим самым различным минералам. Этому вопросу посвящена обширная литература. Из старых работ можно назвать книгу Блюма «Псевдоморфозы минерального царства» (Blum, Die Pseudomorphosen des Mineralreichs, 1843; переизданная с добавлениями в 1847, 1852, 1863 и 1879 гг.) и работы по химической геологии Рота [1] и Бишофа [2]. Опубликована также современная сводка [3]. Для иллюстрации своей работы Блюм собирал многочисленные коллекции образцов; некоторые из этих коллекций сохранились в Европе и США (например, в Йельском университете). Изучение псевдоморфоз кварца и других минералов сыграло выдающуюся роль в первый период исследований химизма минералов и, в частности, их парагенезисов. В этом аспекте интерес представляет работа Брейтгаупта «Парагенезисы минералов», опубликованная в 1849 г., а также исследования Гайдингера [4], в которых предпринята попытка создания классификации псевдоморфоз на основе электрохимического сродства.

Особенно часто встречаются псевдоморфозы кварца по кальциту. Они весьма разнообразны — от сплошных псевдоморфоз

замещения, которые образуются без изменения объема по идиоморфным кристаллам или сплошным агрегатам зерен (известняк), до полых псевдоморфных инкрустаций, образованных тонкими корочками переотложенного кварца. Так называемые надпиленные, или зубчатые, псевдоморфозы кварца [5], обычно встречающиеся в низкотемпературных гидротермальных жилах, образуются по тонким и часто тесно сплетенным кристаллам кальцита, уплощенным по {0001}. Эти псевдоморфозы, похожие на надрезы в сплошном агрегате зернистого или халцедонового жильного кварца, возникли в результате отложения кварца на кристаллах кальцита, которые впоследствии выщелочились. Известны аналогичные псевдоморфозы по кристаллам барита. Коробкообразные зубчатые псевдоморфозы могут возникать в результате проникновения кварца по плоскостям спайности и отдельности кальцита [6].

Весьма распространены также псевдоморфозы кварца по флюориту [7] и бариту, особенно характерные для гидротермальных жил. Установлено псевдоморфное замещение кварцем сидерита, родохрозита, смитсонита, доломита, баритокальцита, перуссита, арагонита, гипса, ангидрита, целестина, глауберита, тенардита, англезита, датолита, берилла, андалузита, ломонтита, апофиллита, стильбита, анальцима, гейландита, сподумена, полевого шпата, слюды, различных амфиболов и пироксенов, вернерита (скаполита), гемиморфита, волластонита, апатита, пироморфита, шеелита, корунда, граната, меллита [16] и других минералов. Инкрустационные псевдоморфозы кварца и его разновидностей образуются по пириту, марказиту, бурнониту, пирротину, галениту, гематиту, вольфрамиту, гюбнериту, вульфениту и другим минералам.

Выделения кварца с полостями, оставшимися после выщелачивания заключенных в нем кристаллов ангидрита и глауберита, часто встречаются в Уэст-Патерсон, Грейт-Нотч, Аппер-Монтклер и других цеолитопроявлениях, приуроченных к силлам диабазов в северной части Нью-Джерси [8]. Отпечатки кристаллов ангидрита имеют прямоугольные очертания и часто обнаруживают тонкую внутреннюю скульптуру — результат проникновения кварца по плоскостям спайности. Отпечатки кристаллов глауберита имеют призматическую форму с ромбическим поперечным сечением. Помимо отпечатков глауберита в кварце, распространены инкрустационные псевдоморфозы пренита по глауберите. Замечательные полые кристификационные псевдоморфозы по идиоморфным кристаллам неизвестного минерала размером более 1 фута были найдены в пустотах гранитного пегматита близ Гринвуда, Мэйн [9]. Здесь же встречены нацело замещенные кварцем идиоморфные кристаллы поллуцита длиной около

10 дюймов по оси *a*, которые представляют собой куб, осложненный гранями трапецоэдра. Нередки формы выполнения кварцем пустот, оставшихся от выщелачивания ранее существовавших кристаллов, например галита, в некоторых осадочных породах. Псевдоморфозы кварца по кубическим кристаллам галита (?) обнаружены в окаменелой древесине в Орегоне [15]. Выделения кварца, ограниченные плоскостями, но асимметричные и часто имеющие центральную полость или радиально-лучистое строение, могут возникать в результате инфильтрации кремнезема в межзерновые полости зернистого агрегата другого минерала, например кальцита [10]. На поверхности или внутри кристаллов кварца и зернистых его масс обнаруживаются целые или частичные отпечатки кристаллов ангидрита, актинолита, хлорита, кальцита, флюорита, барита, но не всегда удается установить природу растворенного минерала. Превосходные образцы этого рода найдены в альпийских жилах Швейцарии. В пегматитах встречены кристаллы кварца с отпечатками включенных в них, а затем выщелоченных кристаллов альбита.

Хорошо известны параморфозы кварца по тридимиту и кристобалиту, а все описанные проявления высокотемпературного кварца представлены параморфозами по нему низкотемпературной модификации этого минерала. Микрокристаллические разновидности кварца очень часто псевдоморфно замещают древесину. Кварц также известен как материал окаменелостей по раковинам и костям, но в этом случае он замещает кальцит и апатит — первичные минералы окаменелостей. Жилки волокнистого кварца часто описывались как псевдоморфозы по различным волокнистым минералам — амфиболу, хризотилу или хлориту [11], а также волокнистым выделениям кальцита и гипса [12] и в качестве псевдоморфоз по крокидолиту (см. разд. «Включения в кварце»).

Псевдоморфозы по кварцу известны лишь у немногих минералов, но и те встречаются редко. К их числу относятся хорошо известные псевдоморфозы плотного талька по кристаллам кварца из Гёпферсгрюна и Вунзиделя, Бавария, и из нескольких других мест, а также псевдоморфозы пектолита по кристаллам кварца из цеолитопроявления близ Уэст-Патерсон, Нью-Джерси [14]. Чаще встречаются крустификационные псевдоморфозы по кристаллам кварца, в частности гематита, пирита, касситерита, гётита и кальцита. Кварц графических сростков с микроклином в пегматитах иногда выщелачивается, и в полевом шпате остаются полые его отпечатки.

Ссылки на литературу

1. Roth, Allgem. u. chem. Geol. Berlin, 1, 1879.
2. Bischoff, Lehrb. chem. phys. Geol. Bonn, 2nd ed., 3 vols., 1863—1866.
3. Frondel, Bull. Am. Mus. Nat. Hist., 57, 389, 1935.
4. Haidinger, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 11, Pt. 1, 73, 1831; Ann. Phys., 52, 161, 306, 1814.
5. Morgan, Econ. Geol., 20, 203, 1925; Sekanina, Min. Abs., 7, 500, 1910; Chirvinsky, Bull. intern. ac. sci. Bohême, 23, 231, 1923; Lacroix, C. R., 210, 353, 1910; Atlee, Am. J. Sci., 35, 139, 1838.
6. Whitlock, New York State Mus. Bull., 251, 134, 1924.
7. Murdoch, Am. Min., 21, 18, 1936.
8. Schaller, U. S. Geol. Surv. Bull., 832, 1932.
9. Palache, Lewis, Am. Min., 10, 405, 1925.
10. Hidden, School Mines Quart., 7, 334, 1885; Vaux, Proc. Ac. Nat. Sci. Philadelphia, 78, 17, 1926.
11. Richards, Am. Min., 10, 429, 1925; Thiesmeyer, Am. Min., 22, 701, 1937.
12. von Lasaulx, Jb. Min., 165, 1874; Tschermak, Sitzber. Ak. Wien, 46, 468, 1862; Zs. deutsch. geol. Ges., 17, 68, 1865; Fischer, Min. Mitt., 117, 1873; Weinschenk, Zs. Kr., 14, 305, 1888.
13. Roth, 1879, 1, 110, 292; Sandberger, Sitzber. Ak. Wiss. München, 12, 1872; Weinschenk, 1888.
14. Glenn, Am. Min., 2, 43, 1917.
15. Staples, Am. J. Sci., 248, 124, 1950.
16. Déverin, Schweiz. min. pet. Mitt., 17, 530, 1937.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

На долю кремния приходится 27,7% веса земной коры, после кислорода это наиболее распространенный элемент. Основная масса кремния находится в связанном состоянии в силикатах, преимущественно полевых шпатах — главнейших минералах земной коры, а также в пироксенах и амфиболах. Остальная часть кремния существует в виде SiO_2. Содержание этой формы кремния в литосфере в целом оценивается в 12%. В основном окисел кремния представлен кварцем изверженных пород. Другие полиморфные разновидности SiO_2 более редки, причем среди них несколько большим распространением пользуются тридимит и кристобалит, ассоциирующий с опалом.

В природе кварц встречается в чрезвычайно многообразных формах, но здесь по этому вопросу можно привести лишь немногочисленные общие сведения. Прежде всего кварц — важный породообразующий минерал, присутствующий в качестве характерного компонента во многих изверженных, метаморфических и осадочных породах. Кварц — главный минерал песчаников и кварцитов, а в неконсолидированном состоянии — песков и галечников. Весьма распространен он в виде сплошных зернистых агрегатов, слагающих жилы и дайкоподобные тела, и представ-

ляет собой характерный нерудный минерал рудных месторождений гидротермального происхождения. Большая часть образцов, интересных с точки зрения кристаллографии, была обнаружена в пустотах жильных месторождений различных типов. В изобилии присутствует кварц в гранитных пегматитах, часто слагая здесь сплошные крупные массы в центральном ядре. В больших количествах он отлагается иногда в зернистой или микрокристаллической форме из метеорных вод или восходящих гидротермальных растворов в качестве продукта замещения ранее существовавших пород, особенно вблизи жил или других каналов циркуляции растворов. Вторичный кварц отлагается в пустотах песчаников, известняков и других осадочных пород, образуя жеоды с халцедоном или друзами кристаллов; аналогичные формы выделения кварца имеются в базальтах и других изверженных породах. Вторичное дорастание зерен кварца в песчаниках, которое происходит в результате отложения кварца в кристаллографической связи с первичным обломочным зерном (округлые очертания которого можно видеть в шлифах), — важный фактор при цементации таких пород [21]. Вторичный кварц в пластах каменной соли [23], вероятно, образуется в результате разложения глинистого материала под воздействием HCl, высвобождающейся при гидролизе $MgCl_2$. Кроме того, вторичный кварц проявляется в каменных углях [24] и слагает конкрециевидные массы или образует отдельные кристаллы в гипсовых отложениях [14]. В метеоритах свободный кремнезем представлен главным образом тридимитом, но иногда в них присутствует и кварц [15]. Микрокристаллические разновидности кварца обычно отлагаются из низкотемпературных гидротермальных растворов, а также поверхностных или близповерхностных вадозовых вод в условиях обычных температур и давлений. Скопления микрокристаллического кварца образуются также при диагенезе и метаморфизме низкой ступени осадков за счет опалового кремнезема биохимического происхождения. Распространение микрокристаллических разновидностей кварца, в том числе халцедона, агата, кремня и др., более детально рассматривается в разд. «Тонкозернистые разновидности» (кварца).

Кристаллы кварца достаточно больших размеров, пригодные для технических целей и в качестве музейных образцов, встречаются довольно редко. Некоторые месторождения высококачественного горного хрусталя уже упоминались выше (см. разд. «Идиоморфные кристаллы и крупнозернистые разновидности»).

Традиционная сырьевая база горного хрусталя — остров Мадагаскар [25]. Торговый экспорт горного хрусталя во Францию начался в XVII в., однако еще в IX и X вв. арабы поставляли с

северной части острова горный хрусталь в Индию, Европу и, вероятно, в Китай. В большинстве случаев этот хрусталь использовался в поделочных целях. За период 1909—1921 гг. добыча прозрачного кварца составила 33 *т*. Кристаллы горного хрусталя встречаются в погребах, приуроченных к кварцитам, а также — в значительно меньшей степени — в пегматитах (в основном, дымчатый кварц). Ранее разрабатывались аллювиальные и элювиальные месторождения. Мадагаскарский горный хрусталь представлен необыкновенно крупными и чистыми кристаллами, среди которых обычны индивиды весом в сотни фунтов.

В настоящее время прозрачный кварц, пригодный в качестве оптического и пьезоэлектрического сырья, добывают главным образом в Бразилии, в штатах Минас-Жераис, Гояс и Баия [2]. Здесь горный хрусталь связан с глубоко выветрелыми жилами, трубками и карманами в кремнистых докембрийских осадочных породах, причем коренные месторождения сопровождаются остаточными и аллювиальными. Жилы почти полностью выполнены крупнокристаллическим молочно-белым или серым кварцем, но содержат запорыши с кристаллами горного хрусталя на стенках или центральные полости с гребенчатой инкрустацией из пьезокварца. На бразильских месторождениях нередко встречаются крупные кристаллы весом от нескольких сот фунтов до 1 *т*, но большая часть пьезокварцевого сырья представлена мелкими кристаллами или чистыми головками относительно крупных кристаллов. Обычно пьезокварцевое сырье составляет лишь небольшую долю процента от общей массы жильного материала. Пьезокварц формировался в процессе выполнения трещин и пустот, причем перенос кремнезема осуществлялся водными растворами при низких и умеренных температурах. С горным хрусталем ассоциируют единичные минералы, которые к тому же редко встречаются. Бразильские месторождения известны уже в течение более столетия и с тех пор являются непрерывным источником оптического кварца. В период второй мировой войны эти месторождения интенсивно эксплуатировались в целях получения пьезокварцевого сырья. С 1910 по 1945 г. из Бразилии было экспортировано около 33 млн. фунтов кондиционного кристаллосырья.

В небольших масштабах добыча промышленного хрусталя производится в Африке, Швейцарии, Австралии, Колумбии, Японии, Бирме, СССР [16] и в некоторых других странах. В США очень небольшое количество кондиционного пьезокварца вместе с красивыми образцами кристаллов было получено из многочисленных мелких месторождений гор Уошито в западной части Арканзаса [3]. Кварц присутствует здесь в гидротермальных жилах и их сериях, очевидно сформировавшихся при относительно

низких температурах и давлениях и приуроченных к песчаникам, глинистым сланцам и кремнистым породам палеозойского возраста. В подчиненных количествах с кварцем ассоциируют кальцит, адуляр, глинистые минералы, хлорит, сульфиды и брукит. Основную массу кристаллов составляют кристаллы весом 200—300 *г*, однако были найдены индивиды весом до 600 фунтов. В арканзасском горном хрустале очень часто проявляются бразильские двойники. Кристаллы кварца здесь в большинстве случаев водяно-прозрачны и имеют резко выраженный бриллиантовый блеск в отличие от тусклой дымчатой окраски бразильского кварца. Реже арканзасский кварц слегка дымчатый, желтовато-коричневый или в нем проявляются фантомы, возникшие за счет пленок хлорита. Весьма незначительные проявления пьезокварца обнаружены в Виргинии, Северной Каролине [4], Калифорнии [5] и Айдахо [6].

Жилы альпийского типа, в классическом проявлении известные в Швейцарии и обнаруженные также в СССР [28] и во многих других районах земного шара,— важный источник хороших кристаллов кварца [1]. Эти жилы, для которых характерно присутствие актинолита, хлорита, эпидота, мусковита, адуляра, сфена, гематита, магнетита, рутила, флюорита, монацита и т. д., часто представленных в пустотах хорошо образованными кристаллами, обычно приурочены к метаморфическим породам. Подобные условия их проявления позволяют считать, что генезис альпийских жил связан с деятельностью растворов, вызывающих метаморфизм магматических тел. Компоненты, входящие в состав минералов жил, в основном извлекаются в процессе изменения непосредственно вмещающих трещины пород. Опубликовано монографическое описание кристаллов кварца швейцарских месторождений [29]. В метаморфических породах присутствуют также жилы, выполненные агрегатом сплошного зернистого кварца.

Помимо вышеназванных хрусталеносных провинций, можно упомянуть лишь немногие районы, в которых обнаружены хорошие кристаллы горного хрусталя. Прекрасные друзы бесцветного кварца встречены в кварцевых жилах Ла-Гардетт близ Бурд'Уазан, Дофинé, Франция [7]; друзообразные щетки кристаллов поперечником до 5 футов и более, среди которых присутствовали грозди прекрасных бесцветных кристаллов, найдены в жилах

[1] Кристалл кварца весом 70 *т* (7,5 *м* по оси *c* и 1,6 *м* по оси *a*) описан из северо-западного Тарбагатая (Юргенсон Г. А., Зап. Всес. мин. об-ва, сер. II, 90, вып. 6, 747). В последнем, описанном в СССР гигантском кристалле кварца весом более 7 *т* присутствовали газово-жидкие включения объемом до 400 *см*^{3} (Приказчиков Л. А. и др., Зап. Всес. мин. об-ва, сер. II, 93, вып. 2, 212).— *Прим. ред.*

Арканзаса. Превосходные друзы кварца раньше находили на свинцовом руднике «Эллен-вилл», округ Алстер, Нью-Йорк. Единичные выдающиеся образцы были обнаружены и во многих других местах. Красивые сростки кристаллов, частично с кондиционным пьезосырьем, обнаружены близ Линдога, Онтарио, Канада. Бесцветные кристаллы свободного роста (с пирамидальными окончаниями с обеих сторон), обладающие бриллиантовым блеском, в изобилии встречаются в округе Херкимер, Нью-Йорк (Литл-Фолс, Солсбери, Мидлвилл, Саратога-Спрингс) [18]. Здесь они приурочены к пустотам в доломитах формации Литл-Фолс, а также встречаются в несвязном виде в поверхностных наносах. Такого же типа кварц обнаружен на острове Даймонд и одноименном мысе озера Джордж, округ Уоррен, Нью-Йорк. Величина «херкимерских алмазов» колеблется от микроскопических размеров до 1 дюйма в поперечнике, однако изредка встречаются пятнистые кристаллы свободного роста с грубой поверхностью весом до 18 фунтов. Такие кристаллы имеют коротко-призматический и почти изометричный габитус. Аналогичный кварц, приуроченный к песчаникам и аспидным сланцам, известен в районе Мармарош в северо-восточной Венгрии. Прекрасные прозрачные кристаллы встречаются в пустотах каррарского мрамора в Италии [20]. Хорошо образованный горный хрусталь, иногда в виде сложных форм, присутствует в пустотах гранитов в Бавено, Италия [27], и близ Штригау, Силезия. Друзы кварца, иногда содержащего рассеянные включения гематита, найдены на железорудных месторождениях Камберленд (Англия), Антверп (округ Джефферсон, Нью-Йорк) и Флауер (округ Сент-Лоуренс, Нью-Йорк). Крупные хорошо образованные кристаллы бесцветного кварца встречаются в занорышах пегматитов, однако в большинстве случаев кварц в пегматитах имеет дымчатую окраску. Более важные и представляющие интерес месторождения дымчатого кварца, аметиста, розового кварца и других окрашенных его разновидностей упомянуты в разд. «Идиоморфные и крупнокристаллические разновидности». В литературе имеются подробные перечни проявлений хорошо образованных кристаллов кварца [8].

Нередко встречаются огромные кристаллы кварца [2]. В некоторых районах Бразилии часто находят монокристаллы весом до 5 *т*, и даже гиганты, весящие до 25 *т*, не представляют здесь редкости. Вероятно, наиболее крупный известный кристалл был найден в Маньян-Фелипе близ Итапоре, Гояс. Его длина достигает 20 футов, поперечник призмы составляет 5 футов, а вес — свыше 44 *т*. В этом районе в одном обнажении были обнаружены семь хорошо образованных кристаллов кварца с размерами граней ромбоэдра более 1 *м*. На одном из месторождений Минас-

Жераиса из группы кристаллов кварца общим весом 120 *т* было получено около 2 *т* прозрачного кварца. В музее в Бело-Оризонте имеется бледно-дымчатый кристалл кварца из месторождения Арираньа, северная часть Теофилу-Отони, Минас-Жераис, имеющий 7 футов длины, 11 футов в диаметре и весящий более 5 *т* [9]. Близ Бет-Пак-Дала в Голодной степи, СССР, был обнаружен кристалл молочно-белого кварца длиной $11^1/_2$ футов, диаметром $5^1/_4$ фута, вес которого оценивался в 14 *т* [11]. Кристалл кварца из района реки Неройки на приполярном Урале весил около 3700 фунтов [2]. Крупные кристаллы из пегматитов Волыни достигали в длину 9 футов, имели поперечник 5 футов и весили 9—10 *т* [22]. Эти гигантские кристаллы обычно имеют молочно-белую окраску и испещрены пятнами. Обнаружены также и очень крупные кристаллы дымчатого кварца (см. разд. «Дымчатый кварц»).

Широко распространены кристаллы кварца, образующиеся в конкреционных жеодах [13]. Наиболее известный район проявления кварца этого типа — Киакакский регион в Айове, где в известняках миссисипского возраста или в рыхлых наносах во многих местах встречаются жеоды диаметром в несколько футов. Аналогичные образования распространены в Кентукки, Иллинойсе и Миссури. Внешняя часть таких жеод обычно состоит из халцедона. В жеодах из Киакака иногда присутствуют кристаллы кальцита, доломита, галенита, пирита, сфалерита, миллерита, гётита и других минералов, нарастающие на кварце; кроме того, в них присутствуют битумы, глинистое вещество или лимонит.

Ссылки на литературу

1. Clarke, U. S. Geol. Surv. Bull., 770, 33, 1924; U. S. Geol. Surv. Bull., 228, 20, 1904.
2. Johnston, Butler, Bull. Geol. Soc. Am. 57, 602, 1946; Campbell, Econ. Geol., 41, 773, 1946; Stoiber, Tolman, Butler, Am. Min., 30, 245, 1945; Kerr, Erichsen, Am. Min., 27, 487, 1942; Knouse, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 173, 173, 1947; Walls, Trans. Opt. Soc. London, 21, 157, 1920.
3. Engel, U. S. Geol. Surv. Bull. 973-E, 173, 1952; Miser, Econ. Geol., 38, 91, 1943.
4. Mertie, U. S. Geol. Surv. Bull. 1072-D, 1959.
5. Durrell, Calif. J. Mines and Geol., 40, 423, 1945.
6. Herdlick, U. S. Bur. Mines Rept. Investig. 4209, 1948.
7. Lacroix, Min. de France, 3, 95, 1901.
8. Hintze. Handbuch der Mineralogie, 1, Berlin, Lfg. 9, 1353—1440, 1905.
9. Kerr, Erichsen, 1942.
10. Campbell, 1946.
11. Komarov, Min. Abs., 11, 459, 1952.
12. Laemmlein, Min. Abs., 7, 44, 1938.

13. Bassler, Proc. U. S. Nat. Mus., 35, 133, 1908; van Tuyl, Am. J. Sci., 42, 34, 1916.
14. Brownell, Univ. Toronto Stud., Geol. Ser., 47, 7, 1942; Lacroix, 100, 1901: Tarr, Lonsdale, Am. Min., 14, 50, 1929.
15. Merrill, Am. Min., 9, 112, 1924.
16. О некоторых месторождениях см. Ферсман А. Е., Драгоценные и цветные камни СССР, 2, 1925 (Моногр. изд. Комиссии по изуч. естеств. произв. сил СССР, вып. 3); Ермаков Н. П., Докл. АН СССР, 48, № 1, стр. 46, 1945; Вертушков Г. Н., Докл. АН СССР, 51, № 1, стр. 55, 1946; Лемлейн Г. Г., Осадчев Б. Я., Докл. АН СССР, 50, стр. 441, 1945.
17. Henderson, New Zealand J. Sci., Sect. B, 25, 162, 1944.
18. Rowley, Rocks and Min., 26, 628, 1951.
19. Niggli, Koenigsberger, Parker, Die Minerallen der Schweizeralpen, Basel, 2 vols., 1940.
20. Chapman, Am. Min., 35, 693, 1950.
21. Sorby, Proc. Geol. Soc. London, 36, 62, 1880; Irving, van Hise, U. S. Geol. Surv. Bull., 8, 8, 1881; Irving, Am. J. Sci., 25, 401, 1883; Pettijohn, Sedimentary Rocks, New York, 2nd ed., 1957.
22. Осадчев Б. Я., Зап. Всес. мин. об-ва, 75, стр. 238, 1946.
23. Яржемский Я. Я., Докл. АН СССР, 66, стр. 915, 1919.
24. Hoehne, Glückauf, 85, 661, 1949; Chem. Erde, 18, 235, 1956; Лескевич Н. Е., Докл. АН СССР, 24, стр. 575, 1939.
25. Alois I, Atti soc. toskana sci. nat., 25, 3, 1909.
26. Gallitelli, Per. min. Rome, 6, 105, 1935.
27. Grigoriev, Cursillos y Conferencias (Madrid), 7, 63, 1960 (Symposium, Int. Min. Assoc., Zurich meeting, 1959).
28. Friedlaender, Beitr. Geol. Schweiz, Geotech. Ser., Lfg. 29, 1951.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НАЗВАНИЙ «ГОРНЫЙ ХРУСТАЛЬ» И «КВАРЦ»

Названия «кварц» и «хрусталь» (crystal) имеют очень древнее происхождение, и смысл их с течением времени изменялся. Первоначально хрусталем называли хорошо образованные кристаллы кварца, и это продолжалось на протяжении почти двадцати столетий. Плиний в 37-й книге своей «Естественной истории» замечал:

«Кристаллус возникает совершенно иным путем, а именно в результате замерзания жидкости в условиях сильного мороза, подобно тому как образуется лед. Это подтверждается присутствием кристаллуса лишь в тех местах, где выпадает снег и бывают жестокие морозы. Таким образом, можно определенно утверждать, что он представляет собой в действительности лед и ничего более. В связи с этим греки дали ему название «кристаллос», что означает лед... В Европе добывают замечательный кристаллус, причем исключительно на вершинах Альп... Кажется поразительным, что кристаллус образует шестиугольные формы. Убедительного объяснения этому найти не удается, в связи с тем что грани кристаллуса имеют не вполне одинаковую форму. Стороны между ребрами у него настолько гладки, что ни один гранильщик во всем мире не смог бы добиться лучшей полировки».

Еще в III в. до н. э. термин «кристаллос» применял Теофраст для обозначения горного хрусталя. Водяно-прозрачные и лишенные пятен кристаллы кварца греки называли «аконтета (acontеta) без пятен».

Представление о горном хрустале как об окаменевшем льде разделяли многие авторитеты средних веков, и оно было, по-видимому, широко распространено вплоть до XVII в., хотя Стено (1669 г.), Роберт Бойль (1672 г.) и другие ученые опровергали его. Аналогичное мнение о горном хрустале существовало в Китае, Японии и других странах. И даже у некоторых первобытных племен, как упоминалось в литературе [1], сходство белого кварца с уплотненным снегом, а прозрачного — со льдом вызывало появление подобных представлений. Так, эскимосы Аляски считали, что кварц образуется в центральных частях ледяных массивов, где лед смерзается настолько, что превращается в камень, а индейцы племени оджибуев называли белый кремень ледяным камнем. Римский поэт Клавдий (около 400 г. н. э.) в нескольких своих произведениях упоминает халцедоновый энгидрос и полагает, что в данном случае зимнего холода оказалось недостаточно для превращения всей воды в камень.

Термин «кристалл» (*анг.*, crystal, *греч.* crystallos, *лат.* crystallus) использовался применительно лишь к кварцу и в более узком смысле к его прозрачным хорошо образованным кристаллам вплоть до XVII и XVIII вв., когда он приобрел более общее значение и им стали обозначать все тела с полиэдрической внешней формой. Термин «кварц», применявшийся в течение нескольких столетий в качестве местного названия, постепенно стал более или менее общепринятым и вытеснил прежнее название «кристалл». Расширение прежнего значения термина «кристаллус» в XVII и XVIII вв., несомненно, было обусловлено усилением интереса к росту кристаллов кварца, их свойствам и внутренней структуре, чему способствовали работы Стено (1669 г.), Хуке (1663 г.), а также оптические исследования Бартолинуса (1669 г.) и Гюйгенса (1690 г.). Общепринятость нового значения этого термина подчеркивается в учебнике М. А. Кепплера «Введение в кристаллографию», опубликованном в Люцерне в 1723 г. [2].

Название «кварц», или «кварцум», первоначально применялось лишь к белым зернистым агрегатам этого минерала, особенно для обозначения жильного кварца. В работах XVI и XVII вв. этот термин встречается довольно редко и обычно используется в его первоначальном смысле наряду с термином «кристаллус». В XVIII в. термин «кварц» приобретает более широкое значение и применяется для обозначения зернистых агрегатов, идиоморфных и прозрачных кристаллов, тогда как первоначальный «кри-

сталлус» приобретает определение, означающее видовую принадлежность кристаллов,— кристаллус монтанус и бергкристалл. Некоторые исследователи в это время еще продолжали использовать название «кристаллус», но лишь в узком смысле применительно к прозрачным кристаллам. Валлериус в своей «Минералогии», опубликованной в 1747 г., выделил несколько категорий разновидностей кварца: силекс, или кизельштейн (относя сюда агат, карнеол, халцедон, кремень, опал и т. д.), петросилекс, или геллефлинта (яшмы и другие кремнеземистые породы), кварц (различные типы зернистого и окрашенного кварца, в том числе друзы кварца под названием «кварцум кристаллизатум»); аметист и бесцветные хорошо образованные кристаллы кварца были отнесены при этом в общую категорию кристаллов и поделочных камней (crystals, gems), в которую также входили рубин, сапфир, топаз, бриллиант, берилл и т. д. Раздельное использование терминов «кварцум», «кристаллус монтанус» и т. д. можно найти также в работах Вольтерсдорфа (1748 г.), Брауна (1756 г.), Кронштедта (1758 г.), Фогеля (1762 г.) и других исследователей этого периода.

В некоторых работах, например трудах Шмиделя (1753 г.), де Бомаре (1762 г.) и Лемана (1766 г.), применительно к явно кристаллическим разновидностям кварца использовался современный собирательный термин, однако объединение под одним названием «кварц» зернистых масс минерала и прозрачных хорошо образованных его кристаллов произошло практически лишь в XIX в.

В работе Шмиделя «Руды и горные породы с цветными рисунками» (Нюрнберг, 1753 г.) упоминаются «жильный кварц» (quarz adern), «непрозрачный, частично молочно-белый кварц», «кристаллический кварц» (crystallquartzen) и «кварц... с множеством мелких жеод шестигранных и заостренных кверху кристаллов» и приведены иллюстрации этих разновидностей. Термин «кварц» и соответствующее прилагательное «кварцевый» появились в «Описании минеральных руд» Лазаруса Эккера, руководстве, опубликованном в 1629 г. Эккер под названием «кварц» понимает сплошные агрегаты белого зернистого кварца, отличая их от роговика, причем отмечает, что обе разновидности присутствуют в золоторудных жилах. Название «кварцум» появляется также в работах Швенкфельта (1600 г.), Вормса (1655 г.), Уэбстера (1661 г.) и других исследователей XVII в. В «Принципах минералогии» Скополи (1772 г.) кремнеземистые породы классифицируются следующим образом: I. Силекс агатинус: непрозрачные — яшмы (jaspis), прозрачные — агаты (achates). II. Силекс кварцозус: аморфный — примитивный кварц (quartzum rude), малоценные кристаллы (crystallinus ignobilis) — кри-

сталлус. III. Силекс аренариус. Саге в своей работе «Элементы минералогии», опубликованной в 1775 г., объединяет аметист и зернистый кварц с горным хрусталем (crystallus montanus, crystallus madagascum) в общую категорию «кварцум». В современном значении термин «кварц» начинает использоваться Лапеллем (1783 г.), Гаюи (1801, 1822 гг.) и Вернером (1817 г.).

Названия «горный хрусталь» (rock crystal), так же как и просто «хрусталь», до настоящего времени продолжают широко использовать в их прежнем значении (последнее название, однако, применяют лишь к изделиям из стекла, по чистоте и ценности сходным с предметами, сделанными из природного горного хрусталя, или кристаллуса, как его называли в древности). Использование хрусталя для изготовления стеклянных предметов началось по крайней мере в XVI в. Прозрачные кристаллы кварца издавна стали служить символом чистоты и прозрачности, что привело к появлению выражения «кристально чистый». Понятия прозрачности и чистоты начинают часто употреблять как синонимы. Это привело к неудачному использованию очень чистых, но непроанализированных кристаллов кварца и исландского шпата в качестве эталонов для определения физических свойств этих минералов. Однако их химический состав и свойства могут изменяться независимо от окраски.

Происхождение и первоначальный смысл самого слова «кварц», а также ранний период истории его использования остаются неясными. В большинстве работ по минералогии и горному делу, появившихся в XVI в. или ранее, термин «кварц» отсутствует. Одно из первых известных упоминаний этого понятия имеется в немецком стихотворении XIV в., написанном в Саксонии или Богемии и рассказывающем о попытке рудокопа получить финансовую поддержку от откупщика [3]. Это название также появляется в руководстве по рудным месторождениям (Eyn Nützlich Bergbüchlein), написанном фон Кальбе (Calbus) и впервые опубликованном в Аугсбурге, вероятно, в 1505 г., а затем переиздававшемся в 1518 г. и позднее. Слово имеет саксонское происхождение и, по-видимому [4], ведет свое начало от термина горняков «квирклуфтерц» (querklufterz — *руда секущих жил*), обозначавшего мелкие обогащенные кварцем поперечные жилки, часто с повышенным содержанием металлов, секущие главное рудное тело. С течением времени термин упрощался и постепенно через «квererц» (querertz) и «кверц» (quertz) превратился в кварц (Quarz — в немецкой и quartz — в английской транскрипции). Агрикола в своем труде «Bermannus sive de re metallica» (1530 г.) также упоминает кварц (quertz) и кварцум (quartzum) [5].

«Следующий минеральный вид почти прозрачен. Наши немецкие рудокопы называют его кварцем. Иногда он бывает почти белым, в других случаях — желтоватым, а иногда — переходных оттенков к серому цвету... Четвертая разновидность имеет наибольшую твердость. По своей окраске она часто напоминает рог, чем и обусловлено ее немецкое название «рогозик». Частицы в роговике настолько тесно срослись, что при первом взгляде они неразличимы».

Совершенно ясно, что первоначально термин «кварц» имел ограниченное содержание и не включал понятия «горный хрусталь», которое Агрикола, например в «Природе окаменелостей» (De natura fossilium) (1546 г.), всегда определял как «кристаллус». В первоначальное значение слова «кварц» не входил также и роговик — тонкозернистая, просвечивающая разновидность кремнезема, часто с желтоватой или голубоватой окраской, к которой относились халцедон и, несомненно, очень тонкозернистый жильный кварц и кремнистый материал. В некоторых изданиях «Природы окаменелостей» Агрикола в приложениях сопоставляет роговик (hornstein) и кремень (feurstein) с латинским силекс (silex). В работах Агриколы часто появляются термины «кверклуфт» (querkluft), «кверклуфтерц» (querklufterz), «кверганг» (quergang) и т. д. М. Н. Матезиус из Иоахимстали, коллега Агриколы, в «Сарепте» (Лейпциг, 1570 г.), работе [6] по горному делу и металлургии, в которой имеются многочисленные исторические и теологические комментарии, указывает, что название «кварц» произошло от термина «квадерц» (quaderz) — плохая руда, преимущественно означавшего пустой нерудный материал. Псалом рудокопов, приведенный в этой работе, имеет следующие строки:

Всевышний, создавший кварц, песок и слюду!
Преврати их для нас в золотую руду!

Предполагается также [7], что название произошло от древнеславянского слова «тврду» — *твердый*, с транслитерацией начальных букв tv, tw, zyu, kw, qu в западнославянское «кварди» (kwardy), чешское «тврди» (tvrdy), польское «тварди» (twardy) и в конечном счете перешедшего от славянских рудокопов Богемии в немецкое «кварц». В соответствии с другими предположениями [3] слово «кварц» произошло от древнего верхнегерманского слова «криоц» (crioz) — *гравий*, которое в результате известной замены «с» (или «к») на «qu» превратилось в «гриоц» (grioz, griess) и в его разновидность «кварц» (quarz). Это словообразование напоминает, что в древнеримские времена силексом называли любые твердые гальки и камни, находимые в полях, а слово «кремень» (flint) употреблялось как символ жестокосердечности. Введение термина «силекс», от которого образовались названия «кремний» (silicon) и «кремнезем (silica), в ми-

нералогическую литературу приписывается Плинию, однако ранее он использовался Цицероном и, несомненно, другими авторами древности.

Наиболее раннее известное в английской литературе упоминание о кварце относится ко второму изданию «Трактата о естественных ваннах и минеральных водах» Йордена (1632 г.). В «Трактате» говорится: «Существуют также камни, которые у нас называют «флюорс», образующие естественные тела различной формы. К ним относится кристаллический шестигранный шпат (christall six squares sparr), который немцы называют шпатом (Sput) или кварцем (Quertz) и который иногда походит на алмаз, как это наблюдается у корнуэллских и бристольских камней». В издании 1631 г. это утверждение отсутствует. В этом случае автор, по-видимому, говорит о кубических кристаллах флюорита, однако упоминаемые им бристольские кристаллы представляют собой кварц. Другое раннее упоминание кварца в английской литературе имеется в работе Уэбстера «Металлография, или история металлов» (Лондон, 1661 г.), где говорится, что золото встречается в «...рудниках и карьерах частично самостоятельно, а частично в виде мелких блесток, связанных с определенным белым камнем, который на немецком языке называется кварцем...» В работе английского автора Т. Николса о драгоценных и поделочных камнях «Гранение, или история красивых камней с предупреждениями о возможных ошибках для всех тех, кто имеет дело с драгоценными камнями» (Лондон, 1952 г.) кварц не упоминается, но описываются аметист и другие его разновидности. В этой работе говорится: «Кристалл — хорошо известный прозрачный камень, похожий на почти чистую воду, замерзшую с образованием прозрачного, совершенно чистого шестигранного тела, грани которого имеют тенденцию к схождению в одной точке...» Николс описывает также «алмазы из Бристоля».

Даже в следующем столетии термин «кварц» не был распространен в Англии. В «Минералогии Корнубиенсис» Прайса (Лондон, 1778 г.) — трактате о горном деле в Корнуэлле — термин кварц включен в словарь, хотя в нем отсутствовали описания, например, пирита и других минералов как хорошо известных. В словаре дано определение кварца как твердого, непрозрачного и иногда полупросвечивающего кристаллического массивного камня. Прайс пишет «...первая разновидность представляет собой грубозернистый кварц, в большинстве случаев с загрязняющими примесями и не дающий никаких хорошо выраженных форм; вторая разновидность — хрусталь (crystal), образующий гексагональные призмы, клыковидные кристаллы и пирамиды...» Далее Прайс добавляет: «Кварц, несомненно, представляет собой разновидность хрусталя низкого качества». Прайс

также утверждает, что слово «кварц» имеет немецкое происхождение. Дутенс [8] писал в 1779 г.: «Хрусталь образуется из кварца, который является для него материнской породой...»

Линней («Система природы», 1735 г.) предполагал, что у минералов проявляются лишь немногочисленные главные кристаллические формы, которые отражают формообразующие свойства, присущие определенным солям. Он полагал, что у кварца проявляются кристаллические формы селитры, в связи с чем и дал кварцу название «интрум кварцозум» совместно с названием «кристаллум» для минерала. Дж. Д. Дэна в первых двух изданиях «Системы минералогии» (1837, 1844 гг.) использовал для кварца название Hyalus rhombohedrus. В третьем издании сводки (1850 г.) Дэна отказался от двучленной латинской номенклатуры с классами, родами и видами.

Разновидности кварца получили сотни различных, часто ненаучных названий, и их номенклатура представляет собой многие этимологические и другие проблемы. Происхождение немногих оставленных в этой работе названий разновидностей кварца рассматривается в других разделах. Остальные названия, вышедшие из употребления и имеющие неопределенное содержание либо местное значение, практически лишены какого-либо научного смысла. Сводные перечни всех этих названий были опубликованы. Две тысячи лет назад один из исследователей, испытав свое терпение в попытках отыскать смысл в очень длинном перечне бытовых названий поделочных камней, в основном разновидностей кремнезема, жаловался, что «бесчисленные названия поделочных камней все придуманы хитроумными греками» и гранильщиками, и добавлял: «Совершенно ясно, что один и тот же камень получает различные названия в зависимости от характера включений, неровностей поверхности, числа и цвета секущих его прожилочков».

Ссылки на литературу

1. Ball, Smithsonian Instit., Bureau Am. Ethnology, Bull. 128, 30, 1941; A Roman Book on Precious Stones, Los Angeles, 221, 1950.
2. Weber, Schweiz. min. pet. Mitt., 3, 113, 1923.
3. Taube, Sci. Monthly, 58, 43-1, 1944.
4. Tomkeieff, Min. Mag., 26, 172, 1942.
5. Agricola, Ausgewahlte Werke, Bermannus, Berlin, 2, 164, 1955.
6. Matheslus, Sarepta, darinn von allerley Bergwerck und Metallen, Leipzig, 169, line 9, 1043 top., 1570. Эта ссылка была заимствована из работы, упомянутой в ссылке 3. О происхождении названий «кварц» и «аметист» см. также Keferstein, Mineralogia Polyglotta, Halle, 70, 79, 1849; Yener, Maden Tetkik ve Arama, 8, 27, 1943.
7. Klemm, Der Aufschluss, 4, 125, 1953.
8. Dutens, Abh. von den Edelstein, Nürnberg, 73, 1779.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КВАРЦ

Высокотемпературный кварц (high-quartz). β-кварц., Высокотемпературный кварц. (В относительно ранний период высокотемпературную модификацию кварца иногда называли α-кварцем, а низкотемпературную — β-кварцем.) [1]

При давлении 1 *атм* высокотемпературный кварц устойчив в интервале температур 573—870°. При более высоких температурах он превращается в тридимит, однако это превращение имеет характер реконструктивного перехода, в связи с чем оно происходит чрезвычайно медленно и высокотемпературный кварц может сохраняться до точки плавления. Точка плавления, вероятно, находится около 1460° [27]. При охлаждении высокотемпературный кварц претерпевает превращение в низкотемпературный (обычный) кварц (при температуре около 573° С). При давлении 1 *атм* температура инверсии кварца значительно изменяется в зависимости от состава (см. разд. «Инверсия высокотемпературный — низкотемпературный кварц»).

Переход высокотемпературного кварца в низкотемпературный был установлен Ле Шателье в 1889 г. [2], а первые попытки определения высокотемпературного кварца в природе были предприняты Райтом и Ларсеном [3] в 1909 г.

СТРУКТУРА

Сингопия гексагональная; гексагонально-трапецоэдрический вид симметрии — 6 2 2. Пространственная группа симметрии $C6_22$ или $C6_42$ (энантиоморфный). На элементарную ячейку приходится группа Si_3O_6.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

a_0, Å	c_0, Å	Литературный источник
4,999	5,457 (при 575°С)	[5]
5,02	5,48	-[6]

[1] В СССР в последнее время принято обозначать высокотемпературную модификацию кварца β-кварцем, а низкотемпературную — α-кварцем, тогда как, например, у А. Е. Ферсмана была принята обратная система их обозначения. Во избежание путаницы при переводе оставлена принятая Фронделем система обозначений: высоко- и низкотемпературный кварц.— *Прим. ред.*

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ [32]

Температура	570°	590°	610°	665°	730°
c_0	5,4464 kX	5,4473	5,4470	5,4464	5,4459
$d_{10\bar{1}0}$	4,3181 kX	4,3196	4,3196	4,3196	4,3195

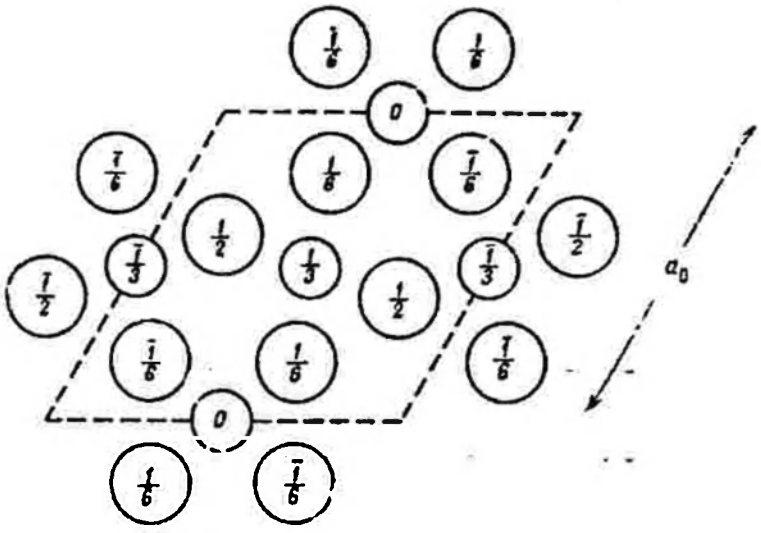
Атомы занимают следующие позиции в решетке (с пространственной группой $C6_22$):

Si: $(c)\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3};\ \frac{1}{2}, 0, 0;\ 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}$.

O: $(j)\ u, \bar{u}, \frac{5}{6};\ \bar{u}, u, \frac{5}{6};\ u, 2u, \frac{1}{2};\ \bar{u}, 2\bar{u}, \frac{1}{2};\ 2u, u, \frac{1}{6};\ 2\bar{u}, \bar{u}, \frac{1}{6}$

при $u = 0{,}197$.

Структура кристаллической решетки у высокотемпературного кварца, так же как и у всех остальных кристаллических модификаций кремнезема, определяется трехмерной связью тетраэдров



Фиг. 99. Проекция на плоскость (0001) расположения атомов в высокотемпературном кварце.

Маленькие кружки — атомы кремния, большие — атомы кислорода.

(SiO_4), имеющих общие атомы кислорода (фиг. 99). У низкотемпературного кварца структура несколько искажена по сравнению с решеткой высокотемпературного кварца. Оба вещества энантиоморфны; лево- и правосторонние кристаллы одного из

ших превращаются в соответствующие кристаллы другого. Переход высокотемпературной формы в низкотемпературную сопровождается небольшим отклонением атомов Si от их позиций, что приводит к исчезновению одной оси второго порядка и превращению оси шестого порядка в ось третьего порядка. Связи Si-O-Si при этом не разрушаются.

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ

Габитус кристаллов высокотемпературного кварца голоэдрический, однако обычные формы этого класса кристаллов — правосторонние и левосторонние гексагональные трапецоэдры — встречаются у него не часто. Принятая симметрия высокотемпературного кварца 6 2 2 основана на данных рентгеновских исследований [7] и травления [8] материала, нагретого до температуры, соответствующей области устойчивости этой модификации. При комнатной температуре отношение осей (параметров элементарной ячейки) низкотемпературного кварца приблизительно составляет 1,100; затем по мере увеличения температуры это отношение уменьшается, достигает в точке инверсии 1,094 и в процессе перехода скачкообразно изменяется с 1,094 до 1,092, а потом, в области устойчивости высокотемпературного кварца, оно остается постоянным. Таким образом, межгранные углы у высокотемпературного и низкотемпературного кварца очень близки, что следует иметь в виду при морфологической характеристике различных точек симметрии. Так, гексагональная пирамида $\{10\bar{1}1\}$ очень близка по своим межгранным углам и облику к кристаллам низкотемпературного кварца, образованным равномерно развитыми гранями положительного и отрицательного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$ и $\{01\bar{1}1\}$. В табл. 30 приведены углы кристаллов высокотемпературного кварца на основании упомянутых выше соотношений параметров элементарной ячейки.

Для высокотемпературного кварца типичны кристаллы дипирамидального габитуса, чаще всего представленные лишь $\{10\bar{1}1\}$, иногда с несколько видоизмененными гранями $\{10\bar{1}0\}$. Встречаются также комбинации $\{10\bar{1}1\}$ с $\{20\bar{2}1\}$ или заостренной пирамидой $\{50\bar{5}1\}$. Кристаллы высокотемпературного кварца почти всегда бывают округленными и имеют грубую поверхность; кроме того, они могут быть представлены трещиноватыми псевдоморфозами низкотемпературной модификации. Все это затрудняет точные кристаллографические измерения. Не все отмеченные формы можно точно определить. Высокотемпературный кварц встречается также в форме сильно корродированных кри-

сталлов и в скелетных формах роста. В срезах таких кристаллов могут обнаруживаться концентрические зоны роста [9]. Во вкрапленниках высокотемпературного кварца в риолитах часто присутствуют крупные включения стекла, в которых в свою очередь

Таблица 30

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ УГЛЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КВАРЦА

Формы	φ	ρ	M
m $10\bar{1}0$	30°00′	90°00′	60°00′
π $10\bar{1}2$	30 00	32 14	74 32
r $10\bar{1}1$	30 00	51 35	66 56
f $30\bar{3}2$	30 00	62 8	63 46
l $20\bar{2}1$	30 00	68 22	62 18
e $50\bar{5}1$	30 00	80 59	60 24
ξ $11\bar{2}2$	0 00	47 30	90 00

$a : c = 1 : 1.092$; $\rho_0 : r_0 = 1.261 : 1$. Менее обычные формы: $70\bar{7}5$; $10.0.\bar{1}0.7$; $13.0.\bar{1}3.9$; $30\bar{3}1$; $70\bar{7}2$; $40\bar{4}1$; $10.0.\bar{1}1.2$; $80\bar{8}1$; $11.0.\bar{1}1.1$; $13.0.\bar{1}3.1$; $40.0.\bar{4}0.1$

содержатся пузырьки газа [29]. В одном случае среди вкрапленников высокотемпературного кварца в порфире наблюдались примерно в равных количествах право- и левосторонние кристаллы.

В различных условиях кристаллы высокотемпературного кварца имеют разный габитус [25]. Так, для его фенокристов в кислых эффузивах типична форма $\{10\bar{1}1\}$, причем эти кристаллы часто представлены простыми бипирамидами. В пустотах кислых эффузивных пород обычно присутствует форма $\{10\bar{1}1\}$, осложненная $\{30\bar{3}2\}$ и $\{10\bar{1}0\}$, тогда как в кавернах излившихся пород основного состава кристаллы высокотемпературного кварца имеют облик острых пирамид $\{20\bar{2}1\}$, видоизмененных в формы $\{30\bar{3}1\}$, $\{40\bar{4}1\}$ и $\{50\bar{5}1\}$. Трапецоэдр $\{21\bar{3}2\}$ проявляется очень редко.

ДВОЙНИКОВАНИЕ

Двойники у высокотемпературного кварца встречаются очень часто и в некоторых условиях проявляются в большинстве кристаллов. Двойники относятся к типу контактных и характери-

зуются наклонными осями и определенными входящими углами. Почти во всех случаях сдвойникованные кристаллы представляют собой простые бипирамиды $\{10\bar{1}1\}$ и встречаются в виде фенокристов в вулканических породах. Такие двойники не искривляются, как это имеет место у японских двойников низкотемпературного кварца.

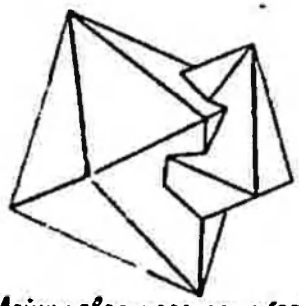
Эстерельские двойники. Двойниковая плоскость $\{10\bar{1}1\}$; угол $c\bar{c}$ 76°26′. Наиболее обычный закон двойникования высокотемпературного кварца. Часто двойники этого типа представляют собой сростки двух кристаллов равного размера с плоскостью срастания, параллельной или перпендикулярной двойниковой плоскости. Встречаются и более сложные группы, например из трех кристаллов приблизительно одинакового размера, причем один из этих кристаллов срастается с двумя другими кристаллами по двум наклоненным друг к другу верхним граням или два кристалла срастаются с третьим по двум параллельным граням последнего. Кроме того, обнаруживаются крупные кристаллы, состоящие из мелких сдвойникованных по двум или большему числу граней и т. д. Эстерельские двойники иногда комбинируются с двойниками по вереспатакскому и другим законам. Эстерельский закон представляет собой аналог рейхенштейн-гризернтальского закона низкотемпературного кварца. Двойникование по этому закону впервые было установлено в кристаллах высокотемпературного кварца из кварцевых диорит-порфиров Эстереля, близ Канна, в южной части Франции [10]. Сдвойникованные по этому закону фенокристы кварца в вулканических породах были также обнаружены в Фур-ла-Брук, Овернь, Франция; в Вереспатаке, Венгрия; на Урале, СССР; Корнуэлле, Англия; Дого, Оки, Япония [11]; Заубахе, Фогтланд, и Пёбелькнохене, Саксония, ГДР [12]; Самшвилдо, Грузия, и в Кафане, Армения, СССР. Из 1500 изученных образцов высокотемпературного кварца Корнуэлла 600 было сдвойниковано по эстерельскому закону, 300 — по вереспатакскому и 35 — по другим законам.

Сардинские двойники. Двойниковая плоскость $\{10\bar{1}2\}$; угол $c\bar{c}$ 115° 10′ (64° 50′). Плоскость двойникового срастания служит биссектрисой острого угла между осями c и ориентирована перпендикулярно к двойниковой плоскости. Двойники этого типа известны в Эстереле, Франция [14], и Заубахе и Пёбелькнохене, ГДР. Встречаются они чрезвычайно редко. Этот же закон двойникования проявляется и у низкотемпературного кварца (закон Селла).

Белоудские двойники. Двойниковая плоскость {30$\bar{3}$2}; угол *cc* 55°24′ (фиг. 100). Встречаются редко. Установлены в кварцевых порфирах Уил-Коутс и карьере фарфоровых глин Белоуда-Бикон в Корнуэлле, а также в Эстереле [13].

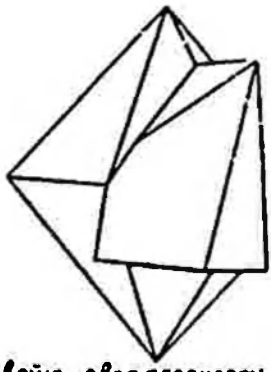
Корнуэллские двойники. Двойниковая плоскость {20$\bar{2}$1}; угол *cc* 42°58′ (фиг. 101). Встречаются редко. Установлены в Белоуда-Бикон и Уил-Коутс, Корнуэлл [13].

Вереспатакские двойники. Двойниковая плоскость {11$\bar{2}$2}; угол *cc* 84°34′. Второй весьма распространенный тип двойников высокотемпературного кварца. Плоскость срастания параллельна двойниковой плоскости. Иногда представлены двумя индивидами приблизительно равного размера. Чаще развиваются асимметрично, причем меньший кристалл нарастает на ребро более крупного, или бывают представлены тройниками, сходными с образующимися по эстерельскому закону. Проявляются и в виде еще более сложных групп. Весьма обычны комбинации вереспатакских и эстерельских двойников. Вереспатакские двойники известны в риолитах одноименного района Венгрии [15]; в Эстереле, Франция [16]; Корнуэлле, Англия [13]; на Урале, в Самшвилдо и Кафане, СССР [17]; в Заубахе, ГДР [12]. Вереспатакский закон двойникования высокотемпературного кварца аналогичен японскому закону низкотемпературного кварца.



Двойниковая плоскость (30$\bar{3}$2)

Фиг. 100.



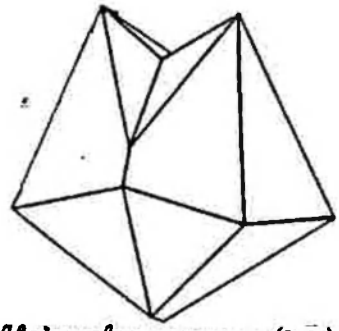
Двойниковая плоскость (20$\bar{2}$1)

Фиг. 101.

Брейтгауптские двойники. Двойниковая плоскость {11$\bar{2}$1}; угол *cc* 48°54′. Встречаются очень редко. Известны в порфирах Фур-ла-Брук, Овернь, Франция [18].

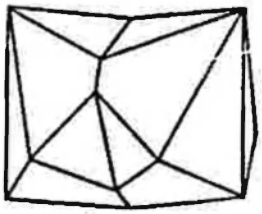
Уилкоутские двойники. Двойниковая плоскость {21$\bar{3}$1}; угол *cc* 33° 8′ (фиг. 102). Встречаются очень редко. Известны лишь в Корнуэлле [13].

Двойники по закону Пьер-Леве. Двойниковая плоскость {21$\bar{3}$3}; угол *cc* 83° 30′ (фиг. 103, 104). Встречаются крайне редко. Известны в Пьер-Леве и Фур-ла-Брук, Франция, а также в Корнуэлле.



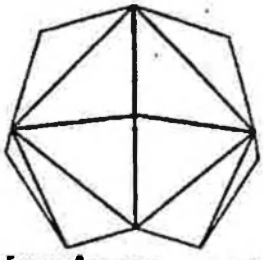
Двойниковая плоскость (21$\bar{3}$1)

Фиг. 102.



Двойниковая плоскость (21$\bar{3}$3)

Фиг. 103.



Двойниковая плоскость (21$\bar{3}$3) вертикальная

Фиг. 104.

Самшвилдовские двойники. Описаны [17] как сдвойникованные кристаллы с общими плоскостями {10$\bar{1}$1} и {$\bar{2}$113}, повернутые вправо или влево на 39° 28′ вокруг нормали к плоскости {10$\bar{1}$1}; угол *cc* 30° 40′. Известны в Самшвилдо, Грузия, СССР.

Двойники всех рассмотренных типов можно подвергнуть дальнейшему более детальному расчленению на разновидности, однако подобные наблюдения пока не производились. Двойникование высокотемпературного кварца с параллельными осями индивидов не установлено. Бразильские двойники у высокотемпературного кварца можно получить путем нагревания кристаллов низкотемпературной модификации, сдвойникованных по бразильскому или комбинированному законам. Однако дофинейские

двойники и вращательный компонент комбинированных двойников низкотемпературного кварца исчезают при нагревании до температуры, превышающей точку инверсии, в связи с чем этот прием используется для диагностики двойников. С другой стороны, двойникование по дофинейскому закону обычно проявляется при охлаждении высокотемпературного кварца до температур ниже точки инверсии (см. разд. «Двойникование»). Высказывалось предположение, что такие двойники высокотемпературного кварца в изверженных породах образуются в результате соприкосновения, взаимной ориентировки и последующего срастания кристаллов, взвешенных в магме.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Параморфозы низкотемпературного кварца по высокотемпературному имеют белую, молочно-белую или сероватую окраску и бывают непрозрачными или полупрозрачными. Обычно они трещиноваты. Наблюдения [34] над трещиноватостью в кварце при нагревании до 650—700° показали, что у высокотемпературного кварца имеется хорошая спайность по $\{10\bar{1}1\}$ (лучше выраженная, чем соответствующая спайность у низкотемпературного кварца), а также, вероятно, хуже проявленная спайность по $\{10\bar{1}0\}$. В природных параморфозах низкотемпературного кварца по высокотемпературному иногда обнаруживается отдельность по $\{10\bar{1}0\}$, по-видимому отражающая спайность исходного высокотемпературного кварца. Удельный вес низкотемпературного кварца по мере повышения температуры уменьшается, причем это происходит более заметно при приближении к точке инверсии. В точке перехода происходит скачкообразное уменьшение удельного веса, а затем при дальнейшем нагревании высокотемпературного кварца удельный вес медленно увеличивается. При температуре 600° удельный вес кварца равен примерно 2,53, а при 1100° — около 2,54. Светопреломление низкотемпературного кварца при нагревании уменьшается с равномерно возрастающей скоростью по мере приближения к точке инверсии. В точке перехода происходит скачкообразное уменьшение величины показателей преломления, а затем, при дальнейшем нагревании уже высокотемпературного кварца, светопреломление возрастает, но с уменьшающейся скоростью [19]. В натровом свете светопреломление высокотемпературного кварца при температуре 580° характеризуется величинами *Ne* 1,5405, *No* 1,5329, а при 765° — *Ne* 1,5431; *No* 1,5356 (абсолютная величина) (см. также табл. 16, стр. 165). Двупреломление высокотемпературного кварца является прямой функцией температуры (до температуры выше 800° С).

Способность к вращению плоскости поляризации у высокотемпературного кварца возрастает по мере нагревания, однако значительно медленнее, чем у низкотемпературного кварца [21]. Высокотемпературный кварц обладает пьезоэлектрическими свойствами [26].

СОСТАВ

Высокотемпературный кварц является двуокисью кремния (SiO_2). Химические анализы этой модификации кремнезема не производились. У высокотемпературного кварца, по-видимому, наблюдаются в общем такие же изменения состава, как и у низкотемпературного кварца. Представляют интерес химические анализы параморфоз низкотемпературного кварца, произведенные совместно с оптическими исследованиями с целью выявления возможного распада твердого раствора. Высокотемпературный кварц, полученный искусственно в присутствии Al и Li при температуре 890° методом гидротермального синтеза, переходил (при 556°) в низкотемпературный кварц с элементарной ячейкой относительно больших размеров, что свидетельствует о присутствии Al и Li в твердом растворе [22]. Фенокристы кварца из риолитов, вероятно первоначально кристаллизовавшиеся в виде высокотемпературного кварца, претерпевали инверсию при относительно низкой температуре, что обусловливалось заметным содержанием в них алюминия [23]. Высокотемпературный кварц синтезировали при давлении 1 *атм* и температуре выше 870° С, нагревая «кремневую кислоту» в присутствии определенных элементов, например Ca, действующих в качестве катализатора или стабилизатора этой фазы [30]; установлено также вхождение в твердый раствор небольших количеств Mn [2] и Al [31] при температуре 1200°. В тройной системе Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 высокотемпературный кварц появляется при температурах выше области его устойчивости, что, вероятно, связано с вхождением в него изоморфных примесей Al и Li по типу твердого раствора [35].

Изоструктурные с высокотемпературным кварцем твердые растворы, которые удалось сохранить до комнатной температуры в закаленном состоянии, были установлены в системах MgO-Al_2O_3-SiO_2 [36] и Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 [37]. Высокотемпературный кварц и близкие к нему твердые растворы, не претерпевавшие инверсии до комнатной температуры, были также получены в опытах с нагреванием монтмориллонита при температуре 1000°.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Как продукт кристаллизации высокотемпературный кварц встречается в природе главным образом в виде фенокристов кислых вулканических пород — риолитов, липаритов и дацитов, а

также в пустотах этих пород. В аналогичных условиях упоминаются проявления высокотемпературного кварца в пегматитах, [28], гранитах и т. д., но для этих случаев недостаточно обоснована принадлежность кварца к высокотемпературной модификации. Фенокристы кварца бипирамидального габитуса наблюдались в гранитах [24].

Определение высокотемпературного кварца в природных проявлениях в общем основывается на предположениях, что несущие породы кристаллизовались в условиях, соответствующих полю его устойчивости, а также на кристаллографических особенностях самого кварца. Эти особенности могут быть двух родов: отсутствие морфологических и других признаков, свойственных первичному низкотемпературному кварцу; проявление у изучаемого кварца дипирамидальных форм кристаллов и двойникования по законам, типичным для высокотемпературного кварца. Последний признак при отсутствии элементов трапецоэдральной симметрии недостаточно надежен (см. разд. «Инверсия высокотемпературный — низкотемпературный кварц»). Как тридимит, так и кристобалит могут метастабильно кристаллизоваться в области устойчивости высокотемпературного кварца.

Ссылки на литературу

1. Mügge, Jb. Min., Festbd., 181, 1907. См. обсуждение в работе Sosman, Properties of Silica, New York, 43, 1927.
2. Le Châtelier, C. R., 108, 1046, 1889.
3. Wright, Larsen, Am. J. Sci., 27, 421, 1909.
4. Bragg, Gibbs, Proc. Roy. Soc. London, 109A, 405, 1925; Wyckoff, Am. J. Sci., 11, 101, 1926.
5. Bragg, Gibbs, 1925.
6. Wyckoff, 1926.
7. Rinne, Gross, цитировано Mügge, Cbl. Min., 609, 1921; см. ссылку 4.
8. Nacken, Jb. Min., 1, 71, 1916; см. также более раннюю работу Friedel, Bull. soc. min., 25, 112, 1902; Mügge, 1907.
9. Laemmlein, Zs. Kr., 75, 109, 1930; Леммлейн Г. Г., Тр. Петрогр. институт. АН СССР, вып. 3, 71 1933.
10. Drugman, Min. Mag., 16, 112, 1911.
11. Tomita, J. Geol. Soc. Tokyo, 35, 419, 1928.
12. Bindrich, Cbl. Min., 203, 1925A.
13. Drugman, Min. Mag., 21, 366, 1928.
14. Drugman, Min. Mag., 19, 295, 1922.
15. Balogh, Múzeumi Füzetek, Kolozsvár, 2, № 3, 1913.
16. Drugman, Zs. Kr., 53, 271, 1913.
17. Леммлейн Г. Г., Тр. Лаб. крист. АН СССР, № 2, 123, 1940.
18. Drugman, Bull. soc. min., 53, 95, 1930; 51, 187, 1928.
19. Rinne, Kolb, Jb. Min., II, 138, 1910, приводят данные как функции длины волны от температуры в пределах от —45° до +765° для кристаллов из Галисии. См. также Sosman, 1927, который привел данные к абсолютным величинам.
20. Wright, Larsen, Am. J. Sci., 27, 421, 1909; Mallard, Le Châtelier, Bull. soc. min., 13, 123, 1890.

21. Le Châtelier, Bull. soc. min., 13, 119, 1890.
22. Frondel, Hurlbut, J. Chem. Phys., 23, 1215, 1955.
23. Tuttle, Keith, Geol. Mag., 91, 61, 1954; Tuttle, Am. Min., 34, 723, 1949; Tuttle, J. Geol., 60, 107, 1952.
24. Johannsen, Descriptive Petrography, Chicago, 2, 131, 1958.
25. Kalb, Klotsch, Zbl. Min., 66, 1941 A; Kalb, Verh. Naturalist. Ver. Rheinland, 98A, 173, 1939.
26. Osterberg, Cookson, J. Franklin Inst., 220, 361, 1935; упругие постоянные — Kammer, Pardue, Frissel, J. Appl. Phys., 19, 265, 1948.
27. Martinez C. R., 223, 612, 1946; Cusack, Proc. Roy. Irish. Ac., 4, 390, 1897.
28. Cf. Quensel, Geol. För. Förh., 64, 283, 1942.
29. Леммлейн Г. Г., Клия П. М., Докл. АН СССР, 94, 233, 1954.
30. Schulman, Claffy, Ginther, Am. Min., 34, 68, 1949; Birks, Schulman, Am. Min. 35, 1035, 1950; Balley, Am. Min., 34, 601, 1949.
31. Claffy, Ginther, Am. Min., 44, 987, 1959.
32. Jay, Proc. Roy. Soc. London, 142A, 237, 1933.
33. Леммлейн Г. Г., Докл. АН СССР, А, 709, 1930; Frondel, Am. Min., 25, 69, 1940.
34. Bloss, Am. J. Sci., 255, 214, 1957.
35. Roy, Osborne, J. Am. Chem. Soc., 71, 2086, 1949.
36. Schreyer, Schairer, Ann. Rept. Director Geophys. Lab., Yearbook Carnegie Inst., Washington, № 59, 97, 1960.
37. Roy, Zs. Kr., 111, 185, 1959.
38. Bradley, Grim, Am. Min., 36, 182, 1951.

ТРИДИМИТ

Тридимит. Тридимит по Рату (Rath. Ann. Phys., 135. 437, 1868). Асманит по Маскелейну (Maskelyne, Proc. Roy. Soc. London, 17, 371, 1868; Phil. Trans., 161, 361, 1871). Псевдотридимит по Лакруа (Lacroix, Bull. soc. min., 13, 162, 1890). Христенсенит по Барту и Квалхейму (Barth, Kvalheim, Norske Vidensk. Akad. Oslo, № 22, 1944).

Высокотемпературный тридимит (β-тридимит; β_2-тридимит; максимально высокотемпературный тридимит). Среднетемпературный тридимит (β_1-тридимит; минимально высокотемпературный тридимит). Низкотемпературный тридимит (α-тридимит). В некоторых ранних публикациях вместо низкотемпературного тридимита применяется название γ-тридимит, вместо среднетемпературного — β-тридимит и вместо высокотемпературного тридимита — α-тридимит.

В соответствии с общепринятыми представлениями [1] тридимит является одной из форм кремнезема, которая устойчива в температурном интервале 870—1470° С. При температуре, превышающей 1470°, он превращается в кристобалит, а при температуре ниже 870° — в высокотемпературный кварц. Эти превращения связаны с полной перестройкой вещества и протекают чрезвычайно медленно. Скорость реакции превращения можно увеличить при помощи минерализаторов или плавней, таких, как окислы щелочных металлов или галоидные соединения и вольфрамат натрия. Высокотемпературный тридимит может существовать в перегретом состоянии от температуры, превышающей 1470°, до точки плавления при 1670°. Он может также существовать в переохлажденном состоянии при температуре ниже 870°. При охлаждении тридимит дважды испытывает структурные превращения или инверсии, связанные с переходом высокотемпературной модификации в низкотемпературную. Примерно при температуре 163° высокотемпературный тридимит переходит в среднетемпературный, а при дальнейшем охлаждении при температуре около 117° происходит его превращение в низкотемпературный тридимит. При температуре ниже 870° тридимит может кристаллизоваться непосредственно в метастабильной форме. Оба типа низкотемпературных превращений наблюдаются в том случае, когда вещество находится в переохлажденном состоянии, и поэтому температуры инверсии довольно сильно колеблются [2] в зависимости от содержания других элементов, присутствующих в виде твердого раствора, и от масштабов структурной неупорядоченности (см. гл. «Кристобалит»). Инверсия между высоко-

и среднетемпературными модификациями может происходить вплоть до температуры 125°, а между средне- и низкотемпературными — при температуре 100°. В веществе с неупорядоченной структурой, содержащем трехслойные кристобалитовые цепочки, может происходить дополнительная инверсия при температуре около 240° (превращение в кристобалит). Некоторые разновидности тридимита, в составе которых имеется относительно большое количество инородного вещества в виде твердого раствора, испытывают только одно превращение, непосредственно между низко- и высокотемпературной модификациями [3]. В связи с появлением достоверных данных о наличии широко варьирующих по составу твердых растворов как в природном, так и искусственном тридимите может возникнуть вопрос относительно того, какое количество примесей достаточно для выделения фазы и может ли тридимит образовывать самостоятельную фазу в чистой однокомпонентной системе SiO_2.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТРИДИМИТ

СТРУКТУРА

Сингония гексагональная; дигексагонально-дипирамидальный вид симметрии $6/m2/m2/m$. Пространственная группа симметрии $C6/mmc$. На элементарную ячейку приходится группа Si_4O_8.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

a_0, Å	c_0, Å	Температура	Материал	Литературный источник
5,04	8,24	200 °C	Природный	[5]

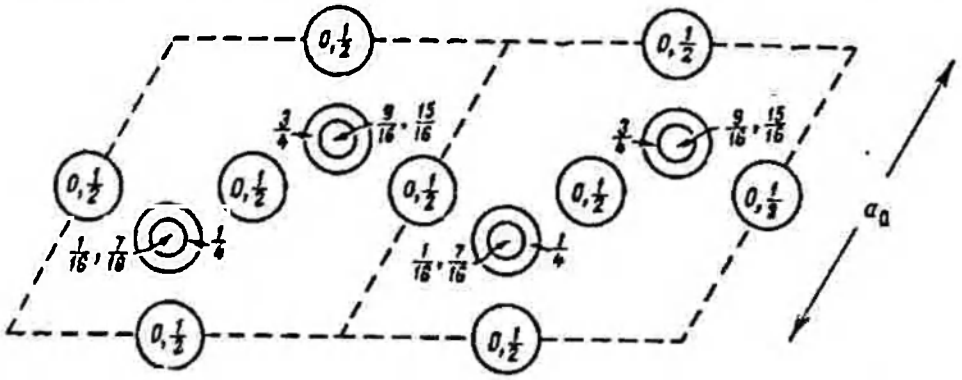
О параметрах кристаллической структуры тридимита [5] существуют пока только приблизительные данные. Для пространственной группы симметрии $C6/mmc$ характерно следующее расположение атомов:

$$\text{Si: } (f) \pm \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u;\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u+\frac{1}{2}\right) \text{ при } u = 0{,}44$$

$$\text{O: } (c) \pm \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$$

$$\text{O: } (g)\ \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};\ 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;\ \frac{1}{2}, 0, 0;\ 0, \frac{1}{2}, 0;\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

Структура высокотемпературного тридимита напоминает структуру других полиморфных модификаций SiO_2, для которых характерен трехмерный каркас, состоящий из тетраэдров (SiO_4), соединенных атомами кислорода (фиг. 105). В кристаллах высокотемпературного тридимита оси третьего порядка отдельных тетраэдров расположены параллельно [0001]. Структура данной разновидности тридимита, так же как и структура кристобалита,



Фиг. 105. Расположение атомов в высокотемпературном тридимите; проекция на (0001).

Маленькие кружки — атомы кремния, большие — атомы кислорода.

по сравнению со структурой низкотемпературного кварца относительно более открытая. Тридимит и кристобалит обладают многотипной структурной связью друг с другом по способу гексагональной и кубической упаковок. Для тридимита характерен двухслойный ряд *ABAB*.., а для кристобалита (идеальная структура) — трехслойный ряд (кубическая упаковка) *ABCABC*... Между рядами внутри структурной сетки могут наблюдаться как хаотические (см. гл. «Кристобалит» и «Опал»), так и закономерные чередования сверхструктуры. Последний из названных типов чередования структурных элементов характерен для структурных типов низкотемпературного тридимита.

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ

В настоящее время отсутствуют морфологические определения отношения кристаллографических осей высокотемпературного тридимита в температурных условиях, в которых эта форма остается стабильной. Имеющиеся данные о морфологических особенностях кристаллов были получены при комнатной температуре в результате исследования инверсионных псевдоморфоз низкотемпературного тридимита, а частично псевдоморфоз кварца по высокотемпературному тридимиту. Термическая деформа-

ция кристалла, связанная с переходом высокотемпературной модификации тридимита в низкотемпературную, настолько мала, что измеренные взаимоотношения кристаллографических осей, вероятно, очень близки к истинным значениям осевых отношений, которые характерны для тридимита при температурах, несколько превышающих температуру инверсии. Данные рентгеновского изучения тридимита позволили подтвердить ранее существовавшие представления о его принадлежности к гексагональному типу симметрии и определенные Ратом параметры его структурной ячейки. В высокотемпературном тридимите было установлено также наличие ромбической и псевдогексагональной кристаллографических осей [21], и на основании структурных определений минерал был отнесен к триклинному типу симметрии [8]. Угловые значения, характеризующие рассматриваемую разновидность тридимита, приведены в табл. 31.

Таблица 31

УГЛОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТРИДИМИТА

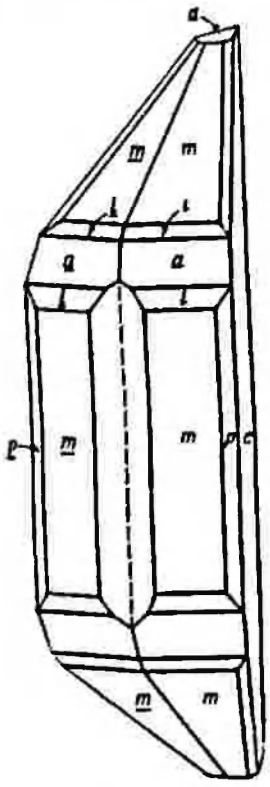
Формы [6]	φ	ρ	M	A_s
c 0001	—	0°00′	90°00′	90°00′
m $10\bar{1}0$	30°00″	90 00	60 00	90 00
a 1120	0 00	90 00	90 00	60 00
q $10\bar{1}6$	30 00	17 39	81 17	90 00
o 1013	30 00	32 28	74 26	90 00
f 1012	30 00	43 39	60 49	90 00
r 3034	30 00	55 4	65 48	90 00
p 1011	30 00	62 21	63 42	90 00

$a : c = 1 : 1{,}653$; $\rho_0 : r_0 = 1{,}9088 : 1$. Менее обычны формы: l 5490, l 3250, g $20\bar{2}3$, z $40\bar{1}3$, x 8198.

Кристаллы высокотемпературного тридимита обычно обладают тонкопластинчатым габитусом. Как правило, они сплющены по {0001}. Отдельные пластинки соединяются друг с другом вдоль боковых граней $m\{10\bar{1}0\}$. Грань $a\{11\bar{2}0\}$ обычно развита очень слабо. Характерна пирамида $o\{10\bar{1}3\}$, реже присутствуют грани $p\{10\bar{1}1\}$. В большинстве случаев пластинки тридимита очень тонкие и хрупкие, но встречаются пластинки, достигающие в поперечнике значительной величины. Размер кристаллов обычно не превышает нескольких миллиметров, однако известны случаи, когда вкрапленники тридимита в изверженных породах достигали нескольких сантиметров в поперечнике. Кристаллы тридимита также могут образовывать веерообразно расположенные

группы и сферические агрегаты; иногда они встречаются в виде розеток и образований звездчатой формы.

Широко распространено явление двойникования. Двойниковой плоскостью является {10$\bar{1}$6}, причем встречаются как двойники срастания, так и двойники прорастания (фиг. 106—108).

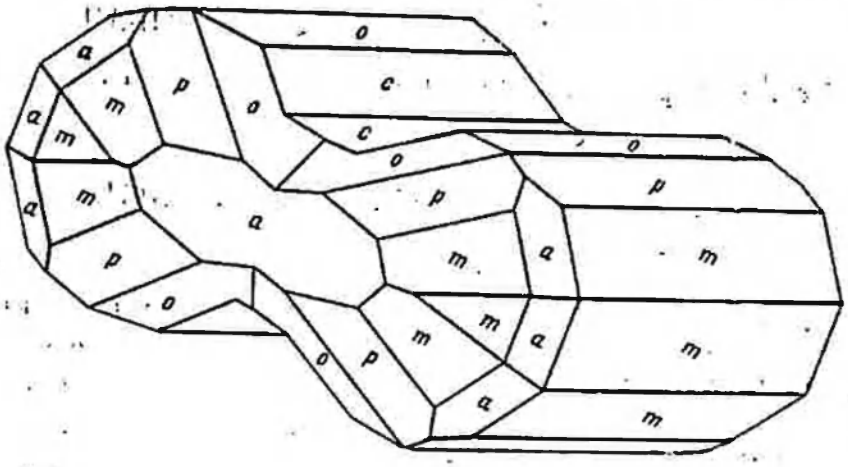


Фиг. 106. Двойник по {10$\bar{1}$6}.

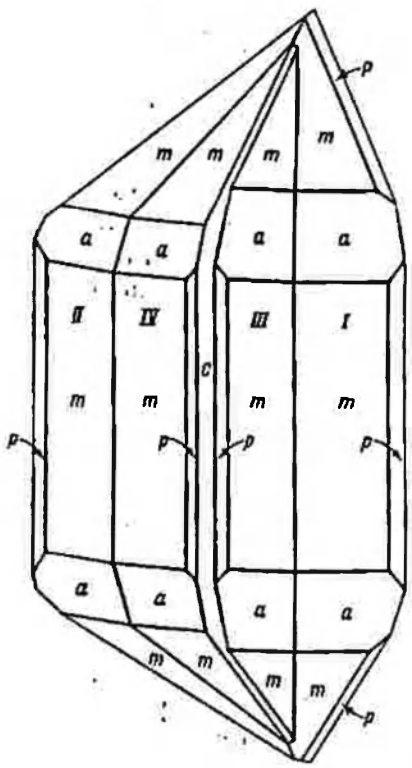
Два индивида могут образовывать двойники срастания клиновидной формы с острым углом cc, равным 35°18′ (для некоторых двойников характерен угол qc=17°39′). Аналогично этому в тройниках угол двойникования равен 70°36′ (приближаясь к углу октаэдра), встречаются также более сложные группировки. Для тридимита более характерно взаимное прорастание, когда пересекаются отдельные кристаллы или группы сдвойникованных кристаллов, и, кроме того, сноповидные образования. В некоторых случаях один относительно крупный или отчетливо выраженный индивид пересекается другими кристаллами или группами сдвойникованных кристаллов. Двойники могут иметь глубокие, узкие входящие углы, или может наблюдаться их полное срастание. Двойники по {30$\bar{3}$4} менее обычны, чаще встречаются в комбинации с двойниками по {10$\bar{1}$6}. Двойниковый угол cc равен 69°52′ (примерно близок углу октаэдра) (см. фиг. 108 и 109). Были отмечены псевдоизометричные угловые отношения высокотемпературного тридимита и низкотемпературного кварца [9].

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

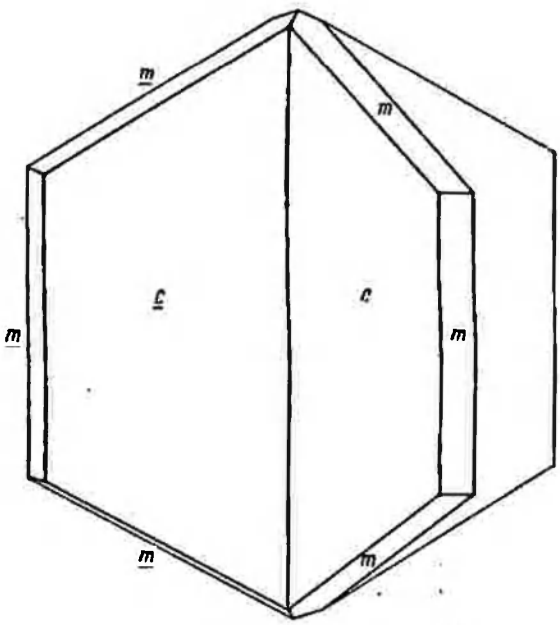
Оптически одноосный, положительный. Оптическое удлинение отрицательное. Удельный вес при 200° — 2,22 (вычислен на основании данных термического расширения и предполагаемого значения удельного веса 2,262 для низкотемпературного тридимита при 0°). Удельный вес, рассчитанный по данным параметров элементарной ячейки при температуре 200°, составляет 2,20.



Фиг. 107. Тройник по $\{10\bar{1}6\}$.



Фиг. 108. Сдвойникованный кристалл. Части кристалла I и III, II и IV сдвойникованы по $\{10\bar{1}8\}$. Части I и II сдвойникованы по $\{30\bar{3}4\}$.



Фиг. 109. Двойник по $\{30\bar{3}1\}$.

СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТРИДИМИТ

По всей вероятности, гексагональный. Одноосный.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТРИДИМИТ

СТРУКТУРА

Сингония ромбическая; вид симметрии не известен. Рентгеновские исследования методом монокристалла показали, что четыре различных кристалла являются политипами с двух-, четырех-, десяти- и двадцатислойной структурой. Высокотемпературный тридимит соответствует двухслойному политипу (2H). В различных частях монокристалла были отмечены разные политипы. Поведение кристаллов 1 и 2 (см. приведенную ниже таблицу) при нагревании не известно; кристалл 4 при 127° превратился непосредственно из низкотемпературной формы в высокотемпературную, а кристалл 3 при 121° превратился из низкотемпературной модификации в среднетемпературную и при 135° — из среднетемпературной в высокотемпературную. При температуре, соответствующей инверсии высокотемпературного тридимита, в образцах 3 и 4 наблюдалось расположение второстепенных отражений по способу, характерному для ромбической сингонии. При изменении температуры отражения сохранили постоянные значения. Искусственно был получен двадцатислойный политип с инверсиями при 64, 113 и 138°, в то время как для других синтетических политипов периодичность превращения не установлена [27].

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ, Å

	a_0	b_0	c_0	4,67 c	Z	Образец	Литературный источник
1.	9,98	17,26	8,18	2	32	Польша	[63]
2.	9,90	17,1	16,3	4	64	Природный	[5]
3.	9,91	17,18	40,78	10	160	Сан-Кристобаль, Мексика	[10]
4.	9,91	17,18	81,57	20	320	Округ Плумас, Калифорния	[10]

Данные дифрактометрии порошкообразных образцов сведены в табл. 32.

Установлено, что низкотемпературный тридимит псевдогексагональный, причем $b_0 = a_0\sqrt{3}$. Особенности кристаллической

Таблица 32

ПОРОШКОВЫЕ РЕНТГЕНОГРАММЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТРИДИМИТА

d	*I*	*d*	*I*
4,30	ос	1,874	чсл
4,08	с	1,764	»
3,81	»	1,680	»
3,25	»	1,613	»
2,96	сл	1,581	»
2,47	ум	1,534	»
2,37	чсл	1,519	»
2,29	осл	1,387	»
2,07	чсл	1,365	»
2,03	»	1,332	»
1,965	»	1,294	»

Искусственный материал [12], Co-излучение, Å.

(Эталонные рентгенограммы тридимитовых политипов в области малых углов опубликованы ранее [14].)

Сокращения: ос — очень сильная; с — сильная; ум — умеренная; сл — слабая; осл — очень слабая; чсл — чрезвычайно слабая.

структуры низкотемпературного тридимита не известны, несомненно, однако, что она очень близка структуре высокотемпературного и среднетемпературного тридимита.

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ

Насколько известно, все кристаллы природного низкотемпературного тридимита относятся к инверсионным псевдоморфозам по высокотемпературному тридимиту; поэтому данные, касающиеся морфологии собственно низкотемпературного тридимита, отсутствуют.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Спайность отсутствует или неясная; в образцах из метеоритов была отмечена отдельность или спайность по $\{10\bar{1}0\}$ и $\{0001\}$, вероятно унаследованная от высокотемпературного тридимита [11]. Излом раковистый. Хрупкий до очень хрупкого. Бесцветный до белого. Прозрачный. Блеск стеклянный, на плоскостях $\{0001\}$ иногда жемчужный. Твердость 7. Удельный вес $2.26 \pm 0{,}01$. Флюоресценция после облучения ультрафиолетовыми

Таблица 33

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТРИДИМИТА

Np	Nm	Ng	Двупреломление	2V, измеренное	Образец	Литературный источник
1,468	1,470	1,475	0,007	40°	Метеорит	[13]
1,469	1,469	1,473	0,004	—	Синтетический	[1]
1,470	—	1,474	0,004	—	»	[15]
1,471	1,472	1,474	0,003	76°15'	Метеорит	[16]
1,472	—	1,477	0,005	—	Невада	[17]
1,473	—	1,474	0,001	—	Синтетический	[18]
1,474	—	1,478	0,004	30—40°	Калифорния	[19]
1,474	1,475	1,478	0,004	43°	Метеорит	[20]
1,4773	1,4775	1,4791	0,0018	66—90°	Мексика	[21]
1,478	1,479	1,481	0,003	72°	Калифорния	[22]
1,479	~1,479	1,481	0,002	—	СССР	[61]
1,479	1,480	1,483	0,004	—	Антарктика	[23]
—	1,469	1,474	—	—	Синтетический	[60]
—	1,472—1,476	—	—	—	Япония	[24]
—	—	1,474	—	—	Синтетический	[18]
—	1,475	—	—	—	Природный	[65]
—	1,475	—	—	—	Чехословакия	[25]
—	1,477	1,479	—	—	Япония	[60]
—	1,477	—	—	—	Синтетический	[62]
—	1,478	—	—	—	Мексика	[26]
—	1,478	—	—	—	Синтетический	[64]
—	1,478	—	—	—	Новая Зеландия	[26]
—	1,478—1,480	—	—	—	Япония	[24]

лучами отсутствует. Чернеет после облучения рентгеновскими лучами.

Оптически двуосный, положительный. Имеются данные, что двойники инверсионного типа присутствуют в виде взаимно прорастающих слоев и полос или — в базальных сечениях — в виде секторов, напоминающих псевдогексагональные двойники арагонита. Угасание может быть пятнистым, полосчатым или зубчатым. Плоскость оптических осей расположена перпендикулярно гексагональному контуру кристалла первичного высокотемпературного тридимита, биссектриса *Ng* параллельна первичной оси *c*. При нагревании до точки инверсии в среднетемпературный тридимит эти сечения становятся изотропными (одноосными). Показатели преломления очень сильно варьируют, причем колебания их зависят от изменения состава; однако данные химиче-

ских анализов, которые бы позволили установить связь между оптическими свойствами минерала и составом, отсутствуют. При возрастании количества Al, Na и других примесей показатели преломления, по-видимому, возрастают. В тридимите оптические свойства изменяются значительно более интенсивно, нежели в низкотемпературном кварце или кристобалите. Известные в литературе показатели преломления приведены в табл. 33. Некоторые из этих величин не относятся к какому-либо определенному направлению в кристалле и приведены в качестве среднего показателя преломления.

СОСТАВ[1]

Идеальный состав — двуокись кремния SiO_2. В табл. 34 вместе с данными двух новых спектральных анализов тридимита приведены данные старых анализов, которые весьма сомнительны.

Принято считать, что почти все природные высокотемпературные тридимиты, а также материал, синтезированный из систем, содержащих Al, Na или другие катионы, являются твердым раствором. Однако имеются данные о синтезе химически чистого тридимита [27]. Предполагают, что механизм образования твердого раствора заключается в замещении кремния алюминием параллельно с вхождением щелочей или других катионов в интерстициальные позиции. В основу этого предположения положены производные структурные соотношения [28] между некоторыми щелочными алюмосиликатами и высокотемпературным тридимитом. Это подтверждается также некоторыми аналитическими наблюдениями. Так, вещество [23] с относительно высокими показателями преломления (см. табл. 33, образец из Антарктики) и единственной инверсией примерно при 135° характеризуется оптическим эмиссионным спектром, напоминающим спектры, обусловленные смесью, состоящей из 94,8 вес. % кварца и 5,2 вес. % нефелина, и слабыми спектральными линиями Fe и Ca. В другом примере было установлено, что двадцатислойный политип с единственной инверсией при 127° содержит Na, Ca и Al [29]. В двух спектральных анализах, приведенных в табл. 34, Mg, Ca, Na и K присутствуют в количествах, близких к необходимым для компенсации валентностей Al и Fe (замещающих Si). В образце из СССР со сходной оптикой примеси присутствуют в следующих количествах (вес. %): Na и Al<1; Ca и Mg 0,0*X*, Ba и Mn 0,00*X* и Fe>1 [61]. О пределах изменений соста-

[1] Этот и следующие разделы относятся как к высокотемпературному, так и низкотемпературному тридимиту.

Таблица 34

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТРИДИМИТА (%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	96,1	95,5	97,5	97,76	97,43	96,3	95,77	97,84		
Al_2O_3			1,4	1,98					2,4	2,7
Fe_2O_3	1,9	1,7			1,12		3,16	1,65	0,36	0,25
MgO	1,3	1,2	1,1	0,42	1,51	1,1	Сл.	Сл.	0,3	0,4
CaO				0,97	0,58		Сл.	Сл.	0,4	0,2
Na_2O									0,80	0,67
K_2O									0,37	0,75
Прочие	0,66	0,66		1,39		1,6	1,07	1,01	0,263	0,28
Сумма	99,96	99,06	100,0	101,52	100,64	100,00	100,00	100,50		
Удельный вес				2,43	2,245					

1—2. Серро-Сан-Кристобаль, Мексика [30], в MgO входит Al_2O_3; прочие — потери при прокаливании; указывается, что в проанализированном материале имеется примесь вмещающей породы и железа из ступки.

3. Венгрия [31].

4. Венгрия [32]; прочие — потери при прокаливании 0,34 и TiO_2 1,05; чистота исходного образца подвергается сомнению.

5. Брайтенбахский метеорит [33].

6. Брайтенбахский метеорит [34]; прочие FeO 7,8.

7—8. Риттергрюнский метеорит [35]; прочие — потери при прокаливании.

9. Серро-Сан-Кристобаль [36]; прочие — TiO_2 0,2%; MnO 0,003; спектральный анализ.

10. Литтелтон, Новая Зеландия [36]; прочие — TiO_2 0,2%; MnO 0,0005; спектральный анализ.

ва тридимита можно судить также по наблюдаемому изменению оптических свойств (см. табл. 33) и поведению при нагревании. Недостаточность данных требует дальнейшего изучения химического состава тридимита.

РАСТВОРИМОСТЬ

В обычных кислотах не растворим, однако в HF растворяется быстрее, чем кварц. Растворим в горячих концентрированных растворах щелочей.

СИНТЕЗ

Существует обширная литература по кристаллизации тридимита из искусственных многокомпонентных расплавов и гидротермальных систем. Кристаллы тридимита были получены путем

плавления сухого кремнезема, осажденного в среде вольфрамата натрия [37], при температуре около 950—1200° и путем нагревания при 1400° трех частей кристобалита с одной частью вольфрамата натрия [59]. Образование тридимита происходило при нагревании кремневой кислоты, кварцевого стекла или кварца в атмосфере H_2O в интервале 880—1000° и соответствующих давлениях [27]. Тридимит образуется также в процессе плавления кварца в метафосфате натрия примерно при 1400° [38]. В другом случае при девитрификации натриево-кальциевых, натриево-свинцовых и других типов стекла наблюдались кристаллы размером до 2 *см* [39]. Тридимит, полученный в многокомпонентных системах, особенно если он содержит щелочи и Al, вероятно, стехиометрически не совпадает с SiO_2.

ИЗМЕНЕНИЯ

Наибольшим распространением пользуются псевдоморфозы кварца по тридимиту [40]. В изверженных породах во многих случаях весь тридимит как в виде идиоморфных кристаллов, так и в виде фенокристов представлен такими псевдоморфозами. Эти псевдоморфозы обычно белые или молочно-белые, непрозрачные с зернистой структурой. Кварц, по-видимому, обладает способностью ориентироваться определенным образом по отношению к тридимиту. В литературе имеются данные, полученные на основании оптического и рентгеновского исследований, о параллельном расположении граней $\{10\bar{1}1\}$ и $\{01\bar{1}1\}$ кварца и грани $\{0001\}$ тридимита [41]. В другой работе [42] показана тенденция оси *c* кварца располагаться примерно под углом 60° к оси *c* первичного тридимита. В последнем типе ориентировки грани $\{0001\}$ или $\{30\bar{3}2\}$ кварца грубо параллельны граням тридимита $\{10\bar{1}1\}$ или $\{0001\}$ соответственно. В латите из Хоума, Колорадо [43], наблюдаются частично резорбированные вкрапленники тридимита до 17 *мм* в поперечнике, превращенные в простые кристаллы кварца с вышеупомянутым расположением осей под углом 60°.

Встречаются также псевдоморфозы кристобалита по тридимиту (см. гл. «Кристобалит»).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Высокотемпературная модификация тридимита характерна для вулканических пород, относительно богатых кремнекислотой, особенно для риолита, трахита и андезита, реже она встречается в породах базальтового состава. Хорошо образованные кристал-

лы тридимита встречаются в пустотах и порах совместно с кристобалитом, кварцем, санидином, авгитом, роговой обманкой, фаялитом и гематитом. Тридимит обычно в виде микроскопических образований и реже крупных вкрапленников встречается в основной массе названных пород. В изверженных породах тридимит обычно встречается чаще, нежели кристобалит; в породах более древних, чем третичные образования, оба эти минерала встречаются редко. Кристобалит (опал) или волокнистый кварц (халцедон) чаще, чем тридимит, образуется путем отложения кремнезема из растворов при относительно низких или нормальных температурах. В изверженных породах тридимит также появляется как продукт реакции или перекристаллизации ксенолитов богатых кремнеземом пород [44]; известны случаи образования тридимита из кварца в процессе контактного метаморфизма песчаников [46]. Тридимит обычен в каменных метеоритах; иногда его содержание здесь достигает нескольких процентов [13]; в таких образованиях кристобалит и кварц встречаются редко.

Впервые тридимит установлен в андезите Серро-Сан-Кристобаль близ Пачука, Мексика. Позднее было доказано, что тридимит довольно широко распространен, в некоторых случаях как породообразующий минерал. Среди классических месторождений тридимита необходимо упомянуть трахиты Зибенгебирге, Рейнланд-Пфальц, ФРГ [46]; район Сан-Пьетро-Монтагнон и другие места в районе гор Эуганей, северная Италия [47]; Пюи-Капуцин (Монте-Дор) и другие участки в Пюи-де-Дом, Центральное плато, Франция [48]. В Соединенных Штатах тридимит распространен в третичных риолитах и андезитах района Сан-Хуан в юго-западном Колорадо. В риолитах и латитах этого района он является основным минералом группы кремнезема, и в некоторых разновидностях пород его содержание достигает одной четверти или более; тридимит концентрируется в основной массе, причем он приурочен главным образом к более пористым, грубо кристаллическим участкам, которые кристаллизовались последними. Некоторые разновидности латита содержат крупные фенокристы тридимита, хорошо заметные невооруженным глазом в штуфе. Тридимит также является широко распространенным минералом в некоторых риолитовых туфах, где частично он возникал после отложения туфа. Было установлено, что общее количество тридимита в породах района Сан-Хуан достигает 350 куб. миль; химический анализ этого тридимита отсутствует. В ассоциации с кристобалитом, фаялитом и т. п. тридимит присутствует в литофизах риолитов и обсидианов Пеллоустонского парка, Вайоминг [50], а также в Исландии [51], Калифорнии [52] и других районах. Вместе с касситеритом, люссатитом и халцедоном он установлен в прожилках риолитов в округе Лендер,

Невада [53]. В районе Лассен, Калифорния, тридимит вместе с каолинитом и алунитом встречается как продукт изменения дацита кислыми горячими водами [19]. В породах Кельского плато, Средний Кавказ, СССР, содержание тридимита, выполняющего поры в даците, достигает 5% [54]. Тридимит присутствует в породах третичного изверженного комплекса островов Скай и Рам, Шотландия [55].

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

В 1861 г. в образцах, присланных из Серро-Сан-Кристобаль, Мексика, Рат обнаружил минерал, который рассматривался в качестве новой формы кремнезема и был назван тридимитом. Через несколько лет при посещении названного района Рат открыл кристобалит. Название «тридимит» произошло от греческого τριδυμος, что означает «тройной», так как тридимит очень часто встречается в виде тройников. После первого описания последовали находки тридимита в ряде других образований; было обнаружено его тождество с ранее известным синтетическим материалом [56]. В 1884 г. оптическими методами установлена инверсия между низко- и среднетемпературным тридимитом [57]; дополнительная инверсия, которая не проявляется оптически, определена Феннером в 1913 г. Многочисленные исследования [58] показали, что асманит, весьма кратко охарактеризованный при описании Брайтенбахского метеорита в качестве новой формы кремнезема, идентичен тридимиту. Типичный асманит, по-видимому, не изучался с помощью рентгеновских методов, тогда как тридимит путем рентгеновского исследования был обнаружен во многих метеоритах. Рентгеновские методы были использованы для выявления кристаллической структуры высокотемпературного тридимита [5], однако кристаллические структуры двух низкотемпературных форм остаются невыясненными. Как и в случае с кристобалитом, установление относительно открытой структуры тридимита и обнаружение структурно близких щелочных алюмосиликатов приводят к выводу, что химический состав этого минерала не постоянен.

Ссылки на литературу

1. Fenner, Am. J. Sci., 36. 331, 1913.
2. Flörke, Ber. deutsch. Keram. Ges., 32, 369, 1955.
3. Lukesh, Buerger, Am. Min., 27. 143, 1942; Barth, Kvalheim, Norsk Vidensk. Ak. Oslo, № 22. 1. 1944.
4. Flörke, 1955; Eitel, Bull. Am. Ceram. Soc., 36, 1942, 1957; Holmquist, Zs. Kr, 111, 71, 1958. См. также Hill, Roy, Trans. Brit. Ceram. Soc., 57, 496, 1958

5. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London, 113A, 351, 1927. Пространственная группа $C62c$ или $C6/mmc$; последняя определена по голоэдрической морфологии.
6. Goldschmidt, Atlas der Krystallformen. 9. 2, 1923; Billows, Mem. reale accad. naz. Lincei, Cl. Sci., ser. 5, 13, 506, 1922; Roslcky, Restschr. V. Goldschmidt. Heidelberg, 229, 1928.
7. Сводка in Goldschmidt, 1923; см. также Billows, 1922; Roslcký, 1928; Boeris, Atti. soc. Ital. sci. nat. Milan, 38, 17, 1899; Zs. Kr., 34, 204, 1901.
8. Billows, 1922.
9. Mallard, Bull. soc. min., 13, 161, 1890; Beckenkamp, Leitfaden der Krist. Berlin, 72, 1919; Zs. Kr., 36, 483, 1902.
10. Lukesh, Buerger, 1942.
11. Maskelyne, Proc. Roy. Soc., London, 17, 371, 1868; Phil. Trans., 161, 361, 1871; vom Rath, Ann. Phys., Erg. Bd. 6, 383, 1873.
12. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., 29, 25, 1946. Единицы измерения kX изменены на ангстремы.
13. Foshag, Am. J. Sci., 35, 374, 1938.
14. Illil, Roy, 1958; Flörke, 1955.
15. Иванов, Труды петрогр. институт. АН СССР, № 9, 23, 1936.
16. Heide, Cbl. Min., 69, 1923A.
17. Knopf, U. S. Geol. Surv. Bull., 640G, 133, 1916.
18. Wilson, J. Soc. Glass Technol., 2, 186, 1918.
19. Anderson, Am. Min., 20, 240, 1935.
20. Frondel, частное сообщение, 1959.
21. Mallard, 1890.
22. Durrell, Am. Min., 25, 501, 1940.
23. Barth, Kvalheim, 1944.
24. Kuno, Bull. Earthquake Res. Inst., 11, Pl. 2, 1933.
25. Roslcky, 1928.
26. Mason, Am. Min., 38, 866, 1943.
27. Illil, Roy, 1958.
28. См. Buerger, Am. Min., 39, 600, 1954.
29. Lukesh, Buerger, 1942. Ф. А. Гонье был произведен недостаточно надежный анализ очень маленького образца (К. Ф.).
30. vom Rath, Ann. Phys., 135, 437, 1868.
31. Hoffmann, Föld. Közl., 2, 71, 1872.
32. Koch, Min. Mitt., 1, 344, 1878.
33. Maskelyne, Phil. Trans., 161, 364, 1871.
34. vom Rath, 1873.
35. Winkler, Nov. Acta Leopold-Carolin. Ak., 40, 339, 1878.
36. Leininger analyst in Mason, 1953.
37. Fenner, 1913; Quensel, Cbl. Min., 657, 728, 1906; Peyronel, Zs. Kr., 104, 261, 1942.
38. Rose, Monatsh. Ak. Wiss. Berlin, 129, 1867; Schwartz, Zs. anorg. Chem., 76, 424, 1912.
39. Le Châtelier, Bull. soc. min., 39, 150, 1916.
40. Mallard, 1890; Billows, 1922; Hawkes, Geol. Mag., 205, 1916; Boeris, 1899; Moehlman, Am. Min., 20, 808, 1935; Geljer, Geol. För. Förh., 34, 70, 1913.
41. Mallard, 1890; Flörke, 1955.
42. Wager, Weedon, Vincent, Min. Mag., 30, 263, 1953; Ray, Am. Min., 32, 643, 1947.
43. Ray, 1947.
44. Lacroix, C. R., 223, 409, 1946; Welb, Min. Mag., 29, 715, 1951; Staudt, Cbl. Min., 47, 1925A; Weymouth, Am. J. Sci., 16, 237, 1928.

45. Harker, Metamorphism, London, 68, 1950; Taylor, Min. Mag., 25, 544, 1940; Osborne, J. Roy. Soc. New South Wales, 82, 309, 1950.
46. vom Rath, 1868; Ann. Phys., 135, 449, 1868; Zirkel, Jb. Min., 825, 1870; Laspeyres, Verhl. Nat. hist. Ver. Rheinl., 200, 1900.
47. Schuster, Min. Mitt., 1, 71, 1878; Lasaulx, Zs. Kr., 2, 252, 267, 1878; Boeris, 1899.
48. Lacroix, Min. de France, 3, 165, 1901; Gonnard, Bull. Soc. Min., 8, 310, 1885.
49. Larsen, Irving, Gonyer, Larsen, Am. Min., 21, 679, 1936.
50. Foshag, Proc. U. S. Nat. Mus., 68, Art. 17, 1926.
51. Wright, Bull. Geol. Soc. Am., 26, 255, 1915.
52. Wright, J. Wash. Ac. Sci., 6, 367, 1916.
53. Knopf, Econ. Geol., 11, 652, 1916.
54. Устиев Е. К., Труды петрогр. институт. АН СССР, № 6, 159, 1934.
55. Black, Min. Mag., 30, 518, 1954; Wager, Weedon, Vincent, 1953.
56. Rose, Monatsh. Ak. Wiss. Berlin, 140, 1867; 449, 1869; Ber. deutsch. Chem. Ges., 2, 388, 1869.
57. Merian, Jb. Min., 1, 193, 1884; Mallard, 1890.
58. См. резюме в справочнике Handbuch der Mineralogie, 1, Lfg. 10, 1458, 1906.
59. Fenner, J. Soc. Glass Technol., 3, 116, 1919.
60. Kondo, Yamauchi, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 38, Suppl., 651, 1935.
61. Zolutukhin, Chem. Abs., 53, 21464, 1959.
62. Longchambon, C. R., 180, 1855, 1925.
63. Gajda, Arch. Min. Warsaw, 20, 85, 1957.
64. Clews, Thompson, J. Chem. Soc. London, 121, 1442, 1922.
65. Weymouth, 1928.

КРИСТОБАЛИТ

Кристобалит. Установлен Ратом (Rath, Jb. Min., I, 193. 1887). Кристобалит иногда ошибочно называется ортографическим. Высокотемпературный (β-кристобалит), низкотемпературный (α-кристобалит) по Малляру (Mallard, Bull. soc. min., 13, 161, 1890) и Фенеру (Fenner, Am. J. Sci., 36, 354, 1913). Метакристобалит (высокотемпературная форма).

Кристобалит имеет две полиморфные модификации: высоко- и низкотемпературную. Высокотемпературный кристобалит — кубическая высокотемпературная форма кремнезема, при атмосферном давлении устойчивая от 1470° до точки плавления при 1728°, однако метастабильно существующая примерно до 268°, до точки инверсии смещения в низкотемпературный кристобалит. Низкотемпературный кристобалит — тетрагональная метастабильная форма, которая существует при более низких температурах. Превращение высокотемпературного кристобалита в тридимит при 1470° (реконструктивного типа) связано с перестройкой структуры и в отсутствие плавней протекает очень медленно. Превращение высокотемпературной формы в низкотемпературную, обычно происходящее при температуре 268°, в зависимости от упорядоченности структуры и химического состава образца протекает в широком интервале температур [1]. Высокотемпературный кристобалит с упорядоченной структурой (3С) и идеальным составом SiO_2 испытывает превращение примерно при 268°. С увеличением структурной беспорядочности и, вероятно, с увеличением количества материала, присутствующего в твердом растворе, температура инверсии может понижаться до 130° и ниже. Было установлено, что во многих случаях она соответствует интервалу 175—250°. Температура инверсии зависит от степени переохлаждения. Для высокоупорядоченного материала наблюдается большая способность к переохлаждению, количественно оно может достигать 30° и более, в связи с этим при охлаждении истинная точка превращения из высокотемпературной в низкотемпературную форму может быть значительно ниже 268° (однако при нагревании она точно соответствует 268°). В сильно неупорядоченном материале может проявляться дополнительная инверсия и дилатометрические кривые при этом несколько выполаживаются.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КРИСТОБАЛИТ

СТРУКТУРА

Кубическая сингония; тетраэдрический вид симметрии 23 (?) [4]. Пространственная группа $P\,2_1\,3$(?). На элементарную ячейку приходится группа Si_8O_{16}. Линейное термическое расширение [5]: $8{,}53 \cdot 10^{-6}$ А/°С. Индицированные межплоскостные расстояния, полученные методом порошка, приведены в табл. 35.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Температура, °С	a_0, А	Литературный источник	Температура, °С	a_0, А	Литературный источник
20	7,09	[75]	600	7,1363	[75]
250	7,1285	[75]	800	7,1462	[75]
290	7,109	[6]	1000	7,1492	[75]
300	7,1306	[75]	1100	7,1341	[75]
400	7,1362	[6]	1200	7,1483	[75]
500	7,140	[16]	1300	7,1473	[75]

Кристаллическая структура высокотемпературного кристобалита впервые была расшифрована Уайкоффом [6]. Эта структура, основанная на пространственной группе $Fd3m$, имела линейное расположение связей Si-O-Si с 8 атомами кремния, соответствующими 0, 0, 0; $^1/_4$, $^1/_4$, $^1/_4$ и т. п., и 16 атомами кислорода, соответствующими $^1/_8$, $^1/_8$, $^1/_8$; $^1/_8$, $^3/_8$, $^3/_8$; $^3/_8$, $^1/_8$, $^3/_8$; $^3/_8$, $^3/_8$, $^1/_8$ и т. п. Позднее был предложен [7] несколько измененный вариант этой структуры с нелинейными связями Si-O-Si (фиг. 110), который основан на пространственной группе $P2_13$. Кратчайшие расстояния Si-O варьируют от 1,58 до 1,69 Å и в среднем равны 1,63 Å. В этой структуре атомы расположены следующим образом: 8Si и 4O образуют три ряда (4*f*): u, u, u; $u \pm {}^1/_2$, $^1/_2 - u$, $\bar{u}$; $^1/_2 - u$, $\bar{u}$, $u + {}^1/_2$; $\bar{u}$, $u + {}^1/_2$, $^1/_2 - u$ при u(Si,I) = 0,255 и u (Si, II) = −0,008, u(O) = 0,125. Оставшиеся 12 атомов кислорода находятся в обычном положении (*b*) при $x = y = 0{,}660$, $z = 0{,}062$.

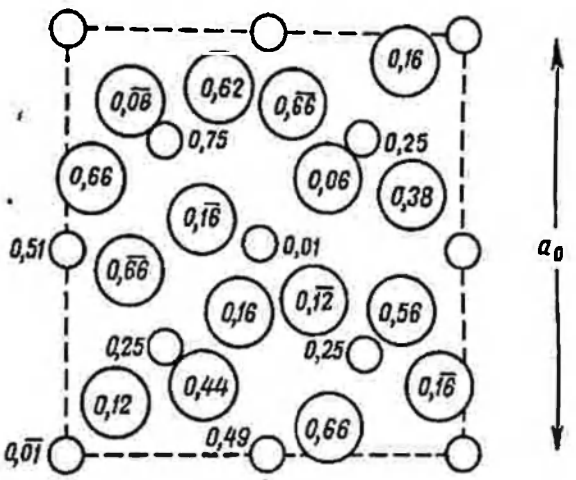
Основу кристаллической структуры высокотемпературного кристобалита составляет относительно открытый каркас тетраэдров SiO_4 с общими атомами кислорода. Кристаллические

Таблица 25

ДАННЫЕ ПОРОШКОВЫХ РЕНТГЕНОГРАММ ДЛЯ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ ВЫСОКО- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КРИСТОБАЛИТА

Высокотемпературный кристобалит. Cu-излучение (λ 1,5405 Å). Синтетический материал [16], снят при 500°, a_0=7,16 Å			Низкотемпературный кристобалит. Mo-излучение (λ 0,7093 Å). Синтетический материал [17], снят при 17°, a_0=4,973, c_0=6,95 Å		
d	*I*	*hkl*	*d*	*I*	*hkl*
4,15	100	111	4,04	100	101
			3,138	12	111
2,02	5	211	2,845	14	102
			2,480	18	200
2,53	80	220	2,468	6	112
			2,342	<1	201
2,17	10	311	2,121	4	211
			2,024	3	202
2,07	30	222	1,932	4	113
			1,874	4	212
1,99	5	320	1,756	1	220
			1,736	1	004
1,793	5	400	1,692	3	203
			1,642	1	104
1,688	5	411	1,612	5	301
			1,604	2	213
1,639	60	331	1,574	1	310,222
			1,535	2	311
1,469	50	422	1,495	3	302
			1,432	2	312
1,379	20	511	1,423	1	204
			1,401	1	223
1,265	30	440	1,368	1	214
			1,353	1	321
1,209	30	531	1,345	1	303
			1,336	1	105
1,130	20	620	1,301	2	313
			1,282	2	322
1,089	5	533	1,235	<1	224
			1,224	<1	401
1,029	5	444	1,207	1	410
			1,1842	2	323
1,000	10	711	1,1762	1	215
			1,1659	1	314
0,956	10	642	1,1556	<1	331
			1,1112	1	420
0,929	10	731	1,0989	3	421

структуры кристобалита и тридимита соотносятся как плотнейшие гексагональная и кубическая упаковки атомов кислорода. Указанная аналогия распространяется и на кварц. Идеальная структура кристобалита относится к трехслойному типу 3С, причем наслаивание ряда *ABCABC*... происходит вдоль направлений



Фиг. 110. Расположение атомов в высокотемпературном кристобалите; проекция на (001).

Маленькие кружки — атомы кремния, большие — атомы кислорода.

[111]. Эта структура образуется в чистом материале, кристаллизующемся при относительно высоких температурах. При низких температурах внутри слоистой серии беспорядочно (или закономерно) увеличивается количество двухслойных мотивов *ABAB*..., характерных для тридимита (см. гл. «Опал»). В соответствии с термическими свойствами материала одномерное уменьшение упорядоченности [8] сопровождается изменением температуры точки инверсии высокотемпературного кристобалита в низкотемпературный; оно также оказывает влияние на дифракцию рентгеновских лучей, но не вызывает сильного изменения удельного веса и показателей преломления.

Кристобалит и сдвойникованный тридимит могут образовывать ориентированные сростки, причем направление [110] (111) в кристобалите параллельно направлению [11$\bar{2}$0] (0001) в тридимите [9].

СВОЙСТВА

Рассчитанный удельный вес кристобалита при температуре 500° (a_0 7,13 Å) составляет 2,20. Спайность, по-видимому, отсутствует[1]. Изотропный.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КРИСТОБАЛИТ

СТРУКТУРА

Сингония тетрагональная; вид симметрии тетрагонально-трапецоэдрический 4 2 2 (?) [10]. Пространственная группа $P4_12_1$(?). На элементарную ячейку приходится Si_4O_8. Индицированные межплоскостные расстояния, полученные методом рентгеновской порошкограммы, приведены в табл. 35.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

a_0, Å	c_0, Å	Температура, °С	Литературный источник
4,97	6,93	Комнатная	[10]
4,9715	6,9193	22	[11]
4,9733	6,9262	30	[12]
4,973	6,93	27	[13]
4,970	6,910	Комнатная	[14]

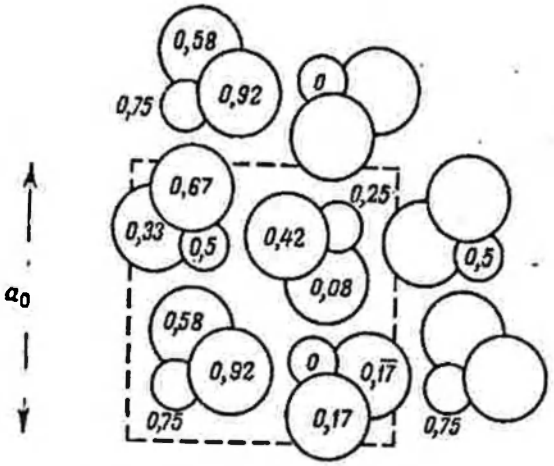
Кристаллическая структура низкотемпературного кристобалита представляет несколько искаженную структуру высокотемпературного кристобалита (фиг. 111). Тетрагональная ячейка низкотемпературного кристобалита псевдокубическая, причем c_0 (6,9 Å) и диагональ призмы $\sqrt{2a_0}$ (7,0 Å) соответствуют параметру a_0 (7,1 Å) элементарной ячейки высокотемпературного кристобалита. Ниже приведена схема расположения атомов, основанная на $P4_12_1$:

Si: (*a*) $u\,u\,0$; $\bar{u}, \bar{u}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-u, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{4}$; $u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \frac{3}{4}$;

O: (*b*) $x\,y\,z$; $\bar{x}, \bar{y}, z+\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{4}$;

[1] По данным Н. Н. Синельникова (Зап. Всес. мин. об-ва, 87, вып. 6, 657, 1958) кристобалит обладает спайностью по ромбододекаэдру, которая возникает при переходе кварца в кристобалит в результате нагревания.— *Прим. ред.*

$y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, z+\frac{3}{4}; yx\,\bar{z}; \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{4}-z; x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}-z$ при $u=0{,}30$, $x=0{,}245$, $y=0{,}10$, $z=0{,}175$.



Фиг. 111. Расположение атомов в низкотемпературном кристобалите; проекция на (001).

Маленькие кружки — атомы кремния, большие — атомы кислорода.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бесцветный или молочно-белый. Видимая спайность отсутствует. Хрупкий. Твердость 6,5. Удельный вес 2,32 (рассчитан, исходя из a_0 4,973, c_0 6,95 А) или 2,33+0,01 (измерен по отношению к H_2O при комнатной температуре). Измеренный удельный вес обычно имеет относительно низкие значения (меньше 2,2), особенно если материал получен при обжиге кремния или халцедона ввиду небольшого размера их частиц и значительной пористости. При облучении ультрафиолетовым светом не флюоресцирует.

Оптически одноосный, отрицательный (—). Показатели преломления природного и синтетического материала, измеренные в дневном свете при комнатной температуре, довольно близки значениям *No* 1,484, *Ne* 1,487 (табл. 36). В некоторых случаях не ясно, характеризуют ли приведенные в таблице цифры величину *No* или они отражают среднее значение показателя преломления. Определения показателя преломления проводились иммерсионным методом с точностью ±0,002 — ±0,003, если не проводилось более чувствительных измерений. В связи с этим среди вышепри-

Таблица 36

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КРИСТОБАЛИТА

No	*Ne*	Средний показатель преломления (?)	Образец	Литературный источник
1,4841	1,4862	—	Эллора, Индия	[21]
1,484	1,486	—	Искусственный	[13]
1,484	1,487	—	»	[22]
1,484	1,487	—	Динасовый кирпич	[23]
1,484	1,487	—	Металлургический шлак	[24]
1,484	1,487	—	Искусственный	[38]
—	—	1,487	»	[25,26]
—	—	1,485	Йеллоустонский национальный парк	[27]
—	—	1,485	Айдахо	[28]
—	—	1,485	Искусственный	[28,29,30 31,32,76]
—	—	1,485	Новая Зеландия	[33]
—	—	1,4858	Висконсин	[34]
—	—	1,485	Гавайи	[35]
—	—	1,485	Вашингтон	[36]
—	—	1,484	Чехия	[39]
—	—	1,484	Искусственный	[37,40]
—	—	1,483	Калифорния	[41]
—	—	1,483	Искусственный	[40]
—	—	1,482	Природный	[37]

веденных показателей не наблюдается значительных колебаний. Испытавшие инверсию кристаллы обычно настолько сложно сдвойникованы или настолько тонкозернисты, что удается замерить только средние значения светопреломления. Низкие значения средних показателей преломления часто получаются при испытании пористого тонкозернистого материала [18]. Двупреломление обычно низкое, в среднем оно составляет 0,002—0,003. В некоторых случаях двупреломление почти отсутствует, что, вероятно, вызвано взаимным наложением тесно сдвойникованных агрегатов. При нагревании становится изотропным (переходит в высокотемпературный кристобалит). В тех немногочисленных случаях, когда наблюдается значительное отклонение показателя преломления от данных табл. 36, материал, по-видимому, имеет и более высокое двупреломление (*No* 1,4824, *Ne* 1,4876, Кавказ [19]; *No* 1,482, *Ne* 1,489, Япония [49]).

Превращение высокотемпературного кристобалита в низкотемпературный может сопровождаться образованием двойников.

В одиночных кристаллах высокотемпературного кристобалита после инверсии иногда наблюдается структура различно двупреломляющих секторов, пластинок или клеток, напоминающих шотландскую ткань, обычно в виде трех взаимно перпендикулярных и тесно прорастающих рядов [20]. Наличие перевернутого октаэдра обусловливает погасание пластинок в разрезах (100) параллельно первичным осям *a*, а в разрезах (111) — параллельно следу осей *a*.

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ[1]

Кристобалит может встречаться как в виде массивных субмикрокристаллических агрегатов, слагающих опаловые корки и выполняющих пустоты, или микроволокнистых скоплений (см. в этом разд. «Люссатит»), так и в виде отдельных кристаллов. Кристаллический материал, образовавшийся при относительно высоких температурах как высокотемпературный кристобалит, во всех случаях переходит в низкотемпературный кристобалит или в низкотемпературный кварц. Размер природных кристаллов обычно небольшой, до 1 *мм*. Габитус в большинстве случаев октаэдрический, редко кубический [42]. Характерны также формы {110} и {331} [43]. Октаэдрические кристаллы обычно имеют более или менее четко выраженный скелетный облик с хорошо развитыми углами и ребрами, но с вогнутой поверхностью граней, или представлены постепенными переходами в дендритовые или ветвящиеся скелетные образования. Последние часто вытянуты вдоль осей [100] и имеют октаэдрические окончания. Кристобалит может наблюдаться также в виде сферолитовых сростаний размером до нескольких дюймов с радиально-волокнистой структурой. Встречаются кристаллы высокотемпературного кристобалита, сдвойникованные по (111), как в виде простых двойников, уплощенных параллельно поверхности срастания, так и в виде неоднократно повторяющихся группировок. Для высокотемпературного кристобалита, образовавшегося в искусственных системах, например при девитрификации стекла и т. п., характерно образование скелетных октаэдрических кристаллов или сферолитов, напоротникоподобных или дендритовых сростков, а также покрытых зубцами игл или пластинок.

СОСТАВ

Идеальный состав — двуокись кремния SiO_2. В искусственных условиях был получен кристобалит, состав которого весьма близок стехиометрическому. Однако считают, что в подавляющем

[1] Этот и следующие разделы относятся как к высокотемпературному, так и к низкотемпературному кристобалиту.

большинстве или даже во всех случаях природные и искусственные образования, кристаллизовавшиеся из систем, содержащих, кроме Si, такие катионы, как Al и щелочи, представляют твердый раствор. Химический анализ кристаллического кристобалита отсутствует, если не считать первого приблизительного анализа в 1887 г. Однако, рассматривая особенности состава кристобалита с позиций теоретической кристаллохимии и сравнивая его с составом хорошо известных силикатов и других оксисолей, которые структурно напоминают кристобалит, можно предположить, что в кристобалите имеют место колебания состава, связанные с замещением Si на Al и компенсацией валентностей за счет вхождения в интерстициальные позиции щелочей или других катионов. Это предположение до некоторой степени подтверждается имеющимися химическими анализами опала, которые не вошли в данную работу. Однако следует отметить, что эти анализы недостаточно достоверны, так как они включают неопределенное и иногда очень большое количество материала, присутствующего в виде механической примеси либо в адсорбированном или капиллярном состоянии. Значительное влияние на состав может оказывать вхождение H_2O или H_3O в интерстициальные позиции между кремнекислородными тетраэдрами; особенно это характерно для опала и других веществ, образовавшихся при низких температурах. Вода может входить в кристаллическую решетку также путем замещения кислорода группой (OH), как это уже показано на примере кварца и опалов.

Первый и единственный анализ природного кристобалита (из 81 *мг* вещества) показал присутствие SiO_2 (91,0%) вместе с небольшим количеством Fe_2O_3 и Al_2O_3 (6,2%) (общая сумма 97,2%) и отсутствие Ca, а потери при прокаливании составляли менее 1% [9]. Этот анализ приведен здесь как подтверждение наличия в кристобалите твердого раствора. Однако необходимо учесть следующее замечание аналитика: «Небольшое количество окислов железа и глинозема, несомненно, связано с породой (обогащенной блестками железного блеска), которая трудно отделима от октаэдров кристобалита». Большая часть анализов природного тридимита также обычно интерпретируется без критического подхода.

Определение показателей преломления в природном и искусственном кристобалите свидетельствует о значительных колебаниях их величин (см. табл. 36). С другой стороны, и для тридимита характерно значительное изменение оптических свойств. Вызывает удивление факт, что исследованию химического состава и связи между параметрами элементарной ячейки, показателями преломления и другими свойствами этих важных природных соединений уделено так мало внимания.

РАСТВОРИМОСТЬ

Крупнозернистый (низкотемпературный) кристобалит не растворяется в кислотах, исключая HF, но разъедается расплавленными щелочами. Водные субмикрокристаллические опаловые типы кристобалита (опал) легко растворяются в щелочных растворах. Данные о растворимости кристобалита в воде приведены в гл. «Кварц».

СИНТЕЗ

Кристаллы кристобалита в виде дендритов или скелетных образований возникают при девитрификации кварцевого стекла. При температуре ниже 1200° скорость кристаллизации чрезвычайно низкая, но с увеличением температуры она возрастает, и при 1600° полная девитрификация может быть достигнута за один или два часа. В присутствии водяного пара скорость реакции увеличивается. На характер продуктов девитрификации влияют катионы, присутствующие в кварцевом стекле [45]; появлению тридимита способствуют Li, Na и K, а кристобалита — Mg, Ca, Ba и Pb. При низких температурах, менее 400°, в присутствии щелочного водного раствора или водяного пара кварцевое стекло перекристаллизовывается в кварц. Кристобалит образуется также при обжиге кварца; тонкозернистые волокнистые разновидности халцедона и кремень испытывают более быстрое превращение, нежели крупнозернистый кварц, однако значительной величины скорость превращения достигает при температуре, несколько превышающей 1200°. Кристаллы кристобалита [44] получены путем плавления безводного геля кремнезема или путем нагревания в $NaPO_3$ «осажденного кремнезема» при температуре 700—800°.

РАЗНОВИДНОСТИ

Различают две основные разновидности низкотемпературного кристобалита: люссатит, волокнистая структура которого заметна невооруженным глазом или при небольшом увеличении, и опал, имеющий плотный, часто стекловатый облик. Это разделение условно, так как между двумя названными типами существуют постепенные переходы. Опал рассматривается в специальной главе (стр. 365).

Люссатит. Люссатит по Малляру (Mallard. Bull. Soc. min., 13, 63, 1890; C. R., 110, 245, 1890). Люссатин по Лавесу (Laves, Naturwiss., 27, 706, 1939). Псевдолюссатин по Брайчу (Braitsch, Heidelberg. Beitr. Min. Pet., 5, 331, 1957). Меннлит (частично). Опал (частично).

В ассоциации с опалом и халцедоном волокнистые разновидности кристобалита широко распространены на месторождениях, образовавшихся в приповерхностных геологических условиях и при низкотемпературных гидротермальных процессах. Раньше волокнистый кристобалит объединялся в одну группу с халцедоном, который он очень напоминает, и с тридимитом; однако в результате рентгеновских исследований [46] он был идентифицирован как низкотемпературный кристобалит. Удельный вес 2,0—2,1 близок удельному весу опала и ниже, чем у халцедона. Цвет белый, серый, синевато-серый, желтоватый, коричневатый и т. д. Встречаются прозрачные и непрозрачные разновидности. Образует корочки, гроздьевидные агрегаты, мелкие сталактиты, сферолиты; переслаивается с халцедоном в агатах и т. д.; найден в опале и опализированном дереве. Волокна обычно вытянуты [47] вдоль [1$\bar{1}$0], [10$\bar{1}$], [01$\bar{1}$] и характеризуются положительным оптическим удлинением; встречаются также призматические и волокнистые образования, вытянутые по [111] (?) с отрицательным удлинением или с нечеткой полосчатостью по (111). Двупреломление ниже, чем у халцедона. Люссатит из Вейтендорфа, Австрия, имеет *No* около 1,440 [52]. Кристобалит, структура которого варьирует от грубоволокнистой до призматической, образует сферолиты в риолите, обсидиане и других изверженных породах. Описание этого кристобалита в данном разделе не приводится. Волокнистый кристобалит наблюдается также в металлургическом шлаке [49].

Волокнистая структура некоторых двупреломляющих опалов, неразличимая оптическими методами, устанавливается лишь при рентгеновских исследованиях. В результате фазового изменения волокнистый кристобалит (люссатит) может в природе переходить в волокнистый кварц (халцедон) [50]; при этом иногда сохраняется взаимная ориентировка волокон, например волокна кристобалита, вытянутые по [110], превращаются в волокна халцедона, вытянутые по [1120] или по [111] и в некоторых случаях по [0001]. Предполагается, что ориентировка волокон в люссатите и опале определяется натяжениями, возникающими в процессе кристаллизации первичного геля [51]. Химический состав люссатита, по-видимому, сходен с составом опала, но отличается меньшим содержанием воды. Химический анализ [48] люссатита (?) из Боджановича, Чехословакия, дал следующие результаты (%): SiO_2 92,60; $(Fe, Al)_2O_3$ 3,36; CaO 0,47; MgO 1,13; потери при прокаливании 2,72; сумма 100,28. В люссатите из другого района [61] содержание SiO_2 составляет 90,64; потери при прокаливании 2,62.

Впервые люссатит был описан в жилах битума из Люссата и близких районов в Пюи-де-Дом, Франция, а позднее — на Фарер-

ских островах, в Корнуэлле и в Трештьянсе, Венгрия. Он также встречен в серпентинитах западной Моравии [53], в районе Вейтендорфа, Штирия, Австрия [54], в Чехии и т. д.

В данной работе термины «люссатит» и «халцедон» применяются для обозначения соответственно волокнистых разновидностей кристобалита и кварца. Ряд дополнительных терминов, в которых, по всей вероятности, нет насущной необходимости и которые используются в зависимости от оптических и кристаллографических особенностей удлинения волокна, приведены в нижеследующей таблице.

Халцедон[1] (волокнистый кварц)		Люссатит (волокнистый кристобалит)	
	удлинение		удлинение
(Обычный халцедон)	$[11\bar{2}0]-$	(Люссатит, обычный)	[110]+
Кварцин	[0001]±	Люссатин	[111]?—
Псевдокварцин	[0001]+	Псевдолюссатин	[111]?—
Лютецин	$[\bar{2}113]?+$	Менилит и пр.	(?)?
Псевдохалцедон	[?]		
Бикит и пр.	[?]?		

[1] Особое название было предложено для халцедона, вытянутого вдоль [1010] (—)

Для волокнистых разновидностей кварца и некоторых типов опала были предложены дополнительные термины, основанные на других принципах, не учитывающих характерных особенностей волокон.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

В природе кристобалит встречается в двух главных типах месторождений: 1. Он встречается в виде массивных агрегатов субмикрокристаллических зерен опала или опаловидного кремнезема, который образуется при относительно низких температурах и содержит большое количество неконституционной воды. Такой опал образует корки, прожилки, выполняет пустоты, слагает конкреции, а также встречается в виде биохимических отложений и кремнистых туфов различных типов. Во многих случаях он, вероятно, образовался непосредственно в виде более или менее неупорядоченного низкотемпературного кристобалита (опал-кристобалита). Свойства и геологические особенности залегания кристобалита этого типа описаны в специальной главе (см. гл. «Опал»). 2. Кристобалит установлен также в виде крупнокри-

сталлических образований, часто хорошо ограненных кристаллов, или в виде толстоволокнистых сферолитов, которые образовались при относительно высоких температурах и, как правило, в изверженных породах. Этот материал первоначально кристаллизовался в виде высокотемпературного кристобалита. Ниже рассматриваются отдельные районы его локализации.

Идиоморфные кристаллы кристобалита широко распространены в пустотах изверженных пород, в частности в андезитах, трахитах и литофизах риолитов, обычно в ассоциации с тридимитом, кварцем, санидином, авгитом, фаялитом и магнетитом. Микрокристаллы или сферолитовые сростки кристобалита часто встречаются в основной массе риолитов и других кислых лав. В виде сферолитов, достигающих 1 дюйма и более в диаметре, он также весьма обилен в обсидиане. В этом случае кристобалит часто ассоциирует с санидином и тридимитом [27]. Впервые кристобалит был найден в андезите Серро-Сан-Кристобаль близ Пачука, Мексика, где он образует октаэдры и шпинелевые двойники размером до 4 *мм*. Довольно широко распространен кристобалит в третичных лавах западной части США, например в районе Сан-Хуан, Колорадо [55], в Пеллоустонском парке, Вайоминг [56], в базальтах бассейна реки Колумбия и в пустотах базальтов ряда других мест, а также в андезитах озера Крейтер в Орегоне [57]. Многочисленные проявления кристобалита известны в третичных и четвертичных базальтах, дацитах и андезитах Кавказа и Закавказья, СССР [56]. Он встречается в виде хорошо ограненных кристаллов в пустотах андезита в Незденисе, Чехия [39]; в виде включений в базальтах и других породах, например в Майене и Нидермендиге, ФРГ [59]; как сдвойникованные кристаллы в риолите Шарошпатака, Венгрия [60]. В трихиандезитах Пюи-де-Клиерзо, Франция, его содержание достигает 10% от всей массы породы [61]. Хорошо образованные кристаллы кристобалита присутствуют в газовых пустотах, а идиоморфные зерна — в основной массе дайки авгитового андезита в районе рудника «Косака», Япония [62]. Он также распространен в четвертичных лавах различных типов на Камчатке [64]. Тусклые белые сферолиты с внутренними трещинками или пустотками размером до 1 дюйма образуют включения в блестящем черном обсидиане в Гласс-Маунтин и Литл-Лейк, округ Инио, Калифорния. Близ Токатока, Новая Зеландия [67], в известняке на контакте с дайкой андезита присутствует зона мощностью до 4—6 дюймов, состоящая из округлых зерен гидрогроссуляра около 0,01 *мм* в диаметре, погруженных в массу кристобалита, содержание которого в породе достигает 60%.

В изверженных породах кристобалит и тридимит могут быть полностью превращены в низкотемпературный кварц [65]. В райо-

не Эллора, Хайдарабад, Индия, кристобалит образует хорошо ограненные октаэдры и шпинелевые двойники, наросшие на волокна морденита, которые заполняют пустоты в базальте; некоторые кристаллы превратились в беспорядочно ориентированные агрегаты зерен кварца [66]. В этом случае температура образования кристобалита, по-видимому, была относительно низкой, примерно 300° или ниже, и поэтому во всех проявлениях кристобалита в вулканических породах этот минерал должен был образовываться при температуре и давлениях, которые соответствуют метастабильным условиям. Опаловидные разновидности кристобалита вместе с халцедоном, частично возникшие за счет ранее образовавшегося высокотемпературного кристобалита, также наблюдаются в пустотах в риолитах и других вулканических породах, однако чаще эти разновидности следует рассматривать как продукт гидротермальной деятельности постконсолидационной стадии формирования породы. Микрокристаллический и сферолитовый кристобалит в основной массе дацитов и других вулканических пород в некоторых случаях рассматривается как продукт изменения стекловатого мезостазиса под действием горячих вод.

В Закавказье, СССР, было установлено присутствие кристобалита в качестве продукта перекристаллизации глинистого песчаника на контакте с базальтом [68]. Описаны псевдоморфозы кристобалита по тридимиту [69]. Октаэдры или двойники кристобалита неправильной формы по своему габитусу могут напоминать тридимит; подобные образования, которые можно рассматривать как параморфозы кристобалита по тридимиту, были описаны в базальте недалеко от Эшвеге, ФРГ [72]. Вместе с касситеритом кристобалит образует прожилки в риолитах Гуанахуато, Мексика [70], а сферолиты люссатита были обнаружены в ассоциации с деревянистым оловом и тридимитом в округе Ландер, Невада [71]. Зерна кварца, налипшие на поверхности или включенные в песчаные фульгуриты, частично или полностью могут быть превращены в кристобалит.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Кристобалит был обнаружен Ратом в 1884 г. во время полевого исследования в Серро-Сан-Кристобаль, Мексика, проявления тридимита, образцы которого были присланы ему отсюда несколькими годами раньше. В течение нескольких лет не было точных данных для разделения кристобалита и тридимита при идентификации. Инверсия низкотемпературного кристобалита в высокотемпературный была установлена в 1890 г. Малляром при

микроскопическом исследовании процесса нагревания образцов в масляной жидкости. В 1913 г. Феннер установил широкие колебания температуры точки инверсии в зависимости от предшествующих переходу условий формирования образца. Определения Уайкоффом, Бартом и Нивенкампом в 1925—1935 гг. кристаллических структур высоко- и низкотемпературного кристобалита, с одной стороны, и более ранние определения структур тридимита и кварца — с другой, позволили установить область метастабильного существования высокотемпературных форм и связь структуры и состава между ними и различными силикатами. Было найдено, что эти соотношения зависят главным образом от заселения катионами интерстициальных позиций в установленных для высокотемпературных форм относительно открытых структурах. Эти катионы обеспечивают компенсацию валентностей при замещении Si^{4+} на Al^{3+} в каркасе тетраэдров [73]. Рентгеновские исследования, проведенные в 1932 г. и в последующие годы, показали, что опал, который долгое время рассматривался как аморфное вещество, представляет агрегат субмикрокристаллических беспорядочно ориентированных кристаллитов низкотемпературного кристобалита.

Меланофлогит (melanophlogite) по Лазо (Lasaulx, Jb. Min., 175, 250, 627, 1876; 513, 1879). **Лейкофлогит** (leukophlogite) по Бомбиччи (Bombicci, Acc. sci. Ist. Bologna, 22, 1891). **Сульфуризин** (?) (sulfuricin) по Гюйарду (Guyard, Bull. soc. chim., 22, 61, 1874) и по Брезина (Brezina, Min. Mitt., 243, 1876).

Меланофлогит представляет собой, по-видимому, псевдоморфозы опаловидного кремнезема, халцедона и кварца по кубическим кристаллам точно не установленного минерала, вероятно высокотемпературного кристобалита и флюорита [74]. Встречается редко, образует рубашки на кристаллах серы, целестина и кальцита в Ракальмуто, Кальтаниссетта и других районах серных месторождений Сицилии. Кубические кристаллы размером обычно до 11 *мм* снаружи покрыты корочкой опаловидного и халцедоноподобного материала или мельчайшими кристаллами кварца. Внутренняя часть таких кубов может быть изотропной (опаловидной) или волокнистой и распадаться на шесть одноосных слабо двупреломляющих секторов, основаниями которых служат грани куба. Цвет обычно варьирует от желтоватого до коричневатого, блеск ярко выраженный, стеклянный, встречаются также бесцветные и белые разновидности. При прокаливании опаловидный материал приобретает черную или синевато-черную окраску (отсюда название минерала μέλας — *черный* и φλέγεσθαι — *обожженный*). Анализы свидетельствуют о присутствии 5—7% SO_3, может также присутствовать органическое ве-

щество. Сходные образования с N 1,46, содержащие около 12% SO_3 и также приобретающие при нагревании черную окраску, встречены в виде продуктов сольфатарного изменения базальта в Килауэа [63].

Ссылки на литературу

1. Flörke, Ber. deutsch. Keram. Ges., 32, 369, 1955; Eitel, Bull. Am. Ceram. Soc., 36, 142, 1957.
2. Hill, Roy, J. Am. Ceram. Soc., 41, 532, 1958; Krisement, Trömel, Zs. Naturforsch., 14A, 912, 1959.
3. Nieuwenkamp, Zs. Kr., 96, 454, 1937; Barth, Am. J. Sci., 23, 350, 1932; 24, 102, 1932; Wyckoff, Zs. Kr., 62, 189, 1925; Barth, Posnjak, Zs. Kr., 81, 376, 1932; Buerger, Zs, Kr., 90, 186, 1935.
4. Класс кристаллов по данным рентгеновского исследования Барта (Barth, 1932); Уайкофф (Wyckoff, 1925) дает голоэдрическую пространственную группу *Fd3m*. Морфологические критерии отнесения к тому или иному классу не выделены.
5. Lukesh, Am. Min., 27, 226, 1942.
6. Wyckoff, 1925.
7. Barth, 1932.
8. Flörke, 1955; Eitel, 1957; Laves, Naturwiss., 27, 705, 1939.
9. vom Rath, Jb. Min., I, 198, 1887.
10. Класс кристаллов установлен по данным рентгеновского исследования, рассмотренного в работе Nieuwenkamp, Zs. Kr., 92, 82, 1935.
11. Jay, Min. Mag., 27, 54, 1941.
12. Tokuda, Nippon Kagaku Zasshi, 79, 1063, 1958.
13. Swanson, Tatge, Nat. Bur. Std, Circ. 539, 1, 39. 1953.
14. Rotter, Sborn. Stát. geol. úst. Ceskoslov. rep., 16, 401, 1949.
15. Nieuwenkamp, 1935.
16. Barth, Posnjak, 1932.
17. Swanson, Tatge, 1953, с обзором более ранних работ; см. также Valkenburg, Buie, Am. Min., 30, 526, 1945; Gruner, Econ. Geol. 35, 867, 1940; Hurlbut, Am. Min., 21, 727, 1936; Inuzuka, J. Geol. Soc. Japan, 47, 367, 1940; Michel-Lévy, C. R., 226, 1455, 1948.
18. См. Weymouth, Williamson, Min. Mag., 29, 573, 1951.
19. Устиев Е. К., Труды петрогр. институт. АН СССР, № 6, 159, 1934.
20. Mallard, Bull. soc. min., 13, 161, 1890; Fenner, Am. J. Sci., 36, 354, 1913; Bauer, Jb. Min., I, 199, 1887; Holmquist, Geol. För. Förh., 33, 245, 1911; Rosický, Festschr. V. Goldschmidt, Heidelberg, 229, 1928; van Valkenburg, Buie, 1945.
21. van Valkenburg, Buie, 1945.
22. Fenner, 1913.
23. Иванов, Труды петрогр. институт. АН СССР, № 9, 23, 1936
24. Лапин В. В., Труды петрогр. институт. АН СССР, № 13, 247, 1938.
25. Weil, C. R., 181, 423, 1925.
26. Longchambon, C. R., 180, 1855, 1925.
27. Rogers, Am. Min., 6, 4, 60. 1921.
28. Weymouth, Am. J. Sci., 16, 237, 1928.
29. Ramdohr, Cbl. Min., 33. 1920.
30. Bowen, Anderson, Am. J. Sci., 37, 487. 1914.
31. Riecke, Endell, Min. Mitt., 31, 501, 1912.
32. Weymouth, Williamson, 1951.
33. Hutton, Trans. Roy. Soc. New Zealand, 74, 125, 1944.

34. Hawley, Beavan, Am. Min., 19, 493, 1934.
35. Dunham, Am. Min., 18, 369, 1933.
36. Shannon, Proc. U. S. Nat. Mus., 62, Art. 12, 1923.
37. Kondo, Yamauchi, J. Soc., Chem. Ind. Japan, 38, Suppl., 651, 1935.
38. Anderson, Am. J. Sci., 39, 418, 1915
39. Rosický, 1928.
40. Washburn, Navias, J. Am. Ceram. Soc., 5, 584, 1922.
41. Rogers, Am. J. Sci., 45, 222, 1918; J. Geol., 30, 211, 1922.
42. Murdoch, Am. Min., 27, 500, 1942.
43. Rosický, 1928; форма {331} не может относиться к тетрагональной сингонии.
44. Peyronel, Zs. Kr., 95, 274, 1936.
45. Rieck, Stevels, J. Soc. Glass Technol., 35, 284, 1951.
46. Braitsch, Heidelberg. Beitr. Min. Pet., 5, 331, 1957; Laves, 1939; Novák, Spisy vyd. příro. fak. Masarykovy Univ., № 153, 1932; Bull. soc. min., 70, 288, 1948; Flörke, Jb. Min., Monatsh., 217, 1955.
47. См. рентгеновские данные в работах Braitsch, 1957; Laves, 1939.
48. Kovař, Abstr. in Zs. Kr., 37, 500, 1903.
49. Pehrman, Bull. Geol. Inst. Upsala, 32, 475, 1948.
50. Braitsch, 1957.
51. Laves, 1939.
52. Neuwirth, Min. Mitt., 3, 32, 1952.
53. Slavík, Cbl. Min., 690, 1901; Novák, 1932.
54. Neuwirth, 1952; Braitsch, 1957.
55. Larsen, Irving, Gonyer, Larsen, Am. Min., 21, 679, 1936.
56. Howard, Am. Min., 24, 485, 1939.
57 Dutton, Am. Min., 22, 804, 1937.
58. Белянкин Д. С., Петров В. П., Изв. АН СССР, сер. геол., 303, 1936.
59. Lacroix, Bull. soc. min., 14, 185, 1891; Gaubert, Bull. soc. min., 27, 242, 1901.
60. Lengyel, Föld. Közl., 67, 309, 1937.
61. Bentor, C. R., 213, 211, 289, 1941.
62. Ohashi, J. Geol. Soc. Tokyo, 43, 453, 1936.
63. Payne, Mau, J. Geol., 54, 345, 1946.
64. Влодавец В. И., О кристобалите в горных породах Камчатки. В кн., посвящ. акад. Д. С. Белянкину, Изд-во АН СССР, М., стр. 359—366, 1946.
65. См. Moehlman, Am. Min., 20, 808, 1935.
66. van Valkenburg, Buie, 1945.
67. Mason, Am. Min., 42, 379, 1957.
68. Beljankin, Petrov, Am. Min., 23, 153, 1938.
69. Rogers, Am. J. Sci., 45, 222, 1918; Белянкин Д. С., Докл. АН СССР 21, 249, 1938; Влодавец В. И., 1946; Bentor, 1941.
70. Switzer, Foshag, Am. Min., 40, 64, 1955.
71. Knopf, U. S. Geol. Surv. Bull. 640G, 133, 1916; Econ. Geol., 11, 652, 1916.
72. Ramdohr, 1920.
73. Buerger, Am. Min., 39, 600, 1954; Zs. Kr., 90, 186, 1935.
74. Сводка более ранней литературы в руководстве Hintze, Handbuch der Mineralogie, 1. Berlin, Lfg. 10, 1538, 1906; см. также Gliszczynski, Stolcovici. Zs. Kr., 99, 238, 1938; Flörke, Zs. Kr., 112, 126, 1959.
75. Büssem, Bluth, Grochtmann, Ber. deutsch keram. Ges., 16, 381, 1935.
76. Cole, J. Am. Ceram. Soc., 18, 149, 1935.
77. Patzak, Jb. Min., Monatsh., 101, 1956.

ОПАЛ

Опал, по своим внешним качествам с древнейших времен считавшийся самостоятельным веществом среди драгоценных камней и минералов, в большинстве минералогических работ XVIII в. рассматривается уже как разновидность *силекса* (silex) или *кремнекислоты* (kiesel). Опал обычно относили к группе полупрозрачных мелкозернистых разновидностей кремнезема, которые впоследствии стали называться агатами в отличие от непрозрачных разновидностей, именуемых яшмами. В настоящее время известно, что агаты сложены халцедоном или халцедоновым кремнеземом. В современных работах опал рассматривается как отдельный минеральный вид. Его считают в большинстве случаев аморфным гелем кремнекислоты. Однако в последние годы рентгеноструктурное изучение опала показало, что он представляет собой не аморфное вещество, а субмикрокристаллический агрегат кристаллитов кристобалита, содержащих большое количество адсорбционной воды. В настоящей работе опал рассматривается в качестве вещества, являющегося разновидностью кристобалита, аналогично тому как халцедон рассматривается в качестве разновидности кварца. Однако опал описывается и здесь как отдельный минеральный вид.

Опал. Упала (Upala), санскрит. Опалус (Opalus), педерос (Paederos) по Плинию (Pliny, Nat. Hist., 37, 21, 23, 77 г. н. э.). Quartz resinite по Гаюи (Haüy, Traité de min., 2, 1801). Гиалит (Hyalit, Hialit, Müller's Glass) по Вернеру (Hoffmann, Min., 2a, 134, 1812; Karsten, Min. Tab., 22, 1800). Глазопал (Glasopal) по Гаусманну (Hausmann, Handb. Min., 424, 1813). Менилит (Menilite) по де Соссюру (Delamétherie. Theor. de la terre, 2, 169, 1797; Delarbre, Quinquet, J. phys., 31, 219. 1787). Леберопал (Leberopal) по Карстену (Karsten, Min. Tab., 24. 1800). Яшмовый опал (Jasp-Opal) по Карстену (Karsten, Min. Tab., 26, 1808). Железистый опал (Eisen-Opal) по Гаусманну (Hausmann, Handb. Min., 428, 1813). Полуопал (Semiopal, Halb-opal) по Вернеру (Emmerling, Min., 1, 248, 1793; Hoffmann. Min., 2a. 134, 1812). Древесный опал (Wood-Opal, Holz-Opal — *нем.*). Кахолонг (Cacholong) — монгольское название (от кащилон (?) — прекрасный камень). Жемчужный опал (Mother-of-pearl-opal, Perlmutter-Opal) по Карстену (Karsten, Min, Tab., 1808).

Енцшит (Jenzschite) по Дэна (Dana, Syst. Min.. 201, 1868: 194, 1892). Пассит (Passyite) по Марчанду (Marchand. Ann. chim. phys., 1, 393, 1874). Гроссувреит (Grossouvreite) по Менье (Meunier, Bull. soc. géol. France, 2, 250, 1902). Гранулин (Granuline pt. (?)) по Скаччи (Scacchi, Rend. acc. Napoli, 21, 176, 1882). Форхерит (Forcherite) по Айхгорну (Aichhorn, Wien. Ztg. Abendbl., July 11, 1860; Maly, J. prakt Chem., 86, 501, 1862). Неслит (Neslite) по Леймери (Leymérie, Stat. min. de l'Aube, 116, 1846).

Кремнеземистый туф (Sinters) и трепел (Tripoli); диатомит (Diatomite). Кремнеземистый туф, опаловая накипь (Fiorite, Siliceous Sinter, Kieselsinter)

по Санти (Santi, Crell's Ann., 2, 589, 1796; Thomson, J. phys., 39, 407, 1791; 1, 108, 1796; Pfaff, Crell's Ann., 2, 589, 1796); кремнеземистая накипь (Kieselsinter) по Карстену (Karsten, Min. Tab., 24, 1808). Кремнеземистый туф (Kieseltuff) по Клапроту (Klaproth, Beitr., 2, 109, 1796); гейзерит (Geyslrite) по Деламетери (Delamétherie, Leçons Min., 1812; Damour, Bull. soc. géol. France, 157, 1848). Гейзерит (Geyserite, Michaelite) по Уэбстеру (Webster, Am. J. Sci., 3, 391, 1821). Пеалит (Pealite) по Иидлич (Endlich, U. S. Geol. Surv., 6th Ann. Rpt., 1873, 153; Am. J. Sci., 6, 66, 1873). Виандит (Vlandite) по Гольдсмиту (Goldsmith, U. S. Geol. Surv., 12th Ann. Rpt., Pt. 2, 407, 1883). Трепел [Tripoli; Bergmehl (частично), Kieselmehl, Kieselguhr (*нем.*)]. Трепельный сланец, полировальный сланец [Tripoli slate, Polishing slate (*англ.*); Tripelschiefer, Saugkiesel, и т. п. (*нем.*)]. Ранданит (Randanite) по Сальвета (Salvétat, Ann. chim. phys., 24, 348, 1848; Lacroix, Bull. soc. min., 39, 85, 1916); кейссатит (Ceyssatite) по Гоннарду (Gonnard, Min. Puy-de-Dôme, 1876, 14); Лассолатит (Lassolatite) по Гоннарду (Gonnard, 1876). Вирцонит (Vierzonite) по Гроссувру (Grossouvre, Bull. soc. géol. France, 1, 431, 1901). Floatstone, Schwimmstein (*нем.*); Silex nectique по Гаюи (Haüy, Traité de min. 2, 1801).

МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Опал встречается в виде корковых образований с гроздьевидной, глобулярной, почковидной или волнистой поверхностью; в виде сталактитоподобных или коралловидных масс; в виде конкреций клубневидной или неправильной формы. Обычно опал приурочен к полостям выполнения и прожилкам. Он образует также кремнеземистые туфы и гейзериты пористого или массивного сложения; структуры таких образований весьма разнообразны — волокнистая, листовая, скорлуповатая, губчатая (некоторые скопления опала внешне сходны с цветной капустой), чешуйчато-массивная и массивная. Кроме того, опал выступает в качестве породообразующего минерала, слагая мощные толщи диатомитов, рыхлых или прочно сцементированных и плотных.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ

Самые ранние рентгеноструктурные исследования опала по методу порошка показали, что он относится к аморфным веществам, как это и считалось прежде, на основании его физических и химических свойств [1]. Однако более поздние работы с применением усовершенствованных методов показали, что опал представляет собой вообще кристаллический агрегат, сложенный субмикроскопическими кристаллитами вещества, называемого в настоящей работе опаловым кристобалитом, с более или менее разупорядоченной внутренней структурой [2]. Для этих агрегатов характерно присутствие адсорбционной воды, часто в больших изменчивых количествах, что обусловлено главным образом чрезвычайно малым размером частиц или большой удельной поверхностью опала, а также условиями образования его в природе.

В более ранних работах кристаллическое вещество опала обычно относилось к высокотемпературному кристобалиту, однако недавние рентгеноструктурные и термические исследования позволили охарактеризовать его как разупорядоченную разновидность низкотемпературного кристобалита [3]. Наличие одномерной разупорядоченности в этом веществе может быть в общих чертах описано как смещение слоев тетраэдров (SiO_2) толщиной примерно 4,1 А, которое можно выделить в структурах трех полиморфных модификаций SiO_2. В кварце эти слои протягиваются параллельно $(10\bar{1}1)$, в кристобалите — параллельно (111), а в тридимите — параллельно (0001). Идеализированная структура тридимита состоит из двух геометрически различных типов чередующихся слоев *A* и *B* с последовательностью наложения *ABAB*... В идеализированной структуре кристобалита, возникающего при высокотемпературных условиях, последовательность наложения соответствует *ABCABC*... При образовании в условиях низких температур и в присутствии щелочей и других катионов, как отмечено выше, может иметь место переслаивание двухслойных и трехслойных пакетов. Это переслаивание может быть упорядоченным, что приводит к возникновению сверхструктур (политипов), или чаще неупорядоченным. В кристаллическом веществе опала преобладают трехслойные пакеты (опаловый кристобалит). При увеличении степени разупорядочения рентгенограмма становится все более диффузной, и при этом появляются более интенсивные дифракционные линии, характерные для низкотемпературного тридимита. Температура инверсии высокотемпературной модификации в низкотемпературную в таких веществах также уменьшается, и на дилатометрических кривых сильно разупорядоченного материала видно менее резкое изменение объемов при этой инверсии [4].

Разупорядочение обусловлено вхождением в структуру таких катионов, как Al, Ca, Mg и щелочи, а также, по-видимому, H_2O и (OH) в виде твердых растворов. Поэтому опаловый кристобалит представляет собой не чистый SiO_2, а «начиненную производную» его.

Помимо дифракционных линий опалового кристобалита, на дифрактограммах опалов, и особенно опаловых пород, можно видеть четкие линии кварца, представленного главным образом халцедоновой разновидностью, а также полевого шпата, глинистых минералов и других примесей. Некоторые опалы, особенно биохимического происхождения, дают слабые и сильно диффузные рентгенограммы. Для них характерен низкий, очень широкий пик при угле 2θ около 21°. Стабилизация кристобалита может контролироваться, помимо температуры образования, наличием соответствующих катионов.

Субмикрокристаллический опаловый кристобалит также образуется из искусственных гелей кремнекислоты [5] при их старении в условиях обычных температур и более быстро при гидротермальной обработке. При более высоких температурах в воде или перегретом паре гель может превратиться в кварц (в соответствующих областях температуры и давления), причем в качестве метастабильной переходной фазы сначала появляется кристобалит. Это превращение во многом зависит от наличия щелочей и других катионов во влажном геле. При прокаливании на воздухе гели кремнекислоты или сухой порошковатый $SiO_2 \cdot nH_2O$ теряют воду при сравнительно низких температурах, а в интервале 800—1400° быстро раскристаллизовываются в кристобалит, тридимит или высокотемпературный кварц [6], причем появление того или другого из этих минералов зависит от количества и вида щелочей, а также других присутствующих катионов.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Самые чистые опалы — это белые и бесцветные прозрачные камни; обычно же встречаются молочно-белые или голубовато-белые опалы. В зависимости от присутствия окрашивающих примесей они приобретают различный цвет, как правило, бледных оттенков: от желтого до желтовато-бурого и бурого, красновато-бурого, зеленого и голубого, а также от серого до черного. Иногда опалы окрашены в красный цвет тонкорассеянной киноварью [7] или в оранжево-желтый цвет аурипигментом. Обычна также бурая или красновато-бурая окраска, обусловленная окислами железа. В некоторых опалах (благородные опалы) наблюдается богатая внутренняя игра цветов в отраженном свете — опалесценция. Цвет черты у опала белый. Окраска опала объясняется тремя причинами: пигментацией тонкорассеянным чужеродным материалом, интерференцией световых лучей, при которой наблюдается игра цветов драгоценного опала, и рассеиванием света, которое приводит к возникновению бледно-голубоватого оттенка в отраженном свете и буроватого оттенка в проходящем свете. Мутный молочно-белый цвет опалы приобретают именно вследствие рассеивания света. В каждом данном образце опала окраска может быть обусловлена двумя и даже всеми тремя перечисленными причинами, однако интенсивная пигментация рассеянным непрозрачным чужеродным материалом может настолько понизить прохождение света, что становится невозможным наблюдение явлений рассеивания или интерференции света. В прозрачных и почти прозрачных типах благородного опала игра цветов обусловлена главным образом интерференцией света, хотя в них иногда появляется слабая окраска из-за примеси чужерод-

ного красящего вещества. Для гиалиновой разновидности опала не характерны ни красящие примеси других веществ, ни явления интерференции и рассеивания света. По светопроницаемости опалы варьируют от непрозрачных до прозрачных, но в основном встречаются полупросвечивающие и полупрозрачные камни.

Излом раковистый или плоскораковистый до ровноизвилистого и изредка губчатого, а в некоторых опалах — от занозистого до неровного. Опал довольно хрупкий, иногда заметно хрупкий минерал. Он может самопроизвольно трескаться при внезапном изменении температуры и даже при небольшой дегидратации. Удельный вес опалов колеблется главным образом в зависимости от содержания воды, пористости и трещиноватости обычно от 1,99 до 2,25, но может понижаться до 1,8 в натечных и пористых опалах. Удельный вес увеличивается при поглощении воды, особенно это заметно для гидрофана (hydrophane) и других очень пористых дегидратированных опалов (см. разд. «Дегидратация»). Твердость 5,5—6,5. Некоторые опалы, особенно гиалит, флюоресцируют в зеленовато-желтых цветах в ультрафиолетовых лучах вследствие присутствия в них незначительного количества ионов уранила [58]. Окраска опала не изменяется при воздействии на него рентгеновских лучей [73].

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Опал обычно представляет собой изотропное вещество, но иногда в нем наблюдается слабое аномальное двупреломление, обусловленное механическими натяжениями, и в этом случае он ведет себя как одноосное отрицательное вещество. Показатели преломления различных образцов колеблются в зависимости от содержания воды от 1,435 до 1,455 (табл. 37, 38 и 39). Эти величины намного меньше среднего показателя преломления (1,485) крупнокристаллического низкотемпературного кристобалита. С введением дополнительных порций воды в образец показатели преломления увеличиваются, и, наоборот, они уменьшаются по сравнению с первоначальной величиной по мере удаления воды из порового пространства (см. разд. «Дегидратация»). В опалах иногда видны тончайшие волокна или стяжения халцедона, особенно в опаловых кремнистых породах и других породообразующих типах опала. В ассоциации с опалом или в виде примеси к нему иногда встречается волокнистый кристобалит, люссатит, но в большинстве опалов, рентгенограмма которых типична для низкотемпературного кристобалита, таких волокон не наблюдается. К микроскопическим кристаллам тридимита [51], якобы наблюдаемым обычно в опалах, вероятно, ошибочно отнесен люссатит или халцедон.

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОПАЛА

Таблица 37

Образец	N, первоначальный	N, после насыщения H_2O	Литературный источник
Гиалит, Валч	1,458		[9]
Гиалит, Валч	1,455		[10]
Гиалит, Валч	1,4374		[10]
Гиалит, Мексика	1,451		[12]
Гиалит, Северная Каролина	1,418—1,425		[16]
Гиалит, Гуанахуато	1,456—1,458		[17]
Гиалит, Калифорния	1,420		[18]
Гиалит, Австрия	1,457		[56]
Гиалит, Австрия	1,437		[56]
Гидрофан	1,406	1,446	[10]
Гидрофан	1,266	1,406	[10]
Гидрофан	1,387	1,439	[10]
Гидрофан	1,368	1,443	[13]
Гидрофан	1,2290	1,3961	[15]
Гидрофан	1,398	1,4344	[15]
Табашир	1,119	1,364	[10]
Табашир	1,111		[14]
Опал, растительная клетчатка	1,430—1,452		[78]
Диатомит	1,440—1,448		[20]
Диатомит	1,441		[19]
Гейзерит, Исландия	1,428—1,445		
Опал, молочный	1,442		[10]
Опал, молочный	1,4536		[9]
Опал, молочный, Австрия	1,466		[56]
Опал, молочный, Австрия	1,439		[56]
Опал, молочный, Австрия	1,431		[56]
Опал, белый, Австрия	1,473		[56]
Опал, голубоватый, Австрия	1,439		[56]
Опал, желтый, Австрия	1,444		[56]
Опал, желтый, Австрия	1,458		[56]
Опал, Бразилия	1,428—1,436		[55]
Опал, Штирия	1,431—1,473		[56]
Опал, Италия	1,440—1,446		[57]
Опал, буроватый, Керетаро	1,418—1,422		[16]
Опал, древесный	1,415—1,423		[16]
Опал, желтый, Вирджин-Велли	1,414		[16]
Опал, молочный, Кэмп-Верде, Аризона	1,448		[16]
Опал, огненный, Гватемала	1,450		[10]
Опал, Гватемала	1,446		[10]
Опал, бесцветный, Гватемала	1,442		[10]
Опал, огненный, Мексика	1,440		[11]
Опал, огненный, Мексика	1,433		[12]

Таблица 38

СОПОСТАВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПАЛОВ

Образец	Удельный вес	Показатель преломления	Содержание воды	Литературный источник
Опаловая кремнистая порода, Калифорния	1,983	1,445	7,34	[21]
Опаловая кремнистая порода, Калифорния	1,992	1,444	7,08	[21]
Древесный опал, Калифорния	2,068	1,448	5,96	[21]
Гиалит	2,028	1,444	8,35	[21]
Гиалит, Гондурас	2,111	1,456	4,93	[21]
Древесный опал, Калифорния	2,098	1,451	5,05	[21]
Опал из риолита	2,009	1,441	8,70	[21]
Опаловая кремнистая порода, Калифорния	2,080	1,448	6,30	[21]
Опаловая кремнистая порода, Невада	2,067	1,451	5,34	[21]
Опаловая кремнистая порода, Калифорния	2,016	1,448	4,75	[21]
Опал, Венгрия	2,096	1,4531	6,33	[22]
Гиалит, Венгрия	2,036	1,4465	8,97	[22]
Гиалит, Япония	2,139	1,4567	4,71	[22]
Гиалит, Чехия	2,160	1,4592	3,55	[22]
Опал, огненный, Зимапан	2,008	1,4410	9,16	[22]
Опал, зеленый, Моравия	2,038	1,4445	7,40	[22]
Опал, желтоватый, Моравия	2,074	1,4491	7,05	[22]
Опал, молочный, Моравия	2,046	1,4528	5,36	[22]
Опал, молочный, Моравия	2,075	1,4499	6,27	[22]
Опал, молочный, Моравия	2,116	1,4525	5,30	[22]
Опал, молочный, Моравия	2,098	1,4518	5,36	[22]
Опал, молочный, Моравия	2,056	1 4499	6,05	[22]
Опал, молочный, Моравия	2,070	1,4478	6,17	[22]
Опал, молочный, Моравия	2,055	1,4496	5,58	[22]
Опал, молочный, Моравия	2,122	1,4501	5,25	[22]
Опал, молочный, Моравия	2,104	1,4512	4,76	[22]
Опал, молочный, Моравия	2,025	1,4425	8,36	[22]
Гиалит, Валч		1,4590	3,40	[23]
Гиалит, Германия		1,4562	4,84	[23]
Опал, огненный		1,4514	8,50	[23]
Опал, Венгрия		1,4459	9,73	[23]

Таблица 39

ИЗМЕНЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ [24]

Образец	Первоначальное значение (белый свет)	После насыщения H_2O в течение 48 час	После нагревания при 74° в течение 48 час
Вентрия, джиразоль, голубоватый	1,433	1,451	1,421
Керетаро, огненный опал, красно-бурый[1]	1,441	1,443	1,432
Вирджин-Велли, прозрачный бледно-бурый[1]	1,447	1,448	1,442
Уайт Клифс, игра молочного, зеленого и голубого цветов	1,456	1,457	1,449

[1] На рентгеновских порошкограммах образцов из Вирджин-Велли и Керетаро присутствуют сильные широкие линии кристобалита, тогда как рентгенограммы отдельных образцов очень нечеткие и диффузные.

Возникновение игры цветов в благородном опале не совсем понятно. Это разноцветие наблюдается в отраженном свете и не видно или очень слабо проявляется в проходящем свете. Для отдельных цветов часто характерны значительная спектральная чистота и интенсивность. Для некоторых красных цветов была измерена спектральная линия шириной около 20 А. Игра цветов не возникает при монохроматическом освещении. Хотя эти цвета вызваны интерференцией световых лучей, природа структуры, обусловливающей этот эффект, остается проблематичной [8]. Возможно, эта структура представляет собой открытую правильную пространственную сетку кристаллитов кристобалита. Однако одни образцы благородных опалов дают порошковые рентгенограммы кристаллического вещества, а другие рентгеноаморфны. Указывалось также, что игра цветов может быть обусловлена наличием тонких прослойков с показателем преломления, отличающимся от показателя преломления примыкающих прослоев, а также системами трещин или щелей, возможно выполненных опалом с несколько отличающимся показателем преломления. Сильная насыщенность цветов заставляет предполагать, что структура, обусловливающая их возникновение, обладает периодичностью значительной величины. Возможно, что игра цветов опала связана с механическими натяжениями, возникающими во время усыхания первоначального геля и опала.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Опал представляет собой водосодержащий кремнезем состава $SiO_2 \cdot nH_2O$. Количество воды весьма изменчиво и достигает в некоторых природных образцах 20% и более, но обычно со-

ставляет 4—9%. Небольшая часть воды может быть структурно связана в интерстициальных позициях кристаллической решетки кристобалитовых кристаллитов, слагающих опал. Однако большое количество воды адсорбируется или поглощается капиллярами и легко теряется при сильном обезвоживании, прокаливании или частично просто на воздухе (см. разд. «Дегидратация»).

Опубликовано свыше 100 химических анализов опалов и натечных образований кремнезема (sinters) [25]; некоторые из этих анализов приведены в табл. 40. Помимо SiO_2 (содержание которого в пересчете на сухое вещество обычно более 90%) и H_2O, главными компонентами опалов являются Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO и щелочи. Природа этих компонентов не вполне установлена, хотя во многих случаях их следует связывать частично или почти полностью с глинистым материалом,—соосажденными гелями $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и другими примесями, химически не связанными с опалом. Анализы опалов в общем сходны с анализами кремней, кремнистых пород и халцедонов. Частично компоненты-примеси, особенно Al и щелочи, могут находиться в виде твердых растворов в кристобалите и способствовать метастабильной кристаллизации этой фазы, однако какие-либо прямые данные, подтверждающие это предположение, отсутствуют.

Содержание Al_2O_3 обычно колеблется от нескольких десятых долей процента до немногих процентов, а вместе с Fe_2O_3 (т. е. содержание полуторных окислов) возрастает до 5—7%, причем в красных или буроватых опалах, несомненно содержащих примесь окислов железа, количество полуторных окислов еще больше. Содержания CaO и MgO сильно варьируют, но в общем не превышают 1%, а иногда эти компоненты вообще отсутствуют. Количество щелочей, не всегда указываемое в анализах опала, обычно колеблется в пределах от нескольких десятых долей процента до 1 вес.%. Зависимости между содержаниями щелочей и Al не наблюдается. В некоторых опалах, например из Вирджин-Велли, Невада, могут присутствовать органический материал и SO_3 (см. «Меланофлогит» в разд. «Низкотемпературный кристобалит»). В корочке опала на содалитовом сиените на Кольском полуострове, СССР [59], присутствует значительное количество Na и F, очевидно в виде примеси NaF. Было обнаружено [60], что опалы и кремнеземистые натечные туфы имеют довольно большое отношение $Si^{28} : Si^{30}$ (30,09). Найдена псевдоморфоза опала [61] по гипсу, содержащая сотые доли процента Ge, а в опалах из фумарол [79] содержание Ge достигает 0,03%.

Опал легко и полностью растворяется в горячих сильно щелочных растворах [26]. После растворения опала обычно остается нерастворимый остаток примеси глинистых минералов,

Таблица 40

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОПАЛОВ (%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	85,80	91,89	88,73	92,31	89,55	86,54	92,67	96,48	43,60	96,46
Al_2O_3	3,22	1,40	0,99		} 0,49	1,73	0,80	Следы	Следы	
Fe_2O_3	1,85			0,36				0,30	52,16	0,08
CaO	0,96		0,49	0,22	0,63	0,55	0,14			0,09
MgO	1,08	0,92	1,48	0,18	0,57	0,74	0,05			Следы
Na_2O	Не обн.		} 0,34				0,18			
K_2O	Не обн.						0,75		0,08	
H_2O	6,95	5,84	7,97	5,31	8,03	9,40	5,45	3,33	3,75	3,26
Прочие								Следы	0,37	
Сумма	99,86	100,05	100,00	98,46	99,27	98,96	100,04	100,11	99,96	99,92
Удельный вес d		2,07		2,198	2,01	1,97		2,13	3,18	2,06

1. Благородный опал, Вирджин-Велли, Невада (?) [27].
2. Огненный опал, округ Вашингтон, Джорджия [28].
3. Огненный опал, Фарерские острова [29].
4. Белый опал, Ракош, Венгрия [30].
5. Гиалит, Эльба [31].
6. Молочный опал, Эльба [31].
7. Кремнеземистая корка, Стимбот-Спрингс, Невада [32].
8. Белый опал, Николаевский рудник, Алтай, СССР [54] (со следами SO_3).
9. Красный опал, Николаевский рудник, Алтай, СССР [54], остальное — следы SO_3, Na_2O.
10. Опал, Югославия [62]. H_2O+ 1,34, H_2O- 1,92.

халцедонового кремнезема, песчаных зерен, окислов железа и т. д. Гиалит в щелочах растворяется хуже. Опал также частично или полностью разлагается горячей концентрированной HCl, при этом после выпаривания получается желатинообразный остаток; в HF опал растворяется легче, чем халцедон или порошкообразный кварц. Быстрая реакция опала с кислотами и щелочами обусловлена большой пористостью и относительно небольшими размерами его частиц. В связи с таким поведением опала было высказано предположение, что халцедон, который до некоторой степени растворим в горячих щелочных растворах, по-видимому, содержит опаловый кремнезем в качестве материала, заполняющего межзерновые промежутки (см. разд. «Халцедон»).

ДЕГИДРАТАЦИЯ

Колебание содержания воды в различных природных образцах опала, по-видимому, связано с различными условиями образования этих опалов и с более поздней их дегидратацией. Было показано, что дегидратация искусственных гелей кремнекислоты сопровождается уменьшением их общего объема до определенной предельной величины; дальнейшая потеря воды вызывает развитие пустот. Независимо от того, образовался ли опал именно таким путем, установлено, что природные опалы в общем достигают какой-то определенной стадии, при которой внутренняя структура становится устойчивой, что искусственная дегидратация в течение короткого периода времени сопровождается развитием пустот без изменения общего объема или лишь с незначительным изменением его.

Чем меньше содержание воды в различных необработанных природных образцах, тем больше их удельный вес и показатель преломления. Это видно из данных табл. 38 [21]. Если отдельный образец подвергнуть дегидратации в лабораторных условиях, то при этом уменьшаются и удельный вес, и показатель преломления. Обратные изменения наблюдаются при гидратации образца. Поскольку в природных образцах всегда имеется какое-то количество пустот, по крайней мере в образцах, хранящихся в комнатных условиях, то при гидратации их путем погружения в воду содержание воды в них увеличивается, а вместе с этим увеличивается удельный вес и показатель преломления.

Потеря воды при дегидратации происходит непрерывно, что свидетельствует об отсутствии явно выраженных гидратных соединений (как это уже было доказано [34]). При нагревании до высоких температур [35] в опале может сохраниться лишь незначительное количество воды, очевидно либо в виде интерстициаль-

ного твердого раствора (кристаллизационная вода), либо в виде (OH), замещающего атомы кислорода в тетраэдрах SiO_4. Структурная группа (OH) была установлена в некоторых опалах методом инфракрасной спектроскопии [17]. Скорость потери воды при искусственной дегидратации опала сильно колеблется для различных образцов [36].

Дегидратация крупных обломков опала обычно сопровождается их растрескиванием, и при большой потере воды первоначально прозрачные или просвечивающие образцы становятся белыми, непрозрачными и пористыми. Обезвоженные пористые природные образцы легко поглощают воду, иногда в количестве до 50% и более их первоначального объема [33]. Установлено, что гиалит превращается в кварц в результате воздействия направленного давления при одновременном большом всестороннем давлении [47]. Гидрофановая разновидность опала, белая или желтоватая и почти непрозрачная в коренном залегании, при поглощении воды становится почти прозрачной, а в некоторых образцах при этом даже возникает игра цветов, свойственная благородным опалам. Эта разновидность опала поглощает, кроме того, органические жидкости [15], например иммерсионные и воск, и аммиак [63]. Кахолонг также очень пористый и липнет к языку, но он не становится прозрачным после погружения в воду.

СИНТЕЗ

Путем реакции фторокремниевой кислоты со стеклом [37] были получены плотные опаловидные массы водосодержащего кремнезема, иногда прозрачные или обладающие игрой цветов. Подобные вещества были получены, кроме того, путем осаждения в различных условиях натриевого или калиевого силиката, этилсиликатных растворов, а также при разложении хлористого кремния, фтористого кремния [39] и другими способами.

РАЗНОВИДНОСТИ

Номенклатура разновидностей опала, подобно номенклатуре мелкозернистых разновидностей кварца, насчитывает огромное количество названий, выделенных преимущественно на основании окраски, внешних текстурных элементов строения, агрегатного состояния и других второстепенных признаков. Лишь немногие из этих названий сохраняются в качестве синонимов (см. синонимы опала в начале раздела). Ниже рассматриваются более четко обособляющиеся разновидности, представления о которых широко используются в литературе.

Благородный опал (Precious opal, Noble opal). Характерна бриллиантовая игра различных цветов — красного, оранжевого, зеленого или голубого,— появляющихся в виде блесток, волнистых участков или подобно языкам пламени, сеткам и т. д. обычно среди просвечивающей или полупрозрачной основной массы молочно-белой или другой корпусной (во всей массе) окраски. Черный опал характеризуется черной или другой очень темной окраской и игрой цветов. Арлекин-опал (harlequin opal) имеет пестроцветный облик с мозаичным рисунком из округлых, угловатых или почти прямоугольных кусочков примерно равного размера. В точечно-огненном опале (pin-fire-opal) окраска распределяется в виде близко расположенных пятен или мельчайших крапинок. Маточным опалом (matrix opal) или материнским опалом (mother-of-opal) называется цемент опаловой породы, содержащий близко расположенные прожилки или пятна опала; такие камни иногда шлифуются в виде кабошонов или пластин.

Огненный опал (Fire opal). Разновидность благородного опала преимущественно с игрой красных или оранжевых цветов обычно на довольно прозрачном фоне с бледно-желтоватой, желтовато-красной, оранжевой или буровато-красной корпусной окраской. Название «огненный опал» неправильно распространяется на прозрачные или сильно просвечивающие опалы с оранжево-красной, буровато-красной или красной окраской, которые не имеют игры цветов. Такие опалы встречаются главным образом в Мексике.

Джиразоль (Girasol, girasol opal). Относительно прозрачная разновидность благородного опала с довольно однородной голубоватой или красноватой изменчивой окраской или с волнообразным внутренним распределением окрасок.

Обыкновенный опал. К обыкновенным опалам в общем относятся бесцветные и лишенные игры цветов опалы, ценность которых в качестве поделочного материала определяется их прозрачностью или красотой рисунка. К обыкновенным опалам относятся также молочный опал, гиалит, непрозрачные до полупросвечивающих камни других обычных цветов, деревянистый опал, породообразующий опаловый кремнезем и т. п.

Гиалит (или гиалиновая разновидность опала). Это бесцветный и прозрачный как стекло камень. Он часто встречается в виде корочек с гроздьевидной, шаровидной или почковидной поверхностью, а также в виде сталактитов. Иногда слабо окрашен, обычно в голубой, зеленый, зеленовато-желтый или желтоватый

тона, встречаются постепенные переходы в просвечивающие молочные или белые разновидности. Для гиалита обычно характерны более высокий показатель преломления и меньшее содержание воды по сравнению с большей частью опалов. Название гиалит происходит от греческого слова ὕαλος — *стекло*.

Гидрофан (Hydrophane). Белая или светлоокрашенная просвечивающая до непрозрачной разновидность опала, которая становится почти прозрачной после погружения в воду.

Табашир (Tabasheer, tabashir). Это скопления молочно-белого опалового кремнезема, отложенные в перегородках бамбука. Его плотность составляет 0,5—0,6, а N — около 1,12. Высушенный материал очень сильно поглощает воду и становится прозрачным [40].

Кахолонг (Cacholong). Непрозрачная, белая до желтоватой разновидность опала с перламутровым блеском; довольно пористая, но она не становится прозрачной после погружения в воду.

Молочный опал (Milk opal). Просвечивающие до непрозрачных разновидности обыкновенного опала молочно-белого, бледного голубовато-белого или зеленовато-белого цвета.

Древесный опал (Wood opal). Обыкновенный опал, обычно желтоватой или буроватой окраски, иногда от темно-бурой до буровато-черной, возникающий в результате опализации обломков деревьев и часто сохраняющий детали структуры древесины.

Моховой опал содержит дендритовые или другие имитативные включения, по облику и происхождению сходные с включениями в моховом агате.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Кремнезем образуется в поверхностных или приповерхностных условиях в результате биохимических процессов (которые играют главенствующую роль в отложении кремнезема в морях и озерах) и в результате неорганического осаждения либо непосредственно из растворов, либо путем химических реакций при обычных температурах и давлениях. Кремнезем обычно отлагается в форме вещества, называемого по-разному — опалом, опаловым кремнеземом или «аморфным кремнеземом». Эти разновидности кремнезема состоят главным образом из субмикроскопических кристаллитов кристобалита с более или менее неупорядоченной структурой. Предполагают, что они содержат в

значительных количествах H_2O, Al, щелочи и другие компоненты в виде твердых растворов в интерстициальных позициях (см. гл. «Кристобалит»). В поверхностной геологической обстановке кристобалит метастабилен по отношению к кварцу и стремится при старении перейти в устойчивую фазу — кварц или в его микроволокнистую разновидность. Это превращение осуществляется быстрее при повышенных температурах [72]. Химическая и кристаллоструктурная природа кристобалита, состав и pH водных растворов, контактирующих с ним, также оказывают свое влияние на это превращение. Следует отметить, что растворимость кремнезема в природных поверхностных или приповерхностных водах при обычных температурах и давлениях определяется главным образом растворимостью кристобалита этого типа (около 120 ч. на млн.), а не кварца (около 7 ч. на млн.).

Основная масса встречающегося в природе опалового кремнезема участвует в осадочных скоплениях остатков организмов с кремниевым скелетом, таких, как диатомеи, радиолярии и губки. Эти отложения слагают иногда мощные толщи, примером чему могут служить диатомиты формации Монтерей в Калифорнии, мощность которых составляет многие тысячи футов. Опаловый кремнезем в таких осадках в процессе диагенеза или низкотемпературного метаморфизма может перейти в халцедоновый или микрозернистый кварц, в результате чего образуются кремнистые породы, осадочные яшмы, желваки кремня и т. п. Опаловый кремнезем также накапливается в некоторых видах наземных растений, особенно в злаковых. Конкреции опалового кристобалита были обнаружены в мочепроводящих каналах животных [78].

Кроме того, опаловый кремнезем образуется различными способами без участия организмов. Сюда относятся процессы химического выветривания, непосредственное отложение кремнезема из горячих источников и из низкотемпературных гипогенных растворов на небольших глубинах и отложение из метеорных вод. Важнейшими источниками растворенного кремнезема в подземных природных водах немагматического происхождения являются опализированные органические остатки в осадочных породах, а также стекло и силикаты вулканических пеплов и туфов, при химическом изменении которых происходит высвобождение кремнезема (десиликация). Кристобалит, вероятно в виде рассеянного опалового кремнезема, наряду с монтмориллонитом, является типичным компонентом бентонитов [50]. Опал образуется при сольфатарном изменении [66] базальтовых и других пород, когда кислые растворы сольфатар выносят из пород щелочи, щелочные земли, Al и Fe, оставляя кремнеземистый остаток. На Везувии были найдены псевдоморфозы опала по авгиту

[76]. В западном Техасе встречаются залежи каолина с кристобалитом и алунитом, образовавшимися при гидротермальном изменении туфов [75]. Каолины с алунитом, серой и кристобалитом обнаружены около фумарол в андезитовых туфах в кальдере Ибусуки, Кюсю, Япония [80]. Кремнеземистые туфы и гейзериты, отлагающиеся на выходах горячих источников и гейзеров, большей частью сложены опалом. Накопление кремнезема в этих случаях происходит как путем осаждения из кремнеземсодержащих вод при посредстве органической деятельности, так и в результате химического изменения боковых пород, особенно около фумарол и вдоль каналов горячих источников. Опаловый кремнезем, накапливающийся в процессе выветривания, также образуется в основном за счет химического разложения силикатов. Трепел — это остаточные образования, состоящие из рыхлого очень мелкозернистого халцедонового и опалового кремнезема, возникшие в результате выветривания окремнелых известняков и известковистых кремнистых пород [1].

Разновидности опалового кремнезема, имеющие скорее минералогический, нежели геологический интерес,— благородный опал, огненный опал, молочный опал, гиалит и т. п.— образуются в основном путем химического осаждения кремнезема в полостях и трещинах из постмагматических растворов или метеорных вод. Опал, в том числе благородный, часто встречается (иногда в ассоциации с цеолитами) в эффузивных породах, особенно кислого или щелочного состава, таких, как риолиты, трахиты и их туфогенные аналоги. Опалы также встречаются в базальтах и других основных эффузивных породах, хотя в этих породах более обычны агат и прочие разновидности халцедонового кремнезема. В вулканических породах опал встречается в полостях и трещинах в качестве позднего продукта, образовавшегося при гидротермальной деятельности или особенно в туфах и пеплах, при воздействии метеорных вод. Как опал, так и халцедон часто слагают окаменелые стволы деревьев в вулканических пеплах, туфогенных породах и осадочных отложениях. Эти минералы образуют также неправильные скопления, желваки и прожилки в кремнистых известковистых породах и песчаниках, где они часто замещают кости, раковины и другие ископаемые органические остатки. В некоторых случаях образование опала, по-видимому, обусловлено приповерхностными явлениями, связанными с процессами выветривания в аридных условиях пород

[1] Порошковатые несвязные массы халцедона и кварца, возникающие при выветривании окремнелых карбонатных пород и называющиеся в США трепелом, в СССР издавна получили название маршаллита, прочно вошедшее в геологическую литературу, и известны под этим названием в промышленности.— *Прим. ред.*

соответствующего состава. Опал также встречается в виде продукта изменения серпентинита [71], и в этих условиях он может ассоциировать с магнезитом или гарниеритом. Кроме того, опал служит цементом в породах, например в песчаниках [70], или образует в них прожилки.

В некоторых случаях, особенно при осаждении в полостях изверженных пород, кремнезем, по-видимому, первоначально отлагался в виде желатинообразной массы, которая позднее затвердевала и превращалась в опал. Этот процесс мог продолжаться до превращения опала в халцедоновый кремнезем. Рассматривая примерную последовательность отложения гидротермальных кремнеземных продуктов, можно видеть, что опал образуется и сохраняется в метастабильном состоянии как таковой лишь при самых низких температурах, не выше 100—150°. При несколько более высоких температурах образуется халцедон либо путем непосредственного отложения из растворов, либо в результате относительно быстрого превращения из опалового кремнезема, тогда как при еще более высоких температурах отлагается крупнокристаллический кварц. Иногда волокнистый кристобалит (люссатит), очевидно, образуется путем перекристаллизации опала. Было отмечено, что этот кристобалит в свою очередь переходит в халцедон [42]. Желатинообразные скопления кремнезема были обнаружены [41] в некоторых изверженных и осадочных породах, например в диабазовом силле в Нью-Джерси, в меловых образованиях в Англии, в полостях кремнистых и мергелистых пород во Франции, в сольфатарах, а также вместе с гидрофаном в порфиритах горы Губертус, Саксония. На воздухе этот желатинообразный кремнезем, как и искусственные гели кремнекислоты, высыхает, затвердевает и превращается в гиалиновую массу или приобретает белый цвет и рассыпается в порошок, который, как это можно обнаружить под микроскопом, состоит из опала.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В этом разделе упоминаются главные месторождения ювелирного и коллекционного опала.

Коренные источники этого прекрасного драгоценного камня, известные еще со времен Римской империи, расположены неподалеку от Червеницы, главным образом на горе Симонка и на горе Либанка, в районе Сарос в северной Венгрии. Эти месторождения были основными источниками благородного опала до тех пор, пока в конце XIX в. не стали разрабатывать австралийские месторождения. В Венгрии благородный опал встречается в виде включений и округлых агрегатов в измененных и

осветленных зонах в андезитах в ассоциации с крупными скоплениями молочного опала и другими разновидностями обыкновенного опала. Образование опала здесь, как считают, обязано гидротермальным растворам. Благородный опал большей частью слагает тонкие прожилки и зоны в сплошном молочном опале, а также желваки в полостях выполнения. Здесь были найдены превосходные опалы весом до 600 *г*. Венгерские опалы, часто принимаемые за стандартные образцы, имеют довольно характерный облик и обладают бриллиантовой игрой цветов, в основном красных, зеленых и фиолетово-голубых, которые неравномерно появляются в виде довольно небольших пятен и блесток на фоне более или менее молочной или беловатой основной массы. Наиболее ценные камни просвечивают, имеют лишь слабый молочный оттенок и обладают интенсивной игрой цветов. Среди других европейских месторождений опала, представленных в основном разновидностями обыкновенного опала, можно упомянуть месторождения в базальтах северной Ирландии, на Фарерских островах и в Исландии, а также во многих местах Германии, например в трахитах у Зибенгебирге (ФРГ), у Коземютца в Силезии (ГДР), где в серпентинитах встречается молочно-белый и голубовато-белый опал; во Франции известны опалы Пюи-де-Дом, Центральное плато.

Огненные и благородные опалы встречаются во многих местах в штате Керетаро, Мексика. Здесь опалы залегают в виде желваковых и пятнистых скоплений в красновато-бурых до розоватых риолитах [64]. Полости в риолитах могут быть только частично выполнены опалом, обычно с характерной полосчатостью в виде чередующихся молочной, гиалиновой и других разновидностей. Иногда в таких полостях присутствуют стяжения опала, не связанные со стенками. Мексиканские, или керетарские, опалы весьма разнообразны по своему облику. Корпусная окраска огненных опалов варьирует от бледных буровато-желтых, соломенно-желтых и красноватых тонов до оранжевых, оранжево-красных, бурых, темных буровато-красных и красных. В этих опалах, большей частью довольно прозрачных, часто проявляется игра цветов, обычно красных и зеленых. Однородно окрашенные камни иногда используются как ограночный материал. Красноватые и буроватые оттенки корпусной окраски обусловлены примесью окислов железа. Другие керетарские ювелирные опалы представлены почти прозрачными камнями с голубовато-белой дымкой или с бриллиантовыми блестками, либо похожими на венгерские опалы молочно-белыми камнями с блестящими цветными пятнами. Замечательные огненные опалы были найдены также у Зимапана, Хидалго, и привезены в Европу в начале XIX в.; в 1807 г. Клапрот опубликовал анализ этих

опалов. Считают, что керетарские опалы впервые начали обрабатываться в конце XIX в. Во времена ацтеков опал применялся для мозаики и других целей. Опалы, включая и драгоценные разновидности, широко распространены в Гондурасе, особенно около Ирандика. Эти камни, слагающие жилы в трахитах, обычно представлены чередующимися прослойками благородного и обыкновенного опала. Месторождения Гондураса известны еще с начала XIX в.

Многочисленные богатые месторождения благородного опала известны в Австралии [65]. В Новом Южном Уэльсе, в районе гор Лайтнинг-Ридж, находятся месторождения замечательных черных опалов с корпусной окраской от серой до черной с яркой игрой красного, зеленого и темно-синего или пурпурного цвета либо однородно окрашенных опалов, переливающихся в синих и темно-пурпуровых тонах с отдельными зелеными и красными вспышками. В этом районе и в Уайт-Клифсе обыкновенный и благородный опалы встречаются в виде тонких жил и прожилков, часто простирающихся по плоскостям напластования и трещинам в песчаниках и конгломератах верхнемеловой формации Дезерт-Сендстоун. Опал добывается здесь из песчаников, залегающих близ поверхности. В Уайт-Клифсе опалы с игрой цветов образуют псевдоморфозы по крупным скоплениям кристаллов глауберита [43], напоминающие по форме ананасы. Здесь встречаются также опализированные ископаемые организмы, в том числе белемниты, брахиоподы, гастроподы и кости животных. Многочисленные проявления благородного опала, залегающего в сходных геологических условиях, известны в Квинсленде. Квинслендский опал имеет обычно молочную или голубовато-белую корпусную окраску с голубыми, зелеными, а также красными блестками. Благородный опал встречается также около Андамука, Кубер-Педи и в других районах южной и западной Австралии. У некоторых австралийских опалов, особенно опалов из Уайт-Клифса, наблюдается узорное распределение игры цветов. В особенно ценном арлекин-опале игра цветов распределяется более или менее закономерно в пестрых округлых, угловатых или грубо прямоугольных участках, тогда как в точечных опалах игра цветов проявляется в мельчайших блестках. Большая часть квинслендских и других австралийских опалов встречается в виде довольно тонких жилок или пластин, в связи с чем из них преимущественно изготовляют не кабошоны, а плоские пластинки, с оборотной стороны которых часто находится другой материал. Для австралийских опалов в общем характерны бо́льшие размеры окрашенных участков, чем для венгерских опалов, а также довольно крупные однородно окрашенные камни, хотя и не в такой степени, как для большинства опалов из Вирджин-

Велли; во многих случаях преобладают два цвета, обычно либо красный и зеленый, либо зеленый и голубой.

Обыкновенный и древесный опалы встречаются во многих районах США. Наиболее крупные месторождения благородного опала расположены в Вирджин-Велли в округе Гумбольдт, Невада. Опал на этих месторождениях, обнаруженных примерно в 1906 г., представляет собой главным образом окаменелые деревья, погруженные в третичные пепловые и туфовые отложения с прослоями крупнообломочного материала. В окаменелых деревьях хорошо видны все стадии их окаменения и превращения в благородный и обыкновенный опал или в халцедон: от частично окремнелых лигнитовых остатков до полностью замещенных деревьев. Благородный опал обычно выполняет трещины или прожилки, секущие частично или полностью окаменелые деревья, либо обволакивает эти деревья. Иногда его скопления соответствуют всему стволу и обладают зональным строением, но лишены реликтовой структуры растительной клетчатки, в связи с чем можно предполагать, что такие образования представляют собой продукт выполнения полости на месте выщелоченного дерева. В Вирджин-Велли встречаются довольно крупные куски благородного опала, из которых наиболее интересные хранятся в коллекциях [19]. Благородные опалы большей частью представлены почти бесцветными, слегка буроватыми или желтоватыми, прозрачными камнями, либо менее прозрачными буровато-черными или черными разностями. В игре цветов преобладают красные тона, часто вместе с оранжевым и желтым цветом. Наблюдаются также оттенки зеленого и, реже, синего и пурпурного тонов, которые создают довольно равномерные переливы. Кроме того, встречаются просвечивающие голубоватые и белые или молочно-белые разновидности опала, иногда обладающие игрой цветов. Опалы из Вирджин-Велли при дегидратации сильно растрескиваются и покрываются с поверхности сеткой тонких трещинок, что связано с возникновением внутренних натяжений, обусловленных наличием концентрических (в сечении окаменелого ствола) зон с различным содержанием воды. Такая особенность опалов ограничивает их применение как драгоценных камней.

Во многих районах США обнаружены небольшие месторождения благородного опала, например близ горы Опал-Маунтин в округе Сан-Бернардино, Калифорния; близ Уилана в округе Лейта и в округах Лемхи и Оуайхи, Айдахо; в Орегоне. Опализированные деревья найдены в Йеллоустонском парке, Вайоминг; в округах Сокорро и Сьерра, Нью-Мексико; в Кловер-Крик, округ Линкольн, Айдахо; в формации Лейта на огромной территории в округах Кликитат, Якима и Бентон, Вашингтон.

В одном районе в окаменелом дереве были обнаружены опализированные термитные катышки [52].

Бесцветный опал, гиалит, распространен очень широко. Он встречается преимущественно в виде корок и сталактитовых масс в полостях базальтовых пород, как, например, в Валч, Чехия; в Пюи-де-Дом, Франция; во многих местах в районе распространения базальтов Колумбия-Ривер на северо-западе США; в Исландии; на Фарерских островах. Шарообразные скопления гиалита обнаружены в Татеяма и Санкио, Япония [44], в штатах Керетаро и Гаунахуато, Мексика, и т. д. Гиалит часто образует корочки и пленки на стенках различных трещин в пегматитах, гранитах и других породах. Гиалит обычно обладает светлой лимонно-желтой флюоресценцией в ультрафиолетовых лучах вследствие примеси небольшого количества ураниловых соединений, высвобожденных при выветривании из акцессорных минералов. Замечательные образцы гиалита были найдены в округе Мичелл, Северная Каролина. Гиалит также встречается в ассоциации с благородным опалом, особенно в вулканических породах. Опаловые кремнеземистые натечные туфы распространены в районах деятельности горячих источников и гейзеров, например в Йеллоустонском национальном парке, Вайоминг; в Стимбот-Спрингс, Невада; в Исландии и Новой Зеландии. Гиалиновый опал встречается в виде продукта разложения роман-цемента в горячих источниках Пломбьер, Франция [45]. В Японии близ Хосака, в районе Ивасиро, опал обнаружен в перлитах в виде пустотелых сферолитов [53]. Опал и халцедон, представляющие собой продукты гидротермального изменения вулканических стекол и пепла, встречаются в горах Спесимен-Маунтин, в Скалистых горах, Колорадо [67]. В округе Моррилл, Небраска, опал залегает в известняках в виде желваков, содержащих дендритовые включения [68]. Почковидные, клубневидные и другие конкреционные формы опала (частично менилитовые) [69], обычно сероватого или серовато-бурого цвета или черные с тусклым блеском, распространены в глинистых известняках и мергелях, например близ Лиманы и Орийака на Центральном плато и в Парижском бассейне во Франции.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Полагают, что название «опал» происходит от санскритского слова «упала» (Upala), что означает драгоценный камень, или самоцвет. Опал в древние века ввозился из Индии наряду с другими менее ценными камнями, доставляемыми из Египта, Аравии и других средиземноморских стран. Однако начиная со вре-

мени римского владычества и почти до XIX в. основным источником опалов были месторождения Венгрии. В византийское время в Константинополе находился главный рынок венгерских опалов. Опал (opalus, paederos) был весьма популярен у древних римлян. Плиний описывает драгоценный опал необыкновенной красоты и приводит рассказ о Нониусе, римском сенаторе, который отказался от дома и родины, но не отдал кольца с опалом размером с орех по требованию Марка Антония. Известно, что самые лучшие опалы тогда оценивались в 20 000 долларов и более по современному курсу. Опал высоко ценился в течение длительного времени. Де Бодт (B. de Boodt, 1647 г.) считал опал самым лучшим самоцветом, а Дутенс (Dutens, 1779 г.), придерживавшийся того же мнения, писал, что самые красивые опалы ценятся столь же высоко, как и алмазы. Уре [81] писал: «В наше время красивые опалы среднего размера часто продаются по цене алмазов такого же размера, причем особенно мусульмане безрассудны в определении истинной ценности этих камней».

В XIX в. популярность опала стала падать частично вследствие глупого предрассудка, по которому этот камень считался несчастливым (говорят, что такое поверье началось после появления романтической новеллы Вальтера Скотта «Анна из Гейрштейна», или «Девушка из тьмы», опубликованной в 1829 г., герои которой верили в силу этого камня). Высокая цена на опалы, особенно на молочные благородные опалы из Венгрии, в это время резко снизилась также в связи с импортом из Австралии большого количества прекрасных, главным образом, черных, опалов. Черные с узорчатыми цветными рисунками опалы, такие, как арлекин-опалы, в настоящее время являются одними из самых ценных разновидностей этого камня. Черные опалы из неустановленного месторождения были известны в Европе еще в XVIII в. Кроме того, на понижение цены на опалы повлияло очень досадное свойство их растрескиваться на воздухе, а также ослабление игры цветов и прозрачности при дегидратации или соприкосновении с жирами и маслами. В связи с этим опал следует оберегать от резкого изменения температур при ювелирной обработке камня. Свойство опалов растрескиваться очень различно для образцов из разных месторождений и даже для образцов из одного месторождения. Считают, что оно менее всего выражено у венгерских опалов и максимально у опалов из Центральной Америки, Мексики и особенно из Вирджин-Велли, Невада.

Название «джиразоль», происходящее от итальянских слов gira-re — *вращать* и sole — *солнце*, появилось относительно недавно. Сначала так назывались драгоценные камни, которые

искрились на солнце, а также огненные опалы, но сейчас название «джиразоль» относится к опалам с однородной расплывчатой игрой голубоватых или красноватых цветов, обычно на слабомолочном фоне.

ИЗМЕНЕНИЯ

Как уже отмечалось, опал довольно часто замещает обломки деревьев и встречается в виде псевдоморфоз по глауберите [43], гипсу [46], кальциту, арагониту, апофиллиту [74], сидериту и апатиту.

Ссылки на литературу

1. Rinne, Zs. Kr., 60, 55, 1924; Lehmann, Zs. Kr., 59, 455, 1924; Kerr, Econ. Geol., 19, 1, 1924; Beier, Zs. Kr., 81, 219, 1932.
2. Levin, Ott, Zs. Kr., 85, 305, 1933; J. Am. Chem. Soc., 54, 828, 1932; Greig, J. Am. Chem. Soc., 54, 2846, 1932; Dwyer, Mellor, Proc. Roy. Soc. New South Wales, 68, 47, 1934; Büssem, Bluth, Grochtmann, Ber. deutsch. keram. Ges., 16, 381, 1935; Inuzuka, J. Geol. Soc. Japan, 47, 367, 1940; Tallaferro, Am. J. Sci., 30, 450, 1935; Sudo, Science (Japan), 19, 40, 1949; Cirilli, Glannone, Rend. accad. Sci. Napoli, 11, 1940—1941; Minato, J. Min. Soc. Japan, 1, 67, 1935; Flörke, Jb. Min., Monatsh., 10, 217, 1955; Fortschr. Min., 37, 73, 1959; Бушинский Г. И., Франк-Каменецкий В. А., Докл. АН СССР, 96, 817, 1954; Neuwirth, Min. Mitt., 3, 32, 1952; Braitsch, Heidelberg. Beitr. Min. Pet., 5, 331, 1957; Swineford, Franks, Soc. Econ. Paleont. Min. Spec. Publ. 7, 111, 1959; Raman, Jayaraman, Proc. Indian Ac. Soc., 38B, 343, 1953; 38A, 101, 1953; Miller, Rocks and Min., 21, 276, 1946; Fenoglio, Senero, Atti reale accad. sci. Torino, 78, 265, 1943; Васильев К. В., Веселовский В. С., Журн. физич. химии, СССР, т. 7, вып. 6, 918, 1936.
3. Flörke, 1959, 1955; Ber. deutsch. keram. Ges., 32, 369, 1955; Eitel, Bull. Am. Ceram. Soc., 36, 142, 1957; Nieuwenkamp, Laves, Zs. Kr., 90, 377, 1935; Jagodzinski, Laves, Schweiz. Min. Pet. Mitt., 28, 456, 1948.
4. Flörke, 1955.
5. Krelci, Ott, J. Phys. Chem., 35, 2061, 1931; Gillingham, Econ. Geol., 43, 242, 1948; Flörke, Fortschr. Min., 32, 33, 1954; Wyart, C. R., 220, 830, 1945; Дуброво С. К., Докл. АН СССР, 23, 50, 1939; Dwyer, Mellor, J. Roy. Soc. New South Wales, 67, 420, 1933.
6. Rieck, Stevels, J. Soc. Glass Technol., 35, 284, 1951.
7. Cf. Ross, U. S. Geol. Surv. Bull., 1042-D, 88, 1956; Pollock, Trans. Inst. Min. Met. Eng. Tech. Publ., 1735, 1944.
8. Baier, Zs. Kr., 81, 183, 1931; Behrends, Sitzber. Ak. Wiss. Wien, 64, 1, 1871; Brewster, Edinburgh Phil. J., 36, 385, 1845; Gürich, Jb. Min., Beil. Bd., 14, 472, 1901; Reusch, Ann. Phys., 124, 431, 1865; Kleefeld, Jb. Min., 11, 146, 1895; Raman, Jayaraman, 1953, 1953.
9. Zimanyi, Zs. Kr., 22, 327, 1893.
10. Des Cloizeaux, Min., 23, 1862.
11. Ites, Zs. Kr., 41, 303, 1905.
12. Sinkankas, Gemstones of North America, New York, 108, 1959.

13. Reusch, 1865.
14. Brewster, Edinburgh J. Sci., 285, 1828.
15. Stscheglayev, Ann. Phys., 64, 325, 1898.
16. Levin, Ott, 1933.
17. Keller, Pickett, Am. Min., 34, 855, 1949.
18. Swartzlow, Keller, J. Geol., 45, 101, 1937.
19. Lupander, Geol. För. Förh., 521, 1934.
20. Бушинский Г. И., Франк-Каменецкий В. А., 1954.
21. Tallaferro, 1935.
22. Kokta, Rozpravy Ceske Ak., ser. II, 40, № 21, 1931.
23. Rinne, Jb. Min., Beil. Bd., 39, 388, 1914; Keram. Rundschau, 37, 772, 1929.
24. Prondel, частное сообщение, 1959.
25. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Berlin, I, Lfg. 10, 1535, 1906; Doelter, Handbuch der Mineralchemie, 2, Pt. I, 148, 1914; Simpson, J. Roy. Soc. West. Australia, 16, 25, 1930; Zarter, Lotos, 85, 22, 1937; Croce, Jb. Min., I, 148, 1934.
26. Rammelsberg, Ann. Phys., 112, 177, 1861; Leitmeier, Zbl. Min., 632, 1908; Lunge, Millberg, Zs. angew. Chem., 426, 1897; Winkler, Abhl. Leop.—Carol. Ak. Naturfor. Halle, 40, 331, 1878.
27. Foster, Rocks and Min., 17, 100, 1942.
28. Brush, цитировано *in* Dana, Syst. Min., 152, 1854.
29. Forchhammer, Ann. Phys., 35, 331, 1835.
30. Loczka, Föld. Közl., 21, 375, 1881.
31. d'Achiardi, Atti soc. toscana sci. nat. Pisa, II, 114, 1899.
32. Woodward, цитировано *in* Weed, Am. J. Sci., 42, 168, 1891.
33. Kunz, Am. J. Sci., 31, 479, 1887; Church, Min. Mag., 8, 181, 1889; Blasius, Zs. Kr., 14, 258, 1888; Judd, Nature, 35, 488, 1887; Hintze, Zs. Kr., 13, 392, 1887.
34. Hannay, Min. Mag., 1, 106, 1877; Damour, Bull. soc. géol. France, 5, 157, 1848.
35. d'Achiardi, 1899; Doelter, Handb. Min., 2, Pt. I, 248, 1914; Tammann, Zs. phys. Chem., 27, 323, 1898.
36. Tallaferro, 1935.
37. Bertrand, Bull. soc. min., 3, 57, 1880; Cesàro, Bull. acad. roy. Belg., 26, 721, 1893.
38. Meunier, C. R., 112, 953, 1891; Monier, C. R., 85, 1053, 1887; Frémy, C. R., 72, 702, 1871; Ebelmen, C. R., 21, 502, 1527, 1845; 26, 854, 1848; Becquerel, C. R., 67, 1081 1868.
39. Langlois, Ann. chim. phys., 52, 331, 1858; Merz, J. prakt. Chem., 99, 177, 1866.
40. Judd, Nature, 35, 489, 1887; Mallet, Zs. Kr., 6, 96, 1882; Bütschli, Abh. Geol. Wiss. Göttingen, Math. Nat. Kl., 149, 1908; Macle, Phil. Trans., 81, 368, 1791.
41. Jannettaz, Bull. soc. géol. France, 18, 637, 1861; Jukes-Browne, Quart. J. Geol. Soc., 45, 403, 1889; Hinde, Phil. Trans., Pt. 2, 403, 1885; Edge, Min. Mag., 19, 11, 1920; Tallaferro, 1935; Корнилиевич В. С., Зап. Всес. мин. об-ва, сер. 2, т. 80, вып. 4, 269, 1951; Spezia, Atti reale accad. sci. Torino, 34, 705, 1899; Levings, Trans. Inst. Min. Met., 21, 478, 1911; Набоко С. И., Сильниченко В. Г., Геохимия, 253, 1957; Furcron, Georgia Min. Newsletter, 7, 122, 1954.
42. Braitsch, Heidelberg. Beitr. Min. Pet., 5, 354, 1957; Lengyel, Föld. Közl., 66, 129, 278, 1936.
43. Anderson, Jevons, Rec. Australian Mus., 6, Pt. I, 31, 1905; Raggatt, J. Roy Soc. New South Wales, 71, 336, 1938.
44. Wada, Min. Japan, I, 11, 1905; 2, 60, 1906.
45. Daubrée, Ann. Mines, 12, 294, 1857; 13, 245, 1858.

46. Lacroix, Nouv. arch. Muséum Paris, 9, 201, 1897.
47. Larsen, Bridgman, Am. J. Sci., 36, 81, 1938.
48. Raman, Jayaraman, Proc. Indian Acad. Sci., 38B, 343, 1953.
49. Foshag, Rocks and Min., 8, 9, 13, 16, 1933; Sinkankas, 116, 1959; Dake, The Mineralogist, 9, 7, 22, 1941.
50. Gruner, Am. Min., 25, 587, 1940; Econ. Geol., 35, 867, 1940; Endell, Wilm, Hofmann, Zs. angew. Chem., 47, 540, 1934; Flörke, 1955.
51. Rose, Monatsh. Ak. Wiss. Berlin, 461, 1869.
52. Rogers, Am. J. Sci., 36, 389, 1938.
53. Otsuki, Beitr. Min. Japan, № 5, 274, 1915.
54. Пилипенко П. П., Минералогия западного Алтая, Бюлл. Импер. Томск. ун-та, 63, 1915 (Min. Abs., 2, 111, 1923).
55. Mason, Greenberg, Arkiv. Min. Geol., Stockholm, 1, 519, 1954.
56. Neuwirth, 1952.
57. Fenoglio, Senero, 1943.
58. Haberlandt, Herneggar, Sitzber. Ak. Wiss. Wien, Math. Nat. Kl., Abt. IIa, 7, 359, 1947; Iwase, Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 377, 1936; Smith, Parsons, Am. Min., 23, 515, 1938.
59. Герасимовский В. И., в кн., посвященной А. Е. Ферсману, Вопросы минералогии, геохимии и петрографии, АН СССР, 115, 1946.
60. Allenby, Geochim. Cosmochim. Acta, 5, 40, 1954.
61. Zák, Sborník ústřed. ústavu geol., 18, 641, 1951.
62. Lorkovlć, Min. Abs., 2, 430, 1925.
63. Sameshima, Bull. Chem. Soc. Japan, 6, 165, 1931.
64. Foshag, Gems and Gemology, Los Angeles, 7, 278, 1953 и ссылка 12.
65. Croll, Bull. Bur. Min. Res. Geol. Geophys., Australia 17, 1950; David, Geol. of Australia, London, Pt. III (3), 379, 1950.
66. См. Payne, Mau, J. Geol., 54, 345, 1916; MacDonald, Am. J. Sci., 242, 496, 1944; Lacroix, Bull. soc. min., 30, 219, 1907; Shimada, Dozono, Nippon Kagaku Zasshi, 78, 1661, 1957; Anderson, Am. Min., 20, 240, 1935.
67. Wahlstrom, Am. Min. 26, 551, 1941.
68. Mitchell, Rocks and Min., 22, 1115, 1947.
69. Lacroix, Min. de France, Paris, 3, 332, 1901.
70. Slorz, Die sekundäre authigene Kieselsaure, Berlin, Pt. 2, 184, 1931.
71. Barvíř, Abstr. in Zs. Kr., 31, 525, 1899.
72. См. Doelter, 176—182, 1914; см. также ссылку 42 и ссылки к разд. «Агат»; Slavik, Věst. Krái. České Spol. Nauk, № 16, 1942; №. 16, 1946; Tolman, Econ. Geol., 22, 407, 1927; Hoss, Heidelberg. Beitr. Min. Pet., 6, 59, 1957; White, Brannock, Murata, Econ. Geol., 15th Ann. Vol., Pt. I, 99, 1955.
73. Pough, Am. Min., 32, 38, 1947.
74. Bailey, Am. Min., 6, 565, 1941; Schelt, Min. Mitt., 29, 263, 1910.
75. Shurtz, J. Geol., 59, 60, 1951.
76. Abbolito, Per. min. Roma, 19, 117, 1950.
77. Baker, Australian J. Botany, 8, 69, 1960.
78. Baker, Jones, Milne, Australian J. Agricult. Res., 12, 473, 1961.
79. Kimura et al., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73, 589, 1952
80. Muraoka, Bull. Geol. Surv. Japan, 2, 74, 1951.
81. Ure, Dictionary of Arts, Manufact. and Mines, New York, 1, 1853, art. on «Lapidary».

КИТИТ

Китит — минерал тетрагональной сингонии, относящийся к тетрагонально-трапецоэдрическому классу симметрии (4 2 2). Эта характеристика минерала установлена с помощью рентгеноструктурных исследований, на основании которых были определены две энантиоморфные пространственные группы — $P4_12_1$ и $P4_32_1$. Данные по морфологии кристаллов китита отсутствуют. Это вещество известно только в виде микрокристаллического синтетического материала [1], образующего преимущественно квадратные пластинки размером до 0,05 *мм*. Пластинки, вероятно уплощенные перпендикулярно (001), оптически отрицательны и имеют показатели преломления *No* 1,522 и *Ne* 1,513. Удельный вес 2,50 (как измеренный, так и вычисленный). Характер спайности и твердость минерала не известны.

Параметры элементарной ячейки китита: a_0 7,456, c_0 8,604 Å (рассчитано по порошковым дифрактограммам с использованием кварца в качестве внутреннего стандарта). На элементарную ячейку приходится $Si_{12}O_{24}$. В табл. 41 приведены межплоскостные расстояния по данным порошкограммы. Основу кристаллической структуры [2] китита составляют тетраэдры SiO_4, связанные друг с другом всеми вершинами. 8 атомов кремния и 24 атома кислорода занимают общие положения 8 (*b*) и распределены по спирали с осью четвертого порядка, расположенной параллельно оси *c*. Спирали связаны атомами кремния, занимающими специальные положения 4 (*a*) на диагональных осях второго порядка. Эти четыре атома кремния в свою очередь соединены с атомами кислорода каждой из четырех соседних спиралей. Координаты атомов приведены в табл. 42, а на фиг. 112 показана проекция структуры на плоскость (001). Структура китита сходна со структурой β-сподумена — $LiAlSi_2O_6$ [4].

Китит был получен искусственно путем нагревания высушенной кремнекислоты, используемой в промышленности («аналитический реагент кремнекислоты»), в воде, содержащей щелочи, либо в виде карбонатов или гидроокислов Li, Na или K, либо в виде Na_2WO_4. Концентрация щелочей была небольшой (в автоклаве содержалось, например, 1 *мл* 0,01 н. раствора NaOH на 20 *мл* H_2O), а величина отношения $SiO_2 : H_2O$ при этом не имела значения. Китит наряду с небольшими количествами кварца или кристобалита был получен в интервале температур 380—

Таблица 41

МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ КИТИТА ПО ДАННЫМ ПОРОШКОГРАММ

hkl	*d*, Å	Относительная интенсивность	*hkl*	*d*, Å	Относительная интенсивность
100	7,46	чс	303	1,879	0,5
101	5,64	0,5	400	1,864	1
110	5,28	0,5	—	1,667	0,5
111	4,50	2	—	1,636	ос
102	3,72	7	—	1,589	ос
201	3,42	10	—	1,562	0,5
112	3,33	2	—	1,489	0,5
211	3,11	2	—	1,441	ос
113	2,516	0,5	—	1 412	0,5
222	2,246	0,5	—	1,389	ос
213	2,174	0,5	—	1,366	ос
004	2,148	0,5	—	1,321	ос
312	2,067	0,5	—	1,246	ос
114	1,988	ос			

чс — чрезвычайно слабая

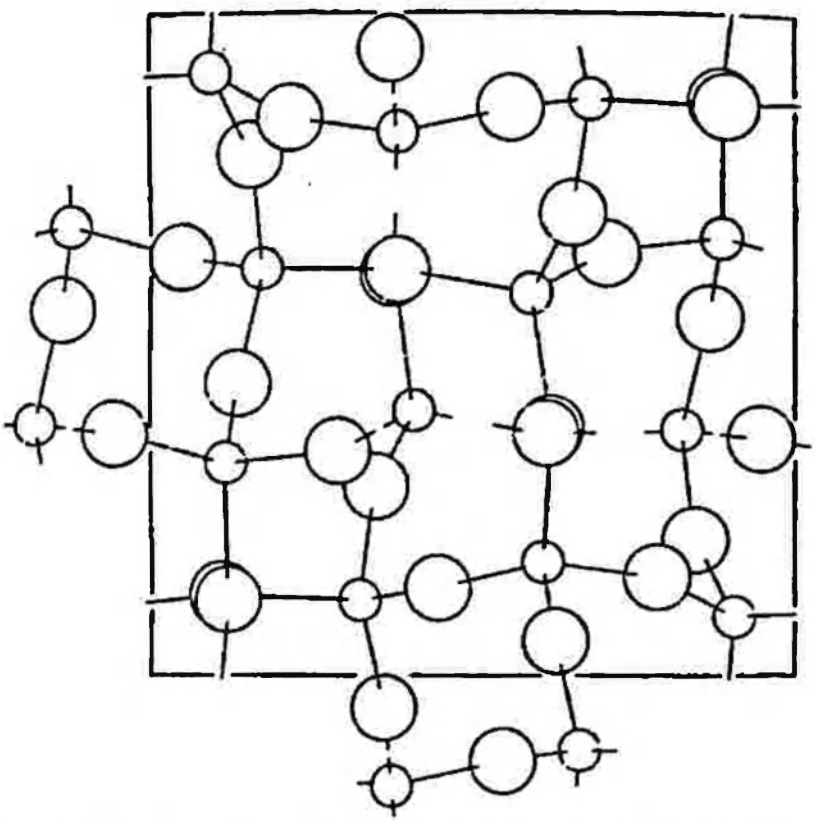
ос — очень слабая

Таблица 42

КООРДИНАТЫ АТОМОВ В КИТИТЕ

Атомы	Положение	Координаты		
		x	*y*	*z*
Si_1	8 (*b*)	0,326	0,120	0,248
Si_2	4 (*a*)	0,410	—	—
O_1	8 (*b*)	0,445	0,132	0,400
O_2	8 (*b*)	0,117	0,123	0,296
O_3	8 (*b*)	0,344	0,297	0,143

585° С и при давлении 5000—18 000 *фунт/кв. дюйм* (350—1260 *атм*). Гель кремнезема, полученный путем гидролиза ортосиликата тетраэтила, также успешно использовался для этих целей. При гидротермальной кристаллизации аморфной кремнекислоты при температуре 325—440° С и давлении 15 000—59 000 *фунт/кв. дюйм* (1050—4130 *атм*) в большинстве случаев сначала происходило образование метастабильного кристобалита, затем метастабильного китита и, наконец, стабильной фазы — кварца [6]. В этой системе достижению равновесия в



Фиг. 112. Распределение атомов в китите в проекции на плоскость (001).
Маленькие кружки — атомы кремния, большие — атомы кислорода.

большей степени благоприятствует увеличение давления, чем повышение температуры.

Китит растворим в холодной HF. При прокаливании на воздухе при 1620° в течение 3 *час* микрокристаллический китит полностью превращался в кристобалит, а при прокаливании при 1100° в течение 37 *час* имело место лишь небольшое изменение фазы, если оно вообще происходило. Превращение китита в другие известные полиморфные модификации SiO_2 легко осуществляется при его прокаливании в присутствии Na_2WO_4 в пределах тех температур, при которых устойчивы получаемые модификации. Китит можно сопоставить с одной из ранее отмечавшихся, но недостаточно охарактеризованных полиморфных модификаций, присутствовавших в виде промежуточных фаз при превращении кремнекислоты в кристобалит в процессе прокаливания. Китит не известен в природном состоянии. Этот минерал назван по имени его первооткрывателя Пауля П. Кита.

Ссылки на литературу

1. Keat, Science, 120, 328, 1954.
2. Shropshire, Keat, Vaughan, Zs. Kr., 112, 409, 1959.
3. Endell, Kolloid. Zs., 111, 19, 1948.
4. Skinner, Evans, Am. J. Sci., 258A, 312, 1960.
5. Sosman, Science, 119, 738, 1954.
6. Carr, Fyfe, Am. Min., 43, 908, 1958.

КОЭСИТ

Коэсит. Кремнезем С (Silica C). Коэсит (Coesite) по Сосмэну (Sosman, Science, 119, 738, 1954).

СТРУКТУРА

Относительно оси *a* структура коэсита пространственно точно псевдогексагональна, причем $a_0 = b_0$ и $\beta = 120°$, но в действительности она моноклинная и относится к призматическому классу симметрии, как это устанавливается на основании рентгенограмм, полученных методом монокристалла. Например, на нулевой слоевой линии (010) рентгенограмм Вайсенберга или прецессионных рентгенограмм обнаруживаются три центральные оси решетки, расположенные так, что каждая ось образует угол 60° с идентичными межплоскостными расстояниями, и соответствующие направлениям оси *a*, оси *c* и биссектрисе угла между этими осями. Однако изменение интенсивности этих рефлексов и отсутствие некоторых рефлексов указывают на то, что ось *b* в действительности не является осью симметрии шестого порядка.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Положение	Первое ($C2/c$)	Второе ($C2/c$)	Третье ($B2\ b$)
a_0, Å	7,23	7,16	7,17
b_0, Å	12,52	12,39	7,17
c_0, Å	7,23	7,16	12,38
β	120°	120°	120°
$a_0 : b_0 : c_0$	0,577:1:0,577	0,578:1:0,578	1:1:1,726
Z	$Si_{16}O_{32}$	$Si_{16}O_{32}$	$Si_{16}O_{32}$
Удельный вес (вычисленный)	2,85	2,93	2,93
Литературный источник	[2]	[4]	[3]

Элементарная ячейка коэсита, принятая здесь, относится к базо-центрированной решетке (при обычной установке моноклинного кристалла с горизонтальной осью *b*). В этом случае про-

странственная группа минерала будет $C2/c$ (на основании не вполне удовлетворительных данных по его голоэдрическим формам) или Cc. В случае вертикального расположения оси симметрии при взаимозаменяемости b и c пространственная группа может быть отнесена к $I2/a$, к $A2/a$ либо к $B2/b$, при структурных исследованиях применялся третий из этих вариантов описания пространственной группы [3].

Порошковые рентгенограммы синтетического коэсита приведены в табл. 43. В большинстве случаев линии на порошкограммах не могут быть проиндицированы однозначно вследствие псевдосимметрии минерала. Данные индексы приведены для тех линий, которые наблюдаются на рентгенограммах, полученных по методу монокристаллов, как самые интенсивные.

Кристаллическая структура коэсита построена из тетраэдров SiO_4, связанных в трехмерный каркас определенного типа, отличающийся от решеток других полиморфных модификаций SiO_2, но сходный с каркасом полевых шпатов. Этот каркас

Таблица 43

ПОРОШКОВЫЕ РЕНТГЕНОГРАММЫ ДЛЯ КОЭСИТА

hkl	*d*, наблюденное	*d*, вычисленное	*I*, по дифрактограмме
020	6,217	6,198	5
021	4,40	4,383	5
130,111	3,432	3,439	50
002,040,$\bar{2}$21	3,098	3,099	100
220	2,77	2,772	15
131	2,68	2,705	15
201,$\bar{2}$41	2,350	2,343	5
112,150	2,303	2,302	10
240,22$\bar{3}$	2,195	2,191	10
151,310,132	2,034	2,038	10
$\bar{3}$30	1,846	1,848	10
$\bar{2}$61	1,789	1,789	10
260,222	1,716	1,717	15
113,$\bar{3}$52,17$\bar{1}$	1,711	1,703	10

Синтетический материал; параметры элементарной ячейки a_0 7,16 Å; b_0 12,39Å; c_0 7,16 Å; фильтрованное Cu-излучение (?), Å.

состоит из двух типов колец четырех тетраэдров, одни из которых расположены параллельно (010), а другие приблизительно параллельны (001). Каждое такое кольцо восемью внешними атомами кислорода связано с другими тетраэдрами, вследст-

Таблица 44

КООРДИНАТЫ АТОМОВ В КОЭСИТЕ

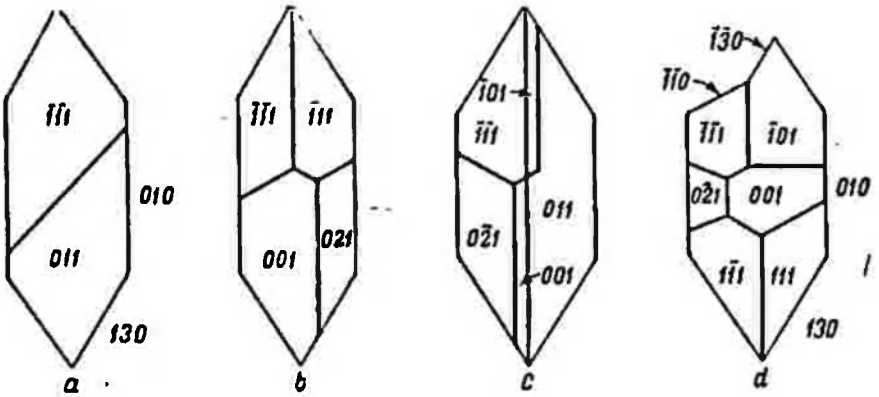
Атомы	x	y	z
Si_1	0,1403	0,0735	0,1084
Si_2	0,5063	0,5388	0,1576
O_1	0	0	0
O_2	0,5	0,75	0,1166
O_3	0,2694	0,9405	0,1256
O_4	0,3080	0,3293	0,1030
O_5	0,0123	0,4726	0,2122

вне чего образуются диагональные цепочки, перекрещивающиеся периодически через один уровень в плоскостях параллельно (001). Эти цепочки не связываются на одном и том же уровне, но соединяются с кольцами трансляционно-эквивалентных цепочек на уровнях, расположенных ниже и выше. Координаты атомов в коэсите приведены в табл. 44.

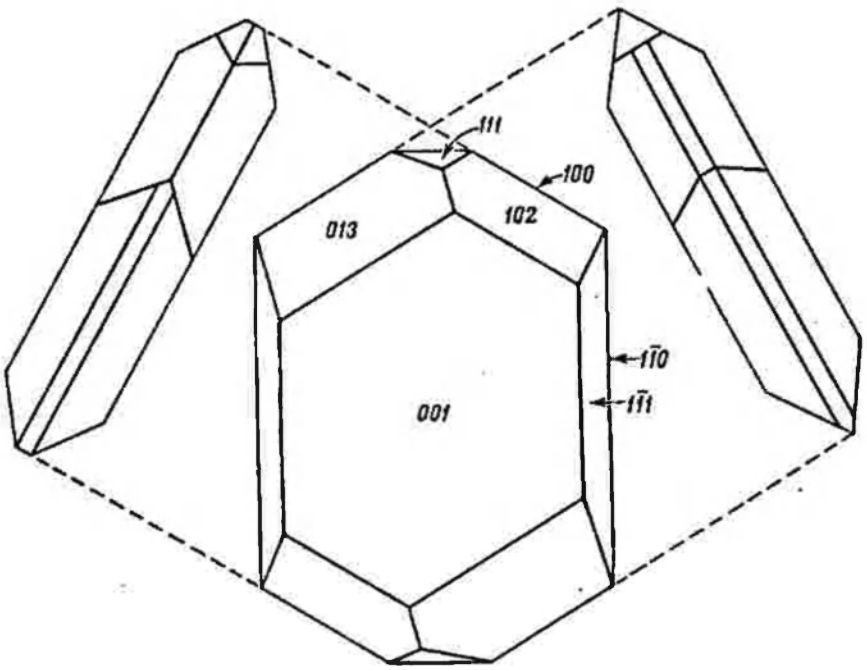
МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ

Синтетические кристаллы обладают иногда простым гипсоподобным габитусом, они уплощены по {010}, удлинены по оси c и имеют хорошо развитые грани {130}, вершинные грани {001}, {011}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}\bar{1}$1}, {$\bar{1}$11} и другие формы. Грани отдельных ограничивающих форм обычно либо неполностью развиты, либо имеют различные размеры. В большинстве случаев кристаллы лишены хорошо развитых зон, обладают разнообразным габитусом с неоднородно развитыми эквивалентными гранями индивидуальных форм. Ориентировка осей и идентичность главных граней могут быть незаметными с первого взгляда. Почти всегда присутствуют грани {010}, обычно в виде преобладающей формы, и обычно имеются одна или большее число граней {130}. Некоторые формы кристаллов показаны на фиг. 113 и 114.

Поскольку $\beta = 120°$, пары таких граней, как (001) и ($\bar{1}$01) или (011) и ($\bar{1}$11), имеют один и тот же угол ϱ и их нельзя различить морфологически. Сходным образом изометричные пластинчатые кристаллы, параллельные (010), могут иметь гексагональные очертания (хотя при микроскопическом изучении выявляется их асимметрическое строение). Выбор между двумя направлениями оси a может быть подтвержден рентгенограммой монокристалла; для обоих положений $\beta = 120°$, но в одном случае мы имеем



Фиг. 113. Кристалл коэсита в базо-центрированном положении.



Фиг. 114. Кристалл коэсита в объемно-центрированном положении.

Таблица 45

ТАБЛИЦА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ УГЛОВ ДЛЯ КОЭСИТА

Форма	φ	ρ	φ_2	$\rho_2=B$
c 001	90°00′	30°00′	60°00′	90°00′
b 010	0 00	90 00	—	0 00
l 130	33 42	90 00	0 00	33 42
m 110	63 26	90 00	0 00	53 26
w 011	45 00	39 15	60 00	63 26
v 021	26 34	52 14	60 00	45 00
D $\bar{1}01$	−90 00	30 00	120 00	90 00
r 111	71 34	61 18	10 20	73 54
R $\bar{1}11$	−45 00	39 15	120 00	73 54

Моноклинный, призматический—2/*m*; $a:b:c=0{,}577:1:0{,}577$; $\beta=120°$; p_0, q_0; $r_0=1:0{,}581$; $p_0'=1{,}1547$, $q_0'=0{,}5773$, $x_0'=0{,}577$).

базо-центрированную ячейку (которая принята здесь), а в другом — объемно-центрированную ячейку. В табл. 45 приведены значения кристаллографических углов [1] для коэсита.

ДВОЙНИКОВАНИЕ

Двойники коэсита по {100} и {021} наблюдались при рентгеновском изучении методом монокристалла [2]. При двойниковании по {021} плоскость двойникования расположена точно под углом 45° к b^* и c^*, так как $d(001)=d(020)$. Распознать двойники путем морфологических измерений невозможно вследствие четкой гексагональной псевдосимметрии, обусловливающей точное совпадение неоднозначных плоскостей в разных индивидах двойников. Все грани сдвойникованных кристаллов могут быть индицированы на основании единой решетки. Сходным образом никакого удвоивания рефлексов на рентгенограммах монокристалла не наблюдается. Однако двойникование по {100} можно установить на основании распределения *n*-уровней рентгенограмм обратной решетки, а по {021} — на основании соответствующим образом ориентированного нулевого уровня рентгенограмм, т. е. на тех рентгенограммах двойниковых кристаллов, на которых видны отражения, не соответствующие отражениям несдвойникованной решетки. В двойниках по {021} наблюдались входящие углы 90° между гранями (010) сдвойникованных индивидуумов.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Данные по спайности отсутствуют. Бесцветный и прозрачный. Блеск стеклянный. Твердость коэсита по шкале Мооса не известна, но она больше, чем у кварца, и, очевидно, составляет около 7,5. Твердость [5], определенная по методу Кноопа, несколько меньше твердости шпинели и топаза. Было установлено [5], что удельный вес синтетического материала составляет 3,01, а при более поздних исследованиях [6] получили значение 2,93± ±0,02. Последняя величина больше соответствует удельному весу, вычисленному на основании определения параметров элементарной ячейки и количества формульных единиц в элементарной ячейке, равного 16, которое устанавливается по возможным эквивалентным положениям в этой пространственной группе. Бо́льший удельный вес (3,01), возможно, обусловлен примесью неустановленного материала в виде твердого раствора.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бесцветный. Двуосный, положительный.

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ (БЕЛЫЙ СВЕТ)

Np	*Nm*	*Ng*	2 *V*	Литературный источник
1,599	—	1,604	54°	[5]
1,593	—	1,597	64	[9]
1,594	—	1,597	61	[10]

Эти данные получены на синтетических минералах. Оптическая ориентировка не известна. Природные и синтетические материалы обычно настолько мелкозернисты, что по ним можно определить только среднюю величину показателя преломления (~1,595—1,60).

СОСТАВ

Основной компонент — двуокись кремния SiO_2. Полные количественные анализы отсутствуют, однако такие методы анализов [5], как полный возгон при прокаливании с бифтористым аммонием и превращение коэсита без потери веса в кварцевое стекло и кристобалит в процессе прокаливания при 1700°, указывают на то, что это вещество почти целиком состоит из SiO_2. Спектральные анализы [7] природного коэсита с примесью кварца из кратера Метеор показали, что образец содержал более 99% SiO_2 и менее 1% других катионов (не определенных). Изменения соста-

ва коэсита можно ожидать вследствие замещения Si на Al (и, возможно, на Fe^{3+} при высоких температурах) с компенсацией свободных валентностей путем вхождения в интерстициальные позиции щелочей или H_3O. Возможно также замещение SiO_4 на $(OH)_4$.

Коэсит почти нерастворим в HF при комнатной температуре, но он легко растворяется в расплавленном бифтористом аммонии.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Природный коэсит впервые был найден в 1960 г. в кратере Метеор, Аризона, хотя искусственно он был получен еще в 1953 г. Кратер Метеор представляет собой чашеобразное углубление (шириной около 4000 футов и глубиной 570 футов), образовавшееся при падении гигантского метеорита. Дно кратера выполнено делювиальными и аллювиальными отложениями и плейстоценовыми озерными осадками, залегающими на линзообразной залежи брекчированных пород мощностью до 600 футов. Вмещающие породы представлены белыми мелкозернистыми сахаровидными кварцевыми песчаниками, так называемыми песчаниками Кокошио пермского возраста, которые местами переплавлены в кварцевое стекло. Коэсит в больших количествах встречается в этих песчаниках в зонах скалывания и в локально сдавленных участках в виде мелкозернистой, почти изотропной основной массы, в которую включены раздробленные зерна кварца. Кроме того, коэсит в подчиненном количестве наблюдается в песчаниках, которые большей частью превращены в стекло. В этом кварцевом стекле также встречается кристобалит с $N=1{,}483$. Коэсит образовался при внезапном повышении давления до величины более 20 *кбар* и, по-видимому, при высокой

СИНТЕЗ [11]

Первоначально коэсит получен при прокаливании смеси метасиликата натрия и дифосфата аммония до температуры от 500 до 800° и при давлении 35 000 *атм* в течение примерно 15 *час*. Скорость этой реакции сильно замедляется при температурах ниже 500°. Кроме фосфата натрия, для синтеза коэсита успешно применялись другие плавни — борная кислота, хлористый аммоний, ванадистый аммоний и фторо-бромистый калий, а вместо метасиликата натрия может быть использован силикат калия. Присутствие щелочей нежелательно, так как при этом могут образоваться щелочные силикаты; вероятно, самым подходящим исходным материалом для синтеза коэсита является «кремнекислота» — $SiO_2 \cdot nH_2O$. Это вещество полностью превращается в коэсит при температуре 580° и давлении 30 *кбар* в течение 1 *час*, и скорость этого превращения увеличивается с повышением температуры в пределах поля устойчивости коэсита. Коэсит (в течение 1 *час* или менее) образуется из сухого кварца при температуре выше 1200° и при достаточно высоком давлении. Но при более низких температурах для образования коэсита за тот же промежуток времени необходимо присутствие некоторого количества H_2O. Коэсит был получен также при реакции элементарного Si с Ag_2CO_3 (при этом выделялись Ag и SiO_2) и вследствие прямого превращения порошкообразного кремния, кварцевого стекла, кварца, тридимита и кристобалита. В результате получены идиоморфные кристаллы размером до 1 *мм*.

Были составлены два уравнения кривой фазового равновесия, разделяющей поля устойчивости кварца и коэсита: $P=22{,}5T+9500$ [12] и $P=19{,}5+0{,}0112T$ [13] (P — давление, *бар*; T — температура, °C). Поле устойчивости коэсита располагается в области высоких давлений. Коэсит существует метастабильно при

Ссылки на литературу

1. Ramsdell, Am. Mln., 40, 975, 1955, по методу Вайссенберга.
2. Отношение осей по ячейке, определенной путем рентгеноструктурной съемки синтетических кристаллов Коэсом (Coes, Science, 118, 131, 1953). Симметрия, вероятно, триклинная, как первоначально установил Коэс.
3. Zoltai, Buerger, Zs. Kr., 111, 129, 1959.
4. Dachille, Roy, Zs. Kr., 111, 451, 1959. Порошкограмма приведена также Коэсом (Coes, 1953); Бойдом и Инглэндом (Boyd, England, J. Geophys. Res., 65, 749, 1960) и Хитаровым Н. И., Слуцким А. Б., Арсеньевой Р. Б., Геохимия, 8, 666, 1957.
5. Coes, 1953.
6. Dachille, Roy, 1959.
7. Chao, Shoemaker, Madsen, Science, 132, 220, 1960.
8. Pecora, GeoTimes, 5, № 2, 16, 1960.
9. Boyd, England, 1960.
10. Хитаров Н. И., Слуцкий А. Б., Арсеньева Р. Б., 1957.
11. Coes, 1953; Griggs, Kennedy, Am. J. Sci., 254, 722, 1956; MacDonald, Am. J. Sci., 251, 749, 1956; Dachille, Roy, 1959; Хитаров Н. И. и др., 1957; Boyd, England, 1960.
12. MacDonald, 1956.
13. Boyd, England, 1960.
14. Dachille, Roy, 1959.
15. Rogers, Am. J. Sci., 19, 195, 1930.
16. Chao, Fahey, Littler, Science, 133, 882, 1961.
17. Cohen, Bunch, Reid, Science, 134, 1621, 1961.

СТИШОВИТ

Стишовит. Новая полиморфная модификация по С. М. Стишову и С. В. Поповой (Геохимия, № 10, 837—839, 1961). Стишовит по Чао и др. (Chao, Fahey, Littler, Milton, J. Geophys. Res., 67, № 1, 1962).

Стишовит — минерал тетрагональной сингонии, относящийся к дитетрагонально-дипирамидальному классу симметрии (4/*m* 2/*m* 2/*m*) на основании изоструктурной связи с рутилом, установленной по данным рентгеновских порошкограмм [1]. Пространственная группа $P4/mnm$. Параметры элементарной ячейки [2]: a_0 4,1790 Å, c_0 2,6649 (±0,0004). На элементарную ячейку приходится Si_2O_4. В табл. 46 приведены индицированные межплоскостные расстояния. Стишовит — первый минерал, в котором Si находится в октаэдрической, а не тетраэдрической координации по отношению к кислороду.

Микротвердость вдавливания (micro-indentation method) составляет 2080 *кг/мм*^{2} в направлении, параллельном удлинению, и 1700 *кг/мм*^{2} в направлении, перпендикулярном ему. Данные по спайности отсутствуют. Удельный вес стишовита 4,35 (измерен на синтетическом материале) и 4,28 (вычислен на основании параметров элементарной ячейки неанализированного природного материала). Стишовит плотнее коэсита (2,93) и кварца (2,65). Бесцветный и прозрачный. Оптически одноосный, положительный: $No=1{,}799$, $Ne=1{,}826$ (±0,002) (для синтетического минерала) [1]; удлинение положительное.

Основной компонент SiO_2. Химические анализы природного материала отсутствуют[1]. В HF стишовит менее растворим, чем коэсит, и гораздо меньше, чем кварц. При прокаливании на

[1] Новые данные о соотношениях кварца и плотных модификаций SiO_2, коэсита и стишовита были получены советскими исследователями (Рябинин и др., Изв. АН СССР, сер. геол., № 8, 1963), в частности, были уточнены термодинамические области устойчивости плотных модификаций и впервые произведено детальное микроскопическое изучение соотношений этих фаз и форм их кристаллизации. В результате изучения стишовита из кратера Метеор, Аризона, США, была получена кривая (время — температура) его перехода в кварцевое стекло. Из этих данных следует, что в условиях земной поверхности стишовит может возникать только при падении метеоритов (Skinner B. J., Fahey J. J., Journ. Geophys. res., 1963, 68, 19, 5595). Стишовит получен при переходе клиноэнстатита в форстерит в условиях высоких давлений (Sclar C. B. et al., Journ. Geophys. res., 69, № 2, 325, 1964). — *Прим. ред.*

Таблица 46

ПОРОШКОГРАММЫ СТИШОВИТА

d (вычисленное)	hkl	Природный [2]		Искусственный [1]	
		d (измеренное)	I	d (измеренное)	I
2,955	110	2,959	100	2,95	100
2,247	101	2,246	18	2,24	30
2,089	200			2,09	1
1,979	111	1,981	35	1,98	42
1,869	210	1,870	13	1,87	21
1,530	211	1,530	50	1,53	72
1,478	220	1,478	18	1,476	30
1,332	002	1,333	9	1,326	15
1,322	310	1,322	4		
1,202	221	1,201	1	1,203	2
1,234	301	1,235	25	1,234	42
1,215	112	1,215	9	1,215	11
1,184	311	1,185	2	1,181	4
1,159	320	1,159	7		
1,123	202	1,123	1		
1,085	212	1,084	1	1,086	3
1,063	321	1,062	2	1,063	4
1,045	400	1,045	2	1,044	5
1,014	410	1,013	1	1,014	5
0,9895	222	0,9900	6	0,987	15
0,9850	330	0,9850	2		
0,9473	411	0,9475 α_1	4	0,947	11
		0,9470 α_2	2		
0,9383	312	0,9382 α_1	3	0,940	7
		0,9375 α_2	2		
0,9345	420				
0,9239	331				
0,8818	421	0,8824 α_1	0,7	0,881	3
		0,8813 α_2	0,3		
0,8689	103	0,8691 α_1	2	0,876	3
		0,8683 α_2	1		
0,8507	113	0,8506 α_1	1	0,851	2
		0,8501 α_2	0,7		
0,8358	430				
0,8221	402	0,8220 α_1	2	0,823	11
		0,8215 α_2	1		
0,8196	510	0,8194 α_1	2	0,819 α_1	15
		0,8193 α_2	1	0,819 α_2	7
0,8067	412	0,8065 α_1	1	0,8065 α_1	9
		0,8065 α_2	0,7	0,8065 α_2	4
0,8023	213	0,8023 α_1	6	0,8023 α_1	21
		0,8022 α_2	2	0,8023 α_2	11
0,7975	501,431	0,7975 α_1	4	0,7972 α_1	21
		0,7973 α_2	1	0,7971 α_2	11
0,7921	332	0,7920 α_1	4	0,7919 α_1	21
		0,7919 α_2	2	0,7919 α_2	11

Рентгенограммы сняты в камере диаметром 114 мм; Cu-излучение, фильтр никелевый.

Межплоскостные расстояния вычислены из основания ячейки с параметрами: a_0=4.1790 Å, c_0=2,6649 Å.

воздухе при 900° С стишовит превращается в кристобалит. Впервые получен в 1961 г. советскими исследователями С. М. Стишовым и С. В. Поповой при температуре 1200—1400° и давлении выше 160 *кбар* (истинное давление, по-видимому, было примерно на 30% меньше указанной величины из-за ошибок при калибровке установки [3]). Искусственный стишовит представлен игольчатыми кристаллами и лейстами длиной почти до 0,5 *мм*. Позднее были обнаружены [2] исключительно мелкие зерна стишовита размером менее 1 *мк*, ассоциирующие с коэситом и кварцевым стеклом в песчаниках кратера Метеор, Аризона. Полагают, что образование стишовита и коэсита в данном случае обусловлено сильным давлением и высокой температурой, которые имели место при падении очень крупного метеорита.

Ссылки на литературу

1. Стишов С. М., Попова С. В., Геохимия, № 10, 837—839, 1961.
2. Chao, Fahey, Littler, Milton, J. Geophys. Res., 67, № 1, 1962.
3. Kennedy, LaMori, Progress in Very High Pressure Research, New York, 304—313, 1961.

ПРИРОДНЫЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ СТЕКЛА

Природные стекла, близкие по составу к кварцевому стеклу, разделяются на два главных типа: фульгуриты, образовавшиеся при ударе молнии в породы, особенно в кварцевые пески, и метеоритные стекла, образовавшиеся при падении метеоритов на кварцевые пески или песчаники. К природным кремнеземистым стеклам можно отнести также зольные стекла, образовавшиеся при сгорании растительного материала, хотя они содержат несколько меньше кремнезема, чем фульгуриты и метеоритные стекла. Ниже приводится общее описание этих образований и искусственных кварцевых стекол.

Известны еще многие другие типы природных стекол. Вулканические стекла, например обсидиан, представляют собой магматические породы, которые остыли настолько быстро, что кристаллизация не успела произойти. Эти породы содержат до 80% SiO_2. Тектиты — это группа природных стекол, образующих небольшие скопления глобулярной, каплевидной или другой флюидальной формы, часто измененные выветриванием и встречающиеся во многих частях земного шара. К ним относятся также молдавиты Центральной Европы, австралиты Австралии, биллитониты Восточной Индии и шониты (shonites) Швеции. Содержание SiO_2 в тектитах, обычно равное 68—82%, меньше, чем во многих других типах фульгуритов и метеоритных стекол. Бедиазиты (bediasites) Техаса и некоторые другие тектиты включают линзовидные зерна или вытянутые нити кварцевого стекла. Удельный вес тектитов 2,30—2,46, а показатель преломления 1,48—1,52. Цвет тектитов от темно-зеленого до зеленовато- или буровато-черного или черного. Происхождение тектитов проблематично, но полагают, что оно внеземное[1]. Стекло также встречается в виде акцессорного компонента в некоторых метеоритах, особенно каменных. Оно слагает корки оплавления метеоритов или выполняет интерстиции и микроскопические включения в энстатите, тридимите или других компонентах. В некоторых метеоритах встречается полевошпатовое стекло (маскелинит); отмечалось также стекло с довольно низким показателем

[1] Различные новые данные о составе, свойствах, абсолютном возрасте и происхождении метеоритных стекол, тектитов, приводятся в подборке статей многих авторов в Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, № 6, 1964.— *Прим. ред.*

преломления, вероятно обогащенное кремнеземом. Милонитовые жилы и зоны, сложенные похожим на стекло материалом (псевдотахилиты), встречаются как в метеоритах, так и в земных породах.

ИСКУССТВЕННЫЕ КВАРЦЕВЫЕ СТЕКЛА

Кварцевое стекло обычно бесцветное и прозрачное. Но по мере увеличения количества тонких пор или пузырьков, захваченных вязким расплавом, такое стекло приобретает белую и молочно-белую окраску и становится менее прозрачным, тогда как при вытягивании у него появляется шелковистый блеск. Твердость около 7, т. е. почти такая же, как у кварца. Плотность $2{,}203 \pm 0{,}001$ при 0°. Показатель преломления в натриевом свете (589,29 *ммк*) составляет 1,4585, а в белом свете — около 1,462. Светопреломление возрастает с увеличением содержания обычных примесей — Al, Fe, Mg, Ca и щелочей. Кварцевое стекло довольно прозрачно (хотя менее, чем кварц) в средней части спектра ультрафиолетовых лучей и совершенно непрозрачно для лучей с длиной волны менее 193 *ммк*. Теоретически, а часто и в действительности кварцевое стекло оптически изотропно, но в изделиях из стекла, которые подвергались механической или термической обработке, может возникать зернистое или волокнистое строение с двупреломляющими участками. Это явление отличается от двупреломления, вызываемого натяжениями, которое обычно имеет место в стекле. Кварцевое стекло оптически неактивно.

При облучении рентгеновскими и радиоактивными лучами [44] кварцевое стекло приобретает дымчато-бурую или буровато-фиолетовую окраску, которая быстро исчезает при температурах в несколько сотен градусов (при этом наблюдается голубая люминесценция). Интенсивность такой окраски неодинакова для различных материалов; иногда она различна и в разных частях одного куска стекла, причем окраска распределяется в виде прожилков или полос, по-видимому обусловленных соответствующим распределением Al или других примесей. В кварцевых стеклах, изготовленных из природных кварцевых кристаллов с различной интенсивностью окраски, которую они приобрели под воздействием радиоактивного облучения, намечается такой же характер распределения окраски [2]. У кварцевого стекла проявляется триболюминесценция. Оно может иметь слабую зеленую флюоресценцию под действием рентгеновских или электронных лучей, но в ультрафиолетовых лучах видимой флюоресценции не наблюдается.

На дифрактограмме кварцевого стекла имеется один широкий пик, соответствующий межплоскостному расстоянию 4,32 А.

Структура кварцевого стекла представляет беспорядочный трехмерный каркас, в котором каждый атом кремния находится в тетраэдрической координации по отношению к четырем атомам кислорода и каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, причем каждые две связи кислорода примерно диаметрально противоположны. Однако связи тетраэдрических групп Si-O-Si друг с другом лишены закономерной ориентировки. Таким образом, каждый атом окружен определенным количеством ближайших соседних атомов, расположенных на определенных расстояниях, что обусловливает появление дифракционного эффекта, но какая-либо периодичность структуры во всех трех измерениях у стекла отсутствует, и поэтому оно не считается кристаллическим веществом [3].

Кварцевое стекло не имеет определенной точки плавления, но с повышением температуры оно становится все менее вязким. Стекло легко размягчается в пламени кислородно-водородной горелки. При температуре ниже 1710°, т. е. ниже температуры плавления кристобалита, кварцевое стекло термодинамически неустойчиво. Теоретически при охлаждении до температуры ниже 1710° кварцевое стекло должно раскристаллизовываться в ту кристаллическую полиморфную модификацию кремнезема, которая устойчива при данных температурах, например в тридимит при 870—1470°. Однако в действительности при любых температурах ниже 1710° образуется кристобалит в виде стабильной или метастабильной фазы [1]. Скорость раскристаллизации незначительна при температурах ниже 1000° и сильно повышается при температурах выше примерно 1200°. Раскристаллизация в кристобалит начинается на поверхности стекла. Довольно быстро она происходит в молочном или непрозрачном расплаве кремнезема с множеством мелких пор и пузырьков. Эта кристаллизация заметно ускоряется в присутствии водяного пара.

ФУЛЬГУРИТЫ

Фульгуритами (от латинского слова fulgur — *молния*) называются стекловатые трубки и корки, образовавшиеся в результате местного плавления песков или обнаженных поверхностей

[1] В результате исследования процесса раскристаллизации кварцевых стекол методом инфракрасной спектрометрии (Флоринская В. А., Печенкина Р. С., Журн. физ. хим., 36, вып. 8, 1687, 1962) и рентгенографическим методом (Алексеев А. Г., Журн. физ. хим., 36, вып. 8, 1747, 1962) было установлено, что при температуре 620° кристаллизуется кварц, а при температурах 900—1425° — смеси разупорядоченного в разной мере низкотемпературного кристобалита с неизвестными модификациями SiO_2. — *Прим. ред*

горных пород при разрядах молний. Широко известны фульгуриты из кварцевых песков, которые имеют форму цилиндров диаметром до 1/2 дюйма или немного больше. Такие цилиндры обычно протягиваются вертикально от поверхности земли на глубину нескольких футов, причем диаметр их уменьшается и они разветвляются по мере углубления. Нередко встречаются фульгуриты длиной 20—30 футов, а иногда до 60 футов и более. Часто на трубках наблюдаются шишковатые утолщения — такие фульгуриты образовались, по-видимому, из пористых или загрязненных песков. Форма фульгуритов может быть изломанной и даже раздвоенной в местах залегания крупных галек. Фульгуриты иногда оканчиваются кулеобразными утолщениями, обычно сморщенными или уплощенными, ниже которых местами залегают отдельные пластинчатые или морщинистые включения стекла. В некоторых случаях на дальнейшее направление воздействия молнии указывают участки более сыпучего песка, возникшего вследствие оплавления его зерен с поверхности и уменьшения сцементированности.

Поверхность фульгуритов неровная, с прилипшими частицами песка, иногда бородавчатая, с шипами или нитевидными (волокнистыми) отростками, образовавшимися, по-видимому, из капелек расплавленного кремнезема. В стенках фульгуритов встречаются тончайшие отверстия округлой формы. Часто поверхность фульгуритов сморщена или испещрена бороздками и рубцами, направленными параллельно их оси, или покрыта крупными складками. Фульгуриты можно сравнить с высохшими стеблями растений. Иногда по поверхности фульгуритов протягиваются только два рубца, или валика, обусловливающие крыловидный облик этих образований в поперечном разрезе, либо 3 или 4 валика, вследствие чего в поперечном разрезе фульгуриты приобретают крестообразную форму или имеют вид двутавровой балки. Валики могут быть несколько уплощенными, подобно ребордам или фланцам [4]; в средней части эти фланцы, или валики, иногда имеют довольно темную окраску [5]. В ряде случаев валики расположены в виде спирали, хотя обычно такие спирали видны только на небольших участках фульгурита. Направление спиралей, очевидно, всегда правостороннее [6] (см. разд. «Симметрия» в гл. «Кварц»). Оси фульгуритов, как правило, искривлены, однако описывались и фульгуриты, имеющие форму спирально закрученного цилиндра [7] (также правостороннего). Происхождение неровностей поверхности фульгуритов не выяснено. В основном они, видимо, отражают первичные особенности этих образований, хотя в некоторой степени могут быть обусловлены и усадкой фульгуритов, в то время когда они еще представляли собой вязкий расплав.

Фульгуриты — пустотелые образования; форма внутренних полостей фульгуритов в поперечном разрезе иногда почти округлая, но чаще она грубо эллиптическая, угловатая или зазубренная. В разных сечениях фульгурита эта полость может иметь различную форму. Внутренняя поверхность полостей гладкая и стекловатая, иногда с серебристым блеском, а в некоторых фульгуритах похожа на глазурь, причем местами отмечаются следы течения. Иногда через эти полости протягиваются стеклянные нити, которые образовались, по-видимому, в связи с тем, что фульгурит был сначала сжат, когда он представлял собой еще вязкий расплав, а затем снова был растянут. На стенках полостей иногда наблюдаются пузырьки, большей частью лопнувшие и поэтому имеющие вид округлых ячеек. Стенки фульгуритов обычно имеют толщину около 0,5—2 *мм*, иногда же они такие тонкие, как бумажный лист; причем не отмечается никакой зависимости между диаметром цилиндра и толщиной стенок. Зазубренная угловатая форма полостей и внутренние бороздки, возможно, образовались в результате разрывных нарушений и конечной усадки скоплений кварцевого стекла, подобно тому как возникла пиритогедральная симметрия в некоторых агатовых жеодах.

Образование полостей и пузырьков в стекле обычно связывается с расширением при нагревании воздуха, захваченного песками, а уплощенная форма фульгуритов — с давлением вмещающего песка на массу расплавленного стекла. В 1790 г. Уотте впервые предположил, что эти полости и пузырьки обусловлены расширением паров захваченной воды. Предполагалось также, что молния оказывает механическое воздействие на песок: в песке образуется полость, стенки которой оплавляются. Образование полостей можно связать также с испарением SiO_2 при воздействии молний с последующей усадкой еще довольно жидких скоплений стекла в условиях почти полного вакуума, обусловленного конденсацией этого газа при высокой температуре. Температура кипения SiO_2 2950° при 1 *атм* [8], а давление пара при 1900° равно около 19 *мм* [9]. Черная или темно-серая окраска в некоторых фульгуритах может быть вызвана рассеянными атомами элементарного Si, так как SiO_2 легко восстанавливается [10] до Si при очень высоких температурах в присутствии H, C и CO_2. Кремний плавится при 1420° и кипит при 2355° при 1 *атм*.

С поверхности фульгуриты имеют серовато-белую, желтовато-бурую, рыжевато-коричневую или бурую окраску, иногда темно-серую или черную. Часто поверхность фульгуритов испещрена черными или бурыми полосками или пятнами. Иногда бурая окраска появляется на участках, где фульгуриты пересекают слои песка, обогащенные железистыми примесями. В этих местах

фульгуриты обычно утолщены вследствие большой флюидности стекла в присутствии этого плавня. Стекло обычно бесцветно или местами окрашено в слабо-зеленоватый или желтоватый цвет. Оно изотропно; показатели преломления его близки к показателю преломления чистого кварцевого стекла (табл. 47). Стекло

Таблица 47

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И УДЕЛЬНЫЙ ВЕС ФУЛЬГУРИТОВ

N (белый свет)	Удельный вес	Литературный источник
1,462	2,203	(Кварцевое стекло)
1,461	2,20	[15]
1,462	—	[41]
1,462	1,05—1,25	[14]
1,465	2,21	[39]
1,457	—	[14]
—	2,197; 2,07	[11]
1,458	2,1	[28]

содержит от 90 до 99% SiO_2. Примеси представлены главным образом окислами железа, которые окрашивают стекло в желтоватый цвет, а также Al наряду со щелочами, Ca и Mg (табл. 48). Опубликовано несколько неполных анализов таких стекол [12], в которых указывались следующие содержания SiO_2 (%): 91,23; 92,6; 94,26; 95,91; 96,44; 97,3. По крайней мере в некоторых случаях содержание кремнезема в фульгуритах больше, чем во вмещающем песке [11].

Стекло включает множество пузырьков, которые во внешних частях стенок фульгуритов и в валиках меньше по размеру и более многочисленны. Пузырьки иногда имеют удлиненную форму и радиальное расположение. В периферических частях фульгуритов обычно присутствуют включения зерен кварца; эти зерна большей частью белые и непрозрачные или мутные, трещиноватые, видимо вследствие термического воздействия и инверсии при 573°. Прилипшие зерна кварца могут быть оплавлены с внутренней стороны. На зернах кварца иногда заметны псевдоморфозы или каемки кристобалита. Раскристаллизация самого стекла почти никогда не наблюдается. В стеклах немногих фульгуритов [13] отмечались мельчайшие кристаллиты неизвестного происхождения.

Сообщалось [14], что в фульгуритах содержатся включения муллита (?), по-видимому обусловленные диссоциацией примеси глинистого материала и диффузией Al в массе стекла. Удельный

Таблица 48

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФУЛЬГУРИТОВ (%)

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	93,8	99,0	93,4	88,46	91,66	90,2	97,3	92,6
Fe_2O_3	3,8	0,3	Следы	1,16	6,69	0,7	1,1	3,2
Al_2O_3		0,7	5	6,69		0,9		
CaO	0,6			0,17	0,38	0,1	2.0	3,5
MgO				0,17	0,12	0,5		
Na_2O				0,01	0,77	0,6	Следы	Следы
K_2O				2,68	0,73	0,5		
Прочие					0,33	6,5		
Сумма	98,2	100,0	98,4	99,80	100,68	100,0	100,4	99,3

1. Германия [42].
2. Нью-Джерси [14].
3. Австралия [40].
4. Западная Австралия [39].
5. Иллинойс [11]; прочие — потеря при прокаливании.
6. Голландия [13]; прочие — растворимые соли 0,9, углистое вещество 5,6.
7—8. Германия [11].

вес чистого стекла около 2,2 (см. табл. 47); гораздо меньший удельный вес имеют пористые стекла, а стекла с примесью Fe, кварцевых зерен и т. д. обладают наибольшим удельным весом. Песчаные фульгуриты могут быть очень хрупкими из-за большого количества пузырьков и трещин, радиально расходящихся от включенных зерен кварца.

Фульгуриты распространены повсеместно [15]. Основное условие их образования — наличие сухого диэлектрика, такого, как кварцевый песок, перекрывающий водоносные пласты или находящийся выше уровня грунтовых вод. Фульгуриты особенно обильны и довольно легко обнаруживаются в песчаных дюнах, например в дюнах Сахары [16]. Было подсчитано, что в пустыне Калахари на площадь около 8 кв. миль в среднем приходится свыше 2000 фульгуритов [17]. Большое количество фульгуритов обнаружено в промышленных песчаных карьерах в Атлантической береговой равнине [18] и в других районах. Иногда встречаются фульгуриты, имеющие разветвленную форму, образовавшуюся, по-видимому, в результате разряда молний. В Силезии около Олькуша на участке 200×100 футов было найдено 26 фульгуритов, расположенных в основном группами [19]. Известны ископаемые фульгуриты [20]. Еще в 1706 г. в Германии

были обнаружены образования, которые, несомненно, являлись фульгуритами. Фульгуриты, очевидно, известны и с более древних времен [21]. Их происхождение было разгадано в 1790 г. Витерингом [22], который нашел фульгурит под разрушенным молнией деревом. Описаны многочисленные эксперименты по получению искусственных фульгуритов при пропускании электрических разрядов через песок и другие материалы [23]. Фульгуриты образуются даже при обрыве линий высокого напряжения и падении их на песчанистые почвы. Образования, внешне похожие на фульгуриты, но возникающие при силицификации корней растений или в процессе конкреционного перераспределения вещества в песках, были названы псевдофульгуритами [24]. Псевдофульгуриты обычно сложены карбонатом кальция, лимонитом или халцедоновым кремнеземом.

Фульгуриты другого типа, которые можно назвать фульгуритами горных пород, в отличие от только что описанных песчаных образуются при разряде молнии в обнаженную поверхность горных пород [25]. Эти фульгуриты представляют собой тонкие стекловатые корки, от которых в породу отходят короткие трубки или канальцы, изнутри покрытые стеклом. В некоторых случаях удается установить, что расплавленное стекло выливалось через эти канальцы на поверхность. Фульгуриты горных пород описаны в граните, андезите, гиперстеновом базальте, слюдяном сланце, роговообманковом сланце, глаукофановом сланце, серпентините и других породах. Стекла фульгуритов этого типа иногда содержат небольшое количество кремнезема, что зависит от состава расплавленной породы. Они довольно текучи и в них наблюдается явление девитрификации [13]. Окраска, показатель преломления и удельный вес таких стекол колеблются в зависимости от их состава. Фульгуриты горных пород обычно встречаются на высоких горных пиках и могут быть настолько обильными (как, например, на вершине Малого Арарата в Армении), что придают обнажениям стекловатый, перфорированный облик. Фульгуриты этого типа впервые были установлены в 1786 г. Шоссером [27], описавшим стеклянные капли и пузырьки на граните из массива Монблан в Швейцарии. Шоссер также получил искусственные фульгуриты, используя электрический разряд от лейденских банок.

МЕТЕОРИТНЫЕ КВАРЦЕВЫЕ СТЕКЛА

В природе известны стекла, которые образовались в результате плавления кремнеземистых пород под воздействием сильного нагрева при ударе крупных метеоритов о земную поверхность.

Состав этих стекол определяется главным образом составом скальных пород или песков, на которые упал метеорит. Они представлены почти чистым кварцевым стеклом в тех случаях, когда образуются в некоторых пустынных песках, но иногда в них могут встречаться включения возгонов самого метеорита. Такие стекла исключительно устойчивы как химически, так и физически, и в отдельных случаях находки их, очевидно, указывают на существовавшие ранее метеоритные кратеры (ныне размытые). При падении метеоритов могли образоваться и менее устойчивые стекла, которые, возможно, были разрушены впоследствии при выветривании. Для природных стекол, относящихся главным образом к фульгуритам и метеоритным стеклам, которые близки по составу к кварцевому стеклу, было предложено [28] название «лешательерит», в честь французского химика Генри Ле Шателье (1850—1936 гг.).

Впервые метеоритное стекло описано [29] в кратере Метеор в Аризоне, где оно встречается по краям и на дне кратера (представляющего собой воронку около 4000 футов в диаметре и 570 футов глубиной) в виде бесцветных и белых скоплений и осколков. Это стекло по структуре варьирует от сильно пузырчатого до пористого, оно изотропно, $N = 1{,}460$. Удельный вес его нельзя определить точно из-за наличия в нем мельчайших пузырьков; было получено лишь очень низкое значение удельного веса — около 2,1. В шлифах этих стекол, как и в шлифах других метеоритных стекол, можно наблюдать структуры течения. Стекла иногда содержат нерасплавленные зерна кварца, в этом случае наблюдаются постепенные переходы от полностью расплавленного материала, в котором может отчасти сохраниться структура первичного песчаника, в породы с большим количеством кварцевых зерен, еще не оплавленных, но содержащих некоторое количество стекла в интерстициях. В нерасплавленных зернах кварца можно видеть ромбоэдрическую отдельность, которая, возможно, возникла при термическом воздействии, приведшем к инверсии кварца при 573°. Иногда в стекле присутствует в незначительном количестве кристобалит (коэсит?), образовавшийся, очевидно, в результате девитрификации. Стекло из кратера Метеор содержит около 98,6% SiO_2 и наряду со стеклами Ливийской пустыни, описанными далее, наиболее близко по составу к чистому кварцевому стеклу среди других природных стекол, помимо фульгуритов.

В Аравии у Вабара [30] кварцевое стекло встречается в больших количествах в виде шлаковых масс, разбросанных по поверхности; этим стеклом выполнены также стенки метеоритных воронок. Около воронок можно видеть кусочки первичного железного метеорита, среднего октаэдрита, который большей

частью распался и испарился при ударе о землю. Массы стекла в виде отдельных бомб, вероятно, были выброшены из кратеров при взрывах. Крупные бомбы, часто скрученной формы, имеют неправильное кавернозное строение, с поверхности они тусклые, темно-серые или черные. Они состоят в основном из голубовато-серого или буроватого стекла с большим количеством пузырьков размером до 6 *см*. Небольшие бомбы сложены внутри ячеистым снежно-белым стеклом, напоминающим пемзу. Снаружи они покрыты черным стеклом (часто только в виде тонкой оболочки) с глазурованной поверхностью и почти без пузырьков. Иногда в стекле содержится большое количество мелких черных магнитных шариков (размером в диаметре от 0,14 *мм* до размера пылевидных частиц), которые состоят из α-железа (Fe 91,2; Ni 8,8%). Эти металлические шарики образовались при конденсации возгонов метеорита, причем капельки падали вниз, в озеро расплавленного и кипящего в кратере кремнезема. Это стекло изотропное. В табл. 49 приведены анализы метеоритных стекол, а также

Таблица 49

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕТЕОРИТНЫХ СТЕКОЛ (%)

	1	2	3	4	5
SiO_2	98,20	92,88	68,88	86,34	89,81
TiO_2	0,23	0,12	3,64		
Al_2O_3	0,70	2,64	5,60		
Fe_2O_3	0,53	0,23	8,46		
FeO	0,24	0,53	7,92		
MnO	—	0,01	0,05		
NiO	0,02	—	0,28		
	0,01	0,47	2,03		
CaO	0,30	1,46	2,51		
Na_2O	0,33	0,42	0,03		
K_2O	0,02	1,61	1,43		
H_2O^+	0,03	0,32	0,03		
H_2O^-	0,03	0,11	0,05		
Сумма	100,64	100,81	100,91		
Удельный вес	2,206	2,10	2,31	2,296	2,284
N	1,4624	1,468	1,545		

1. Ливийская пустыня [33].
2. Полуостров Аравия, Вабар [30]; SrO 0,01; P_2O_5 — следы; белая разновидность.
3. Хенбери, центральная Австралия [30]; черная разновидность.
4—5. Гора Дарвин, остров Тасмания [46].

их показатели преломления и удельного веса. Высокое содержание Fe и Ni в темных стеклах, находящихся примерно в тех же соотношениях, что и в металле, обусловлено включениями возгонов металла из метеорита.

Кварцевое стекло в кратерах близ Хенбери в центральной Австралии [30] образовалось при плавлении железистых песчаников. Здесь встречаются многочисленные осколки первичного метеорита — среднего октаэдрита. Стекла тускло-бурые до черных, ячеистые с глазурованной и волнистой или буторчатой поверхностью. Эти стекла включают небольшое количество металлических шариков. В составе их отмечается относительно мало кремнезема и много железа (см. табл. 49).

На горе Дарвин на западном побережье острова Тасмания [31] и в Ливийской пустыне [32] обнаружены кварцевые стекла, не связанные с определенными кратерами или метеоритами. Однако предполагают, что они образовались при падении на землю крупных метеоритов. На горе Дарвин скопления стекла в виде пузырчатых и шлаковидных масс в ледниковых отложениях составляют тысячи тонн. Они содержат небольшие металлические шарики. Стекло изотропно, показатель преломления и плотность его несколько колеблются. Состав стекла приведен в табл. 49. В Ливийской пустыне кварцевое стекло встречается (в виде кусочков и глыб весом до 16 фунтов, частично изъеденных и сглаженных песчаными бурями) на поверхности в депрессиях между параллельными грядами очень больших песчаных дюн. Площадь распространения стекла в пределах этого района имеет грубо овальную форму и размер 130×53 *км*. Ливийское метеоритное стекло в небольших масштабах использовалось доисторическим человеком. Стекло частично прозрачное, бледно-зеленоватой окраски, с включениями пузырьков и белых сферолитов кристобалита. Содержание кремнезема в нем довольно велико (см. табл. 49), светопреломление и удельный вес также имеют небольшую величину. Происхождение стекол с горы Дарвин и из Ливийской пустыни рассматривалось также в отношении возможности земного образования тектитов [33].

ЗОЛЬНЫЕ СТЕКЛА

Шлакоподобные стекла с довольно большим содержанием SiO_2 могут образоваться при сгорании растительного вещества, особенно сена и пшеничной соломы. Широко известны стекла, образовавшиеся при сгорании стогов сена или соломы («соломенное стекло») [34] или при сгорании зерна [45]. В золах злаковых растений содержится до 5% неорганического остатка, обычно

богатого кремнеземом. Некоторые виды растений выделяют свободный кремнезем, например бамбук — в виде гелеподобного табашира в перегородках — пли овес — в виде опала в наружных клетках зерен.

Куски зольного стекла могут достигать по весу 20—30 фунтов. Цвет стекол варьирует от зеленого до дымчато-серого и черного. В пузырьках иногда содержится черное углистое вещество, которое, кроме того, может присутствовать в самом стекле в тонкорассеянном состоянии. В шлифах наблюдаются структуры течения; часто можно видеть также газовые пузырьки овоидной формы. Химический анализ зольного стекла, образовавшегося при сгорании соломы, приведен в табл. 50.

Таблица 50

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗОЛЬНЫХ СТЕКОЛ (%)

	1	2	3
SiO_2	66,04	57,40	70,11
Al_2O_3	1,55	1,81	0,48
Fe_2O_3	0,59	0,59	0,72
CaO	6,00	8,56	4,94
MgO	3,80	5,56	3,36
K_2O	11,98	13,58	8,76
Na_2O	6,88	8,98	7,97
Углистое вещество	2,69	3,16	1,88
Прочие			1,20
Сумма	99,53	99,64	99,42
N			1,502

1—2. Зольные стекла, Южная Австралия [38].

3. Зольное стекло, образовавшееся при сгорании соломы, Рамона, Калифорния [34]; прочие — TiO_2 0,04; MnO 0,11; H_2O (110°) 0,02; P_2O_5 1,03

Эти стекла отличаются от тектитов и песчаных фульгуритов довольно высоким содержанием щелочей, особенно K_2O (который обычен для состава неорганических веществ в травах). Природные стекла из района горы Маседон, Виктория, Австралия, очевидно, также представляют собой зольные стекла, и их образование связано с расплавлением осадков при лесных пожарах [35]. Эти стекла, видимо, содержат довольно много кремнезема, и в этом отношении их можно сравнивать со стеклами горы Дарвин. Другие исследователи предполагали [31], что стекло из Маседона образовалось при падении метеорита. Сообщалось также [36] о зольном стекле (образовавшемся при сгорании

стогов пшеничной соломы), содержащем мелиллит и тридимит. Шлаки (древесно-зольные камни) [35], найденные внутри стволов деревьев, частично сгоревших при лесных пожарах, отличаются тем, что они состоят почти нацело из калий-кальциевого карбоната (фэрчайлдита) и не содержат стекла.

Ссылки на литературу

1. Barnes, Univ. Texas Publ. 3945, 477, 1940.
2. Лемлейн, Докл. АН СССР, 43, 247, 1944.
3. Warren, Zs. Kr., 86, 349, 1933; J. Appl. Phys., 8, 645, 1937.
4. Barbour, Nebraska State Mus. Bull., 6, 45, 1925.
5. Anderson, Nebraska State Mus. Bull., 7, 49, 1925.
6. Anderson, 1925; Fenner, Rec. South Australian Mus., 9, 127, 1949; Bayley, Am. J. Sci., 43, 327, 1892; Hobbs, Am. J. Sci., 8, 17, 1899; Gümbel, Zs. deutsch. geol. Ges., 34, 647, 1892; Petty, Am. J. Sci., 31 188, 1936; Wood, Nature, 84, 70, 1910.
7. Wood, 1910.
8. Ruff, Trans. Am. Electrochem. Soc., 68, 69, 1935.
9. Ruff, Zs. anorg. Chem., 117, 172, 1921.
10. von Wartenberg, Zs. anorg. Chem., 79, 71, 1913.
11. Merrill, Proc. U. S. Nat. Mus., 9, 83, 1886; Fischer, Jb. Min., Beil. Bd., 56, 69, 1927—1928.
12. Fischer, 1927—1928.
13. Julien, J. Geol., 9, 673, 1901.
14. Myers, Peck, Am. Min., 10, 152, 1925; Rogers, J. Geol., 54, 117, 1946.
15. Fischer, 1927—1928; Barrows. School of Mines Quart., Columbia Univ., 31, 294, 1910; van Tassel, Bull. inst. roy. sci. nat. Belg., 31, № 9, 1955; Wichmann, Zs. deutsch. geol. Ges., 35, 849, 1883; Merrill, 1886; Richardson, Min. Coll., 3, 131, 145, 161, 1896—1897; Chirvinsky, Bull. int. ac. sci. Bohême, 23, 214, 1923.
16. Lacroix, Bull. serv. mines. Govt. Gen. l'Afrique Occid. Franc., № 6, 23, 1942; Bull. soc. min., 38, 188, 1915.
17. Lewis, South African Geograph. J., 19, 50, 1936.
18. Petty, 1936.
19. Roemer, Jb. Min., 33, 1876.
20. Barrows, 1910; Fischer, 1927—1927; van Tassel, 1955.
21. Böttiger, Ann. Phys., 72, 317, 1822.
22. Witherling, Phil. Trans., 293, 1790.
23. Butcher, Proc. Phys. Soc., 21, 254, 1909; Wood, 1910; Petty, 1936; Rollman, Ann. Phys., 134, 605, 1868; Fenner, 1949.
24. Lacroix, 1942; Seelye, New Zealand J. Sci. Techn., 32B, 1, 1951; см. также Hill, Rocks and Min., 23, 802, 1948.
25. Diller, Am. J. Sci., 28, 252, 1884; Aston, Bonney, Quart. J. Geol. Soc., 52, 452, 1896; Bonney, Geol. Mag., 6, 1, 1899; Julien, 1901.
26. Abich, Sitzber. Ak. Wiss. Wien, 60, 153, 1870.
27. Saussure, Voyages dans les Alps, 4, 472, 1786.
28. Lacroix, Bull. soc. min., 38, 182, 1915.
29. Rogers, Am. J. Sci., 19, 195, 1930.
30. Spencer, Min. Mag., 23, 387, 1933.
31. Spencer, Min. Mag., 25, 425, 1939; Hills, Rec. Geol. Surv. Tasmania, № 3, 1915; David, Summers, Ampt, Proc. Roy. Soc. Victoria, 39, 167, 1927.
32. Cluylon, Spencer, Min. Mag., 23, 501, 1934; Spencer, 1939.

33. Spencer, 1939.
34. Milton, Davidson, Am. Min., 31, 495, 1946.
35. Baker, Gaskin, J. Geol., 54, 88, 1946.
36. Dana, J. D., Manual of Min., 12th ed., 443, fig. 7, 1898.
37. Milton, Axelrod, Am. Min., 32, 607, 1947.
38. Fenner, Trans. Roy. Soc. South Australia, 64, 305, 1940.
39. Simpson, J. Roy. Soc. West. Australia, 17, 145, 1930—1931.
40. Knibbs, Grimshaw, Curran, Science, 7, 377, 1898.
41. Rogers, J. Geol., 25, 526, 1917.
42. Geinitz, Arch. Nat Meckl., 47, 60, 1893.
43. Harting, цитировано *in* Fischer, 1927—1928.
44. Cf. Levy, Varley, Proc. Phys. Soc. London, 68B, 223, 1955; Hoffman, Glastech. Ber., 14, 281, 1936.
45. Vélain, Bull. soc. min., 1, 113, 1878.
46. David, Summers, Ampt, 1927.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбция 161, 223
Авантюрин 303
Австралиты 406
Агат 216, 248, 253, 268, 270, 275, 289, 316
— бастионный 268
— брекчиевидный 268
— глазчатый 268, 275
— голубой 272
— горошечный 279
— звездчатый 268
— призмирующий (радужный) 259
— ландшафтный 268
— ленточный 268, 272
— моховой 265, 266, 268, 275, 276
— перистый 268
— поделочный 273, 276
— полосчатый 253, 270
— пунктирный 268
— сагенитовый 266
— тонкополосчатый 271, 271
— точечный 279
— черный 272
«Алмазы» 247
— аленсонские 247
— арканзасские 247
— бриансонские 247
— бристольские 247
— кейп-мейские 247
— корнуэллские 247
— лейк-джорджские 247
— мармарошские 247
— херкимерские 247, 312
— шаумбергские 247
Альбит 131
Альфа-кварц (α-кварц) 321
Альфа-кристобалит (α-кристобалит) 318
Альфа-тридимит (α-тридимит) 332
Аметист 14, 41, 57, 81, 112, 133, 161, 171, 183, 216, 260, 316
Асманит 22, 345
Астеризм 238, 239, 242
Базанит 287
Бедиазиты 406
Бергкристалл 316
Берилл 278, 316
Бета-кварц (β-кварц) 321
Бета-кристобалит (β-кристобалит) 318
Бета-сподумен 21
Бета-тридимит (β-тридимит) 332
Бикит 218, 359
Биллитониты 406
Бирюза 278
Бриллиант 316

Вестан 22
Виандит 366
Виерцонит 366
Винтиальные поверхности 80, 81, 235
Включения актинолита 300
— амфиболов 300
— антимонита 300
— в кварце 290
— — жидкие 290
— — твердые 296
— гематита 299
— гётита 299, 302
— роговой обманки 301
— рутила 212, 296, 298
— — в аметисте 299
— — игольчатые 128, 297
— — ориентированные 238
— турмалина 300
— хлорита 302
Волнистое погасание 169
Волосатик 299
Вращение плоскости поляризации 167, 168
«Вуали» 290

Габитус кристаллов 68, 152
— — гексагональный 76
— — гипотетический 116

Габитус кристаллов дипирамидальный 76, 79, 90
— — игольчатый 70
— — изометричный 76
— — — псевдокубический 76, 79
— — искаженный 82, 85—87
— — кварца высокотемпературного 323
— — призматический 70, 72, 79
— — ромбоэдрический 72, 76, 79
Гамма-тридимит (γ-тридимит) 332
«Гвендельны» 96
Гейзерит 366, 370, 380
Гелиотроп 279
Гематит 161
Гётит 161
Гиалит 365, 370, 374, 377, 380, 385
Гидрофан 370, 378
Глазопал 365
Голубые лучи 141, 301
Горный хрусталь 14, 245, 248, 314, 317
Гранулит 365
«Громовые яйца» 274
Гроссуврит 365

Двойники 80, 97
— белоудские 326
— бразильские 95, 97, 101, 102, 112, 115, 133, 171, 327
— брейтгауптские 326
— вереспатакские 326
— дофинейские (электрические) 92, 95, 97, 100—102, 109, 151, 170, 204, 220, 327
— — вторичные 101, 106—109
— — мозаичного типа 101
— дофинейско-бразильские 116
— комбинированные 97, 116
— контактные 100, 117, 122, 324
— — с копланарными гранями призмы и ромбоэдра 123
— — с парой копланарных призматических граней 123
— — — — ромбоэдрических граней 123
— корнуэллские 326
— Лейдольта 116
— Либиша 116
— «оптические» 114
— по закону Пьер-Леве 327
— полисинтетические 112, 113, 115
— прорастания 78, 97, 99, 116, 336
— самшвилдовские 327
— сардинские 325
— с наклонными осями 97, 117
Двойники с параллельными осями 97, 99
— срастания 97, 336
— уилкоутские 327
— эстерельские 325
— японские 84, 97, 117—119, 121
Двойникование 72, 80, 97, 152
— вторичное, по дофинейскому закону 137, 141
— кварца высокотемпературного 324
— контактное 81
— коэсита 398
— ориентационное 99
— сложное 116
— тридимита 336
Дегидратация опала 375
Деформация кварца, механическая 139
— — пластическая 139
Джеспилиты 287
Джиразоль 372, 377, 386
Диатомит 366, 370
Диэлектрическая постоянная кварца 148

Енцшит 365

Закон двойникования бразильский 111
— — Брейтгаупта 123
— — вереспатакский 325
— — Гольдшмидта 123
— — Дизентис 125
— — дополнительный 122
— — дофинейский (швейцарский) 99, 104
— — Зедорф-I 125
— — Зедорф-II 125
— — комбинированный 116
— — летшентальский 124
— — прямоугольный Фрнделя 123
— — Рейхенштейн-Гризериталь 123, 325
— — Селла 124
— — тифлисский 124
— — цвиккауский 122, 123
— — Цинидель-А 124
— — Цинидель-L 125
— — цинвальдский 122, 124
— — японский 117, 122

Зоны роста 88, 92, 175
— — концентрические 88
— травления 90

Излом 132, 136
— занозистый 137
— «крышки часов» 133
— плоскораковистый 137
— раковистый 136
— субраковистый 136
— шероховатый 137
Инверсия кварца 111, 135, 149
— — критерии 152
— реконструктивного типа 16, 17, 318
— типа превращений смещения 16, 17, 151
Иррациональные плоскости 139
Итабирит 287

Калиофилит 21
Кальсилит 21
«Камень с волосами Венеры» 299
Карнегиит высокотемпературный 21
Карнеолан 265
Карнеол 253, 265, 316
Карнеол-оникс 271
Катодолюминесценция 172
Кахолонг 365, 378
Кварц 13, 24, 41, 193, 314—316
— бесцветный 57, 95, 146, 183, 260, 316
— волокнистый (халцедон) 358, 359
— вулканический 41
— высокотемпературный 13, 15, 21, 90, 165, 321
— голубой 128, 161, 242
— дымчатый 14, 57, 95, 161, 183, 231
— жильный 42
— колпачный 136
— левый 28, 30, 32, 33, 35
— низкотемпературный 15, 35, 165
— оптический 310
— правый 28, 30—33
— розовый 41, 128, 161, 183, 237
— темно-синий 243
«Кварцевый или западный кошачий глаз» 301
Кварцин 22, 249, 252, 359
«Квирклуфтерц» (руда секущих жил) 317
«Кейрнгорм» 236
Кейссатит 356
Кизельштейн 316
Китит 13—15, 18, 21, 390
Кольца Лизеганга 275
Константы, аднабатические упругие 156
— пьезоэлектрического давления 156
— пьезоэлектрической напряженности 156
Копланарная поверхность 69, 79, 89, 115, 117, 135
Коттерит 24
«Кошачий глаз» 301
Коэсит 13—15, 18, 394
Красные карбункулы 276
Кремень 216, 279, 284, 286, 316
Кремнезем 18
— опаловый 269, 280, 380
— стекловидный 47
— халцедоновый 250, 251
Кремнеземистая накипь 366
Кремнеземистый туф 366, 380
Кремнистая порода 216, 282
— — опаловая 371
«Кристалл» 315
Кристаллографические углы 58
— — кварца высокотемпературного 323, 324
— — коэсита 398
— — тридимита высокотемпературного 335
Кристаллус 24, 314, 316
Кристаллус моптанус 316, 317
Кристаллы кварца идиоморфные 116, 141, 216, 290
— — синтетические 199, 221
— — составные 169
— коэсита 397
— пьезокварца 133, 247, 310
— скелетные 89
— скрученные 83, 93, 94
— — дымчатого кварца 93, 235
Кристобалит 14, 15, 17, 345, 348, 358
— волокнистый 358
— высокотемпературный 13, 17, 21, 348, 349
— метастабильный 18
— низкотемпературный 13, 17, 318, 352
Кровавик 279
Кубосилицит 22

Лассолатит 366
Леберопал 365
Лейкофлогит 362
Лешательерит 17, 414
Лидит 287
Линейное термическое расширение кварца 148
Люминесценция 171
Люссатин 357
Люссатит 22, 253, 357—359
Лютеции 249, 252, 359

Меланофлогит 362
Меннлит 357, 359, 365
Метакристобалит 348
Микроклин 131
Милонитовые жилы 407
Молдавиты 406
Морион 14, 24, 231
Морфологическая кристаллография 53
Морфология кристаллов кварца высокотемпературного 323
— — коэсита 396
— — кристобалита 355
— — тридимита высокотемпературного 331
— — — низкотемпературного 339

«Начиненные производные» 18, 20, 21
Неслит 365
Нефелин 21
Новакулит 42, 216, 283, 285, 286

Обесцвечивание кварца 176
Обсидиан 406
Окремнелая древесина 258
Олигоклаз 131
Оникс 271, 275
— полосатый 271
— яшмовый 287
Опал 15, 289, 316, 357, 365
— арлекин (-опал) 383, 386
— белый 370, 374
— бесцветный 370
— благородный 372, 374, 377, 380—382, 384
— гиалиновый 172
— древесный 365, 370, 371, 378, 384
— железистый 365
— желтый 370
— жемчужный 365
— зеленый 371
— красный 374
— молочный 370, 371, 374, 378, 380
— моховой 267, 378
— обыкновенный 377, 383, 384
— огненный 370—372, 374, 377, 380, 382
— черный 383
— яшмовый 365
Опаловая накипь 366
Оптические аномалии 169
— свойства аметиста 218
— — кварца 160
— — — высокотемпературного 328
Оптические аномалии коэсита 399
— — кристобалита низкотемпературного 353
— — опала 369
— — халцедона 250
Ориентированные сростки кварца 127
— — — с кальцитом 128
— — — с микроклином 129
— — — с органическим веществом 131
— — — с ортоклазом 129
— — — с полевым шпатом 128, 129, 131
— — — с рутилом 128, 129
Осевое отношение 55—57
Остацнус 284
Ось скручивания 94
— пьезоэлектрическая 91

Параметры элементарной ячейки 37
— — — кварца бесцветного 37—40, 43
— — — — высокотемпературного 321
— — — — дымчатого 43
— — — — розового 43
— — — китита 390
— — — коэсита 394
— — — кристобалита высокотемпературного 349
— — — — низкотемпературного 352
— — — тридимита высокотемпературного 333
— — — — низкотемпературного 338
Парные аналоги 19
Пассинт 365
Пеалит 366
Пегматит 42
Педерос 365
Петросилекс (геллефлинта) 285, 316
Пигмент Кассиуса 228
Пироэлектрические свойства кварца 158
Письменный гранит 129—131, 237
Плазма 278
Пластинки Бёма 140, 169
Показатели преломления аметиста 220
— — кварца 164
— — — дымчатого 233
— — — розового 241
— — кристобалита 353, 354
— — опала 369—371
— — тридимита низкотемпературного 340
— — фульгуритов 411
— — халцедона 251, 252
Полоски Тёплера 169

Полуопал 365
Полярность кварца 158
Правило Бийо 31, 168
Празем 216, 278
Пробирный (лидийский) камень 265, 287
Простые аналоги 18
Прочность на раздавливание кварца 148
Псевдокварцин 219, 359
Псевдолюссатни 357, 359
Псевдоморфозы кварца 305
— — напиленные (зубчатые) 306
— — по бариту 306
— — по кальциту 305
— — по кристобалиту 307
— — по тридимиту 307
— — по флюориту 306
— кристобалита по тридимиту 361
Псевдотахилиты 407
Псевдофульгуриты 413
Псевдохалцедонит 22, 249, 252, 359
Пьезокварцевые (осцилляторные) пластинки 133, 142, 157, 175, 176, 177, 218
Пьезоэлектрические свойства кварца 155, 214
Пьезоэффект 110, 111

Разновидности кварца 215
— — крупнокристаллические 215, 216
— — мелкокристаллические 215, 248
— — окрашенные 244
— — скрытокристаллические 215
— кристобалита 357
— опала 376
Разупорядочение кварца 180
Ранданнит 366
Распространение агата 273
— — мохового 267
— аметиста 224
— горного хрусталя 309, 311
— кварца 308
— — бесцветного 311
— — высокотемпературного 329
— — голубого 313
— — дымчатого 235, 312
— — розового 241
— коэсита 400
— кремнистых пород 283
— кристобалита 308, 359
— опала 378
— тридимита 308, 343
— халцедона 257
— хризопраза 278
Распространение яшмы 288
Растворимость аморфного кремнезема 195
— кварца 195
— кристобалита 196, 357
— тридимита 342
Растворители кварца 212
«Рейнский камень» 247
Риолит 42
Риолитовый туф 42
Роговик 279, 286, 318
Роговой камень (горнштейн) 284, 285
Ройит 22, 24
Рубин 316

Сагенит 299
Сапфир 316
Сардер 253, 263
Сардоникс 271, 276
Светопреломление аметиста 167
— кварца 162, 165, 166, 175
— — бесцветного 166
— — дымчатого 166
Секторы роста 91, 92, 178
Сердолик 216, 263
Сидерит 78
Силекс (кизельштейн) 284, 285, 316
Синтез кварца 198
— — в растворах при повышенных температурах и давлениях 198
— — — — при обычных условиях 200
— — из безводных расплавов 201
— — из паров 200
— коэсита 401
— кристобалита 357
— опала 376
— тридимита 342
— халцедона 256
«Совокупные производные» 18, 19
«Соколиный глаз» 301
Солнечный камень 303
Спайность 132—136
Спирали Эри 171, 219
Спиральные дислокации 81
Стекло 17
— вулканическое 406
— зольное 406, 416
— кварцевое 17, 407
— — искусственное 407
— кремнеземистое 17
— метеоритное 406, 413
— полевошпатовое (маскелинит) 406
— природное высококремнеземистое 406

Стекло «соломенное» 416
Стибнит 78
Стишовит 13—15, 18, 403
«Стралеры» 96
«Стрелы Амура» 302
— — аметистовые 302
Структура зональная 90, 171
— кварца высокотемпературного 321
— коэсита 394
— кристобалита высокотемпературного 349
— — низкотемпературного 352
— опала 366
— секториальная 91
— тридимита высокотемпературного 333
— — низкотемпературного 338
— халцедона 249
Структурная дезориентировка 142
Сульфурициты 362
Сутуровые линии 169, 170
Сферы травления 205

Табашир 370, 378, 417
Твердость вдавливания 145
— кварца 143
— — абразивная (царапания) 144
— халцедона 254
Тектиты 406
Температура инверсии 16, 149, 166
— плавления 16
Теплопроводность кварца 148
Термолюминесценция 177
— алмазная 240
«Тигровый глаз» 301
Топаз 316
— бразильский 230
«Топаз» 230
— западный 230
— индийский 230
— испанский 230
— мадейрский 230
— шотландский 236
Трепел 366, 380
Трепельный сланец 366
Трещиноватость 154
Триболюминесценция 173, 407
Тридимит 14, 17, 332, 345
— высокотемпературный 13, 14, 21, 333
— низкотемпературный 13—15, 338
— среднетемпературный 13, 14, 338
Тройники кварца 128

Удельное электрическое сопротивление кварца 148
Удельный вес аметиста 147
— — кварца 145
— — — бесцветного 147
— — — дымчатого 147, 234
— — —розового 241
— — кристобалита 352
— — опала 371
— — халцедона 254
— — яшмы 147
Упала 365
Упругость кварца 155, 175

Фазовые равновесия 15
Файерштейн 284, 285
Фальшивый лазурит 272
Фантомы 88, 298, 304, 311
Фигуры давления 137
— световые 134, 203, 206, 207, 209—211, 214
— травления 120, 201, 202, 206
— удара 137
Физические свойства аметиста 220
— — кварца 132
— — — высокотемпературного 328
— — — дымчатого 232
— — коэсита 399
— — кристобалита низкотемпературного 353
— — опала 368
— — тридимита высокотемпературного 336
— — — низкотемпературного 339
— — халцедона 253
Флинт 284, 285
Форхерит 365
Фульгуриты 406, 408, 413

Халцедон 96, 216, 248, 249, 260, 289, 316, 359
Халцедонит 248, 249
Хейторит 24
Химический состав аметиста 187, 220
— — включений кварца 291
— — кварца 181, 183
— — — высокотемпературного 329
— — — голубого 189, 243
— — — дымчатого 186, 232
— — — розового 187, 188
— — коэсита 399
— — кремнистой породы 254
— — кремня 254
— — кристобалита 355
— — метеоритных стекол 415

Химический состав новакулита 254
— — опалов 372, 374
— — тридимита 341
— — фульгуритов 412
— — халцедона 251
— — яшмы 251
Холмики роста 81
Хризопраз 253, 277
«Хризотрикс» («золотой волос») 299
Хрусталь 297
— моховой 299

Цвет 160, 171
— агата 269
— аметиста 220, 227
— кварца дымчатого 234
— кремнистых пород 282
— кремня 280
— опала 368
— природного цитрина 230
— халцедона 253
— хризопраза 277
Центры кристаллизации 199
— окрашивания 178
Цитрин 41, 161, 221, 230

Черт 279, 285

Швейцарский ляпис 272
Шлаки (древесно-зольные камни) 418
Шонты 406

Эвкриптит высокотемпературный 21
Энантиоморфизм в оптических свойствах 31
— кварца 28, 35, 81, 97, 153, 158
— кристаллических форм 29
— кристаллической структуры 27
Эпигидрос 295
— халцедоновый 315
Эффект Тиндаля 240, 242, 253
Эффекты облучения 174
— травления 201, 206

Явления старения 142, 143
Яшма 216, 258, 286, 288, 289, 316
— ленточная 287
— поделочная 288
— полосчатая 287, 288

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5
Предисловие автора 11

Введение 13
Фазовые равновесия 15
Вещества со сходными кристаллическими структурами . . . 18
Полиморфные модификации, выделенные ошибочно или недостаточно обоснованно . . . . . .

Кварц 24
Симметрия 24
Энантиоморфизм кристаллической структуры 27
Энантиоморфизм кристаллографических форм 29
Энантиоморфизм в оптических свойствах 31
Относительная распространенность правого и левого кварца . 32
Структурная кристаллография 34
Параметры элементарной ячейки 37
Данные порошкограмм 44
Морфологическая кристаллография 53
Осевое отношение и таблица кристаллографических углов . . 55
Габитус кристаллов 68
Распространенность форм 68
Развитие форм 70
Вициналыные поверхности 80
Кристаллы неправильной формы 82
Скелетные кристаллы 89
Зональная и секториальная структуры 90
Скрученные кристаллы 92
Двойникование 97
А. Двойники кварца с параллельными осями 99
Б. Двойники кварца с наклонными осями 117
Ориентированные сростки 127
Физические свойства 132
Спайность и излом 132
Механическая деформация 139
Твердость 143
Удельный вес 145

Прочие свойства 148
Инверсия высокотемпературный — низкотемпературный кварц . 149
Пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства 155
Оптические свойства 160
Цвет 160
Абсорбция 161
Светопреломление 162
Вращение плоскости поляризации 167
Оптические аномалии 169
Люминесценция 171
Эффекты облучения 174
Цвет 174
Обесцвечивание 176
Термолюминесценция 177
Влияние состава 178
Разупорядочение 180
Химический состав 181
Растворимость 195
Синтез 198
Эффекты травления 201
Сферы травления 205
Световые фигуры 207
Растворители 212
Исторический очерк 213
Разновидности кварца 215
Идиоморфные кристаллы и крупнозернистые разновидности . . 216
Аметист 216
Цитрин 230
Дымчатый кварц 231
Розовый кварц 237
Голубой кварц 242
Другие окрашенные разновидности 244
Горный хрусталь 245
Тонкозернистые разновидности 248
Халцедон 248
Сардер и сердолик 263
Моховой агат 265
Агат 268
Хризопраз, плазма и празем 277
Гелиотроп и кровавик 279
Кремень, кремнистые породы и новакулит 279
Яшма 286
Включения в кварце 290

Жидкие включения 290
Энгидрос 295
Твердые включения 296
Голубые лучи 304
Псевдоморфозы 305
Распространение 308
Происхождение названий «горный хрусталь» и «кварц» . . . 314

Высокотемпературный кварц 321
Структура 321
Морфология кристаллов 323
Двойникование 324
Физические и оптические свойства 328
Состав 329
Распространение 329

Тридимит 332
Высокотемпературный тридимит 333
Структура 333
Морфология кристаллов 334
Физические свойства 336
Среднетемпературный тридимит 338
Низкотемпературный тридимит 338
Структура 338
Морфология кристаллов 339
Физические свойства 339
Состав 341
Растворимость 342
Синтез 342
Изменения 343
Распространение 343
Исторический очерк 345

Кристобалит 348
Высокотемпературный кристобалит 349
Структура 349
Свойства 352
Низкотемпературный кристобалит 352
Структура 352
Физические и оптические свойства 353
Морфология кристаллов 355
Состав 355
Растворимость 357
Синтез 357
Разновидности 357

Распространение
Исторический очерк

Опал
Макроскопическое строение
Рентгеноструктурные данные
Физические свойства
Оптические свойства
Химический состав
Дегидратация
Синтез
Разновидности
Распространение
Месторождения
Исторический очерк
Изменения

Китит

Коэсит
Структура
Морфология кристаллов
Двойникование
Физические свойства
Оптические свойства
Состав
Распространение
Синтез

Стишовит

Природные высококремнеземистые стекла
Искусственные кварцевые стекла
Фульгуриты
Метеоритные кварцевые стекла
Зольные стекла

Предметный указатель

359
361
365
366
366
368
369
372
375
376
376
378
381
385
387
390
394
394
396
398
399
399
399
400
401
403
406
407
408
413
416
420

Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К.

СИСТЕМА МИНЕРАЛОГИИ

Минералы кремнезема.

Редактор *Т. И. Никифорова*
Художник *А. И. Ременник*
Художественный редактор *Е. И. Вескова*
Технический редактор *Е. С. Потапенкова*
Корректор *И. П. Максимова*

Сдано в производство 26/IV 1966 г.
Подписано к печати 17/X 1966 г.
Бумага 60 × 90¹/₁₆. Вкл. 1 бум. л. 13,75.
печ. л. 27,5. Уч.-изд. л. 27,71. Изд. № 5/3160.
Цена 2 р. 19 к. Зак. 6199.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

2-я типография изд-ва «Наука»,
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
68	12 снизу	{2$\bar{1}$31}	{2131}
77	20 сверху	{10$\bar{1}$0}	{10$\bar{1}$0}
91	10 снизу	(5$\bar{1}$61)	(5161)
132	5 снизу	{011$\bar{1}$}	{01$\bar{1}$1}
134	12 снизу	{1$\bar{1}$20}	{1120}
140	13 сверху	{31$\bar{2}\bar{2}$}	{3$\bar{1}\bar{2}\bar{2}$}
144	15 сверху	{101$\bar{1}$}	{10$\bar{1}$1}
178	8 сверху	разового	розового
184	11 сверху	$<$ 0,0001	$>$ 0,0001
184	12 сверху	$>$ 0,01	0,01
200	14 сверху	(2$\bar{1}$10)	(2$\bar{1}\bar{1}$0)
327	9 снизу	{10$\bar{1}$1}	{10$\bar{1}$1}
358	13 снизу	[1120]	[11$\bar{2}$0]
394	5 сверху	*a*	*b*