ПРИРОДНЫЙ КВАРЦ

И ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС)

ПРИРОДНЫЙ КВАРЦ

И ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

МОСКВА „НЕДРА" 1985

УДК 549.514.51

Природный кварц и его физико-химические свойства. М.: Недра, 1985. – 124 с., ил. (ВНИИСИМС).

Посвящена описанию основных физических характеристик природных кристаллов кварца, их типоморфных особенностей, используемых в методах физико-химических исследований. Впервые приведены сведения о примесном составе кварца различных регионов СССР. Особое внимание уделено характеристикам внутреннего строения, анатомии кристаллов по данным измерений спектров электронного парамагнитного резонанса, оптического поглощения в видимом и в инфракрасном диапазоне. Приведены данные о типоморфных особенностях кварца различных генераций, обсуждены возможности их использования при изучении особенностей образования различных месторождений кварцево-жильных формаций, определения условий образования горного хрусталя, аметистов и цитронов.

Для геологов геологоразведочных организаций и других специалистов, работающих в области геологии, геохимии, минералогии и физике твердого тела.

Табл. 42, ил. 32, список лит. – 48 назв.

Составители: *И.Л. Комов, М.И. Самойлович*

Выпущено по заказу Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья

П $\frac{1904020000 - 422}{043\,(01) - 85}$ Заказное

© Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС), 1985

ПРЕДИСЛОВИЕ

Кварц – наиболее распространенный минерал после полевых шпатов. Он входит в состав интрузивных, эффузивных, осадочных и метаморфических горных пород. Минералы кремнезема широко используются в промышленности (радиоэлектронная, оптическое приборостроение, изготовление специального и технического стекла). Кварц и его разновидности снискали себе мировую славу как драгоценные и поделочные камни. С кварцево-жильной формацией связаны месторождения золота, вольфрама, олова, молибдена.

Кварц – один из самых распространенных жильных минералов гидротермальных месторождений. Будучи составной частью жил и гидротермально измененных пород, он вступает во взаимодействие с гидротермальным раствором. В природных условиях отмечается переотложение и растворение кварца, что может использоваться для получения информации об изменении состава растворов во времени и пространстве. Кварц обладает чрезвычайно широким спектром типоморфных свойств. По некоторым из них (морфология кристаллов, окраска, содержание примесей) можно составить суждение об условиях образования месторождений.

Особенно важно знание типоморфизма кварца при поисках и оценке месторождений полезных ископаемых, определении их масштабности, уровня эрозионного среза и генетического типа. Это связано с тем, что условия образования и преобразования руд отражены в тех или иных особенностях реальной структуры и морфологического строения минералов. Кроме того, отмечаются широкие вариации основных типоморфных признаков породообразующего кварца, что делает возможным определение генетического состава обломочного кварца в кварцевых песчаных породах. Задача изучения типоморфных особенностей породообразующего кварца различного генезиса и идентификации его генетических типов в песчаных породах может осуществляться в регионах с локализацией источников сноса.

Возможности использования типоморфных особенностей кварца для расшифровки условий минералообразования, а также широкое применение кристаллов кварца в технике и ювелирной промышленности давно привлекали внимание исследователей к этому минералу (Г.Г. Леммлейн, А.В. Шубников, В.А. Франк-Каменецкий, Л.И. Цинобер, В.Е. Хаджи, В.С. Балицкий и др.)

Кварц – один из главнейших жильных минералов в постмагматических месторождениях различных полезных ископаемых, что свидетельствует о весьма широком диапазоне физико-химических условий его образования. Изменения условий роста находят отражение в самих кристаллах кварца. Данное обстоятельство уже давно побудило исследователей использовать типоморфные и другие особенности кварца для выяснения условия процессов хрусталеобразования. Сведения по геологии, минералогии и геохимии хрусталеносных месторождений весьма многообразны.

Промышленные скопления кристаллов кварца обнаруживаются весьма редко. Это привело к тому, что наряду с изучением и освоением хрусталеносных месторождений проводились интенсивные исследования по выяснению возможностей искусственного выращивания кристаллов кварца. В конце 50-х годов эта проблема была решена в СССР.

В последние годы накопилось много новых данных о типоморфных особенностях кварца, полученных с использованием результатов оптической спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, термолюминесценции и электронной микроскопии. Возрос интерес и к изучению кварца в связи с его использованием в качестве пьезоэлектрика и типоморфного индикатора условий образования месторождений полезных ископаемых. Специальные исследования по изучению типоморфных особенностей кварца из различных месторождений СССР осуществлялись во ВНИИСИМС с учетом результатов работ по выращиванию кварца.

Проведенный анализ имеющихся данных о физических свойствах кварца позволил, в известной степени, систематизировать разрозненные данные по типоморфизму кварца различного генетического типа.

Глава 1
МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГОРНОГО ХРУСТАЛЯ

К горному хрусталю относятся чистые бездефектные кристаллы низкотемпературного кварца. Месторождения горного хрусталя подразделяются на три типа: а) пегматитовые; б) гидротермальные; в) россыпные. Основную роль и наибольшее значение в промышленности имеют гидротермальные хрусталеносные жилы, а также россыпи, образованные при их разрушении.

Гидротермальные месторождения горного хрусталя сосредоточены в различных районах СССР. Некоторые из них приурочены к антиклинориям Восточно-Уральского поднятия.

Месторождение №1 находится на крыле антиклинория. К северу, востоку и западу от месторождения расположены позднепалеозойские гранитные массивы. Хрусталеносные жилы локализуются в кристаллических сланцах со ставролитами, гранатом, биотитом, кварцем, плагиоклазом, иногда дистеном (эпидот-амфиболитовой фации регионального метаморфизма), а также в дайках апогаббровых амфиболитов. По восточной границе месторождения развиты гранит-аплитовые дайки с пегматитом, в которых встречаются единичные хрусталеносные гнезда. Диафторез пород отвечает биотитовой фации. Метасоматические изменения пород сопровождаются альбитизацией, микроклинизацией, мусковитизацией, хлоритизацией и серпентинизацией пород. Хрусталеносная минерализация размещается вне зоны микроклинизации пород.

В геологическом строении месторождения №2 принимают участие порфиритоиды и сланцы андезит-базальтового состава, локализующиеся в зоне брахиантиклинория. Широко развиты позднепалеозойские дайки гранодиорит- и плагиогранитпорфиров, диабазов и габбро-диабазов. Вмещающие породы метаморфизованы в высокой ступени зеленосланцевой фации. Для объектов горного хрусталя Южно-Уральской провинции характерно широкое развитие кор выветривания.

2408

Очертания Приполярно-Уральской хрусталеносной провинции совпадают с контурами древних (протерозой – ордовик) метаморфических пород. Хрусталеносная минерализация приурочивается к центральному поднятию антиклинория, основные структурные элементы которого имеют линейное меридиональное простирание. По данным В.А. Смирновой [27], хрусталеносные жилы образуют три пояса – центральный, западный и восточный. Первый хрусталеносный пояс является самым крупным. Восточный хрусталеносный пояс, отделенный от центрального толщей метаморфизованных сланцев, приурочен к антиклинали второго порядка, сложенной породами нярпинской свиты. Вдоль осевой части антиклинали широко развиты дайки амфиболитов и мелких тел диоритов. Западный хрусталеносный пояс, отделенный от центрального интрузивным массивом и сланцами, приурочен к полосе даек диабазов и кварцевых порфиров, прослеживающихся вдоль краевой части центрального

поднятия антиклинория. Основная масса хрусталеносных кварцевых жил приурочена к кварцитам, прорванным дайками диабазов.

Около половины месторождений горного хрусталя Урала приурочена к метаморфическим сланцам, контактирующим с дайками диабазов. В кварцитах залегают кварцевые жилы около 30% месторождений. Месторождения горного хрусталя отмечены также в мраморах, амфиболитах и плагиогранитах.

Памирская хрусталеносная провинция располагается в северной окраинной части мезокайнозойской складчатой системы, располагающейся на стыке с герцинскими сооружениями.

Один из хрусталеносных районов приурочен к крупному горст-антиклинорию, в ядре которого обнажаются метаморфические породы протерозоя. Хрусталеносные кварцевые жилы развиты преимущественно среди древних (верхнепротерозойских) пород, представленных кварцито-песчаниками и кварцитами барнаваджской и джамакской свит. В гранитоидах хрусталеносные жилы встречаются реже, главным образом в зонах метасоматической альбитизации, а также в апикальных частях интрузивных массивов, приурочиваясь к ксенолитам кальцит-доломитовых мраморов. Хрусталеносная минерализация в карбонатных породах также встречается редко — в альбитизированных кальцит-доломитовых мраморах. Благоприятными для локализации хрусталеносных образований оказываются наиболее приподнятые участки антиклиналей, где широко развиты гранитоидные массивы раннеальпийского магматического цикла. Хрусталеносные кварцевые жилы отмечены также среди терригенных образований кокуйбельсуйской и вулканогенно-осадочной бартангской свит (палеогенового возраста). Кварцевые жилы встречаются в породах различного литологического состава — кварцитах, мраморах, амфиболитах, сланцах. Пространственное распределение продуктивной минерализации контролируется развитием верхнепалеозойских и мезозойских разломов, активизированных в палеогене.

Хрусталеносность в пределах Алданской провинции связана с протерозойской минерагенической эпохой, явившейся следствием тектономагматической активизации архейской структуры. Вмещающие породы представлены регионально метаморфизованными кварцитами иенгрской серии архея.

Таким образом, специфической особенностью хрусталеносных кварцевых жил является их связь с породами, обогащенными кремнеземом (кварциты, кристаллические сланцы, песчаники, граниты). Реже они локализуются в мраморах, амфиболитах, диабазах, но и в этом случае рядом с хрусталеносными гнездами наблюдаются кварцевые жилы. Морфология хрусталеносных жил разнообразна — линзообразная, плитообразная, штокверковая. Около кварцевых жил (чаще всего в их зальбандах и на выклинивании) наблюдаются гнезда, содержащие кристаллы кварца. Анализ имеющихся данных показал, что на территории основных хрусталеносных провинций гнезда с кристаллами встречаются обычно в кварцевых жилах. Кристаллы горного хрусталя находятся в более поздних, чем жильный

кварц, полостях, чаще в их лежачем боку. Иногда отмечаются секущие трещины, образующиеся вне кварцевых тел во вмещающих породах (минерализованных трещинах). В том случае, когда гнезда с кристаллами встречаются целиком в кварцевой жиле, минерализация бывает убогой. В процессе образования кварца намечаются две последовательные стадии – формирования собственно кварцевых жил и появления полостей с кристаллами горного хрусталя. На первой стадии жильные тела сформировались в относительно короткий промежуток времени, в условиях резкого выравнивания термодинамических потенциалов. Высококремнистые растворы сравнительно быстро отделялись от своего источника, и их кислотно-щелочная эволюция также происходила в интенсивном темпе. Состав жил почти не зависит от характера вмещающих пород. Околожильные изменения проявлены слабо и связаны главным образом с привносом компонентов (окварцевание). На втором этапе формируются хрусталеносные гнезда при воздействии на кварцевые жилы специализированных недосыщенных кремнеземом растворов. Это воздействие протекает в условиях более длительного существования различных термодинамических уровней, благоприятных для мобилизации компонентов из вмещающих пород, их перераспределения и установления равновесных систем. Из глубинных источников привносились Cl, F, Hg, CO_2, H_2O. Основная масса гнездовых составляющих заимствовалась из вмещающих пород (Si, Na, Ba, Ti, Ca, Ni и др.), в связи с чем минеральные парагенезисы гнезд зависят от состава вмещающих пород. Замедленная циркуляция хрусталеобразующих растворов обусловливала "пропаривание" вмещающих пород, сопровождавшееся их гидротермальным изменением. Температура формирования кристаллов составляла 100–350 °С. Основой хрусталеобразующих растворов являются H_2O, CO_2 и NaCl, которые содержатся в газожидких включениях и представляют собой "рабочую среду". Хлористый натрий выступал в роли основного компонента гидротермальных растворов, определявших их ионную составляющую, а также возможность переноса сопутствующих элементов в виде хлоридных комплексов.

Проведены специальные исследования минералогии хрусталеносных зон Урала и Памира. При изучении акцессорных минералов применялись методы концентрации. Для этого опробовались вмещающие породы, кварцевые жилы и выполнения гнезд. С целью получения навески акцессорных минералов отбирали достаточно большие пробы кварца. Исходя из общего содержания акцессорных минералов в жильном кварце (0,1–0,3%), минимальная масса была ограничена 10 кг, хотя брались пробы и в 30–40 кг. Средняя масса проб вмещающих пород составляла 5 кг, а минимальная – 2,5 кг. Отбор проб из кварцевых жил осуществлялся точечным методом по линиям вкрест простирания жил через 2–3 м и в пробу объединялось 7–10 кусков.

Установлено, что минимальный состав хрусталеносных зон Памира и Приполярного Урала довольно разнообразный. К настоящему времени в кварцевых жилах, в выполнении гнезд и в гидротермально измененных породах установлено 90 минералов. Ниже дан перечень этих минералов.

Подразделение на классы производится по химическому составу; внутри классов минералы расположены по структурно-химическим типам в соответствии с представлениями Х. Штрунца.

Самородные: золото, графит, висмут, сера.

Сульфиды и сульфосоли: сфалерит, халькопирит, пирротин, галенит, киноварь, антимонит, арсенопирит, леллингит, молибденит, халькозин, борнит, блеклая руда, ковеллин, козалит, пирит.

Галогениды: флюорит, галит, сильвин.

Окислы и гидроокислы: лед, магнетит, гематит, ильменит, кварц, опал, рутил, шпинель, анатаз, брукит, гетит, корунд, касситерит.

Карбонаты: кальцит, смитсонит, доломит, анкерит, сидерит, арагонит, церуссит, азурит, малахит.

Сульфаты: ангидрит, барит, ярозит, гипс, сванбергит.

Вольфрамы: шеелит, штольцит.

Фосфаты: ксенотим, монацит, апатит.

Силикаты: альмандин, циркон, датолит, сфен, гемиморфит, эпидот, цоизит, пьемонтит, ортит, пренит, аксинит, берилл, турмалин, хризоколла, тремолит, актинолит, эденит, пирофиллит, тальк, мусковит, гидромусковит, ректорит, прохлорит, рипидолит, каолинит, диккит, альбит, адуляр, палыгорскит, скаполит, натролит, номонтит, гейландит, стильбит, гармотом, хабазит.

По степени распространенности и размерам выделения их можно разделить на три группы.

А. Главные минералы – кварц, слюды, хлорит, анкерит, доломит, кальцит, полевые шпаты, барит, пирит.

Б. Второстепенные минералы – гематит, турмалин, галит, скаполит.

В. Акцессорные редкие минералы – остальные из перечисленных.

Районы Урала и Памира характеризуются наличием однотипных минеральных парагенезисов. Образование главных и акцессорных минералов и закономерное сочетание их в определенные ассоциации обусловливается небольшим числом одних и тех же факторов, действующих при довольно широкой вариации геологической обстановки этих регионов. Эта общность минерального состава определяется их генезисом. Некоторые различия геологического строения характеризуемых регионов нашли свое отражение в деталях минерального состава кварцевых жил и вмещающих их пород. В кварцевых жилах Памира наблюдается широкое развитие карбонатов (анкерита, доломита), а также барита. В хрусталеносных зонах Урала, наоборот, значительным развитием пользуются хлорит и кальцит. Заметны различия в суммарном содержании, видовом составе акцессорных минералов. Наиболее четким отличительным признаком является содержание минералов группы титана. Для объектов Урала характерны брукит, анатаз, сфен, а для хрусталеносных месторождений Памира – ильменит (общим минералом является рутил). В измененных породах и кварцевых жилах Урала апатит, пирит, гематит встречаются относительно редко и притом в небольших количествах, в то время как в этих же образованиях Памира их содержание довольно значительно. Намечаются определенные различия и в особенностях морфологии акцессорных минералов.

Апатиты в жилах Восточного Памира имеют кристаллы с головками, образованными острой дипирамидой, в то время как в Уральских и Западно-Памирских они удлинены. Головки, образованные пинакоидальными

гранями, тупые. Пирит кварцевых жил Восточного Памира образован в кристаллы кубического габитуса, а на Западном – пентагондодекаэдрическую. Таким образом, как апатит, так и пирит из Восточного Памира являются более высокотемпературными по сравнению с этими же минералами Западного Памира. Кварцевые жилы объектов Западного Памира по особенностям акцессорной минерализации очень сходны. Совершенно одинаковы ассоциации акцессорных минералов, видовой состав наиболее распространенных минералов, время и последовательность их кристаллизации. Некоторые различия заключаются в частоте встречаемости и содержании некоторых второстепенных минералов, а также в общем уровне содержания минералов. Появление редко встречающихся и эпизодических минералов зависит от множества факторов, их встречаемость и содержание сильно варьируют даже в пределах одного и того же региона, поэтому использовать такие минералы для сопоставления затруднительно. Формирование конкретных ассоциаций минералов зависело от термодинамической обстановки и физико-химических условий разных стадий хрусталеобразующего процесса, с которыми было связано их выделение, а также от характера вмещающих пород.

Установлено, что хрусталеносные кварцевые жилы характеризуются более разнообразным видовым составом и высоким количественным содержанием минералов по сравнению с нехрусталеносными. Типоморфными минералами – индикаторами хрусталеносных жил являются анкерит, доломит, кальцит, хлорит, барит, пирит, гематит, галит, рутил, ксенотим, апатит, флюорит, киноварь, количество которых по сравнению с нехрусталеносными жилами увеличивается в 10–50 раз. В хрусталеносных жилах происходило замещение магнетита пиритом и гематитом, ильменита рутилом, брукитом, анатазом. Эти признаки используются при разбраковке кварцевых жил. Внутреннее строение кристаллов (анатомия), отчетливо наблюдаемое при гамма-облучении, позволяет выявлять историю роста и развития кварца. Гамма-облучению были подвергнуты кварцы Памира, Урала, Алдана и Казахстана. При этом установлено, что распределение окраски в кристаллах кварца из месторождений различных регионов имеет вполне определенный характер. Кристаллы Памира в большинстве случаев являются первично бесцветными. В результате гамма-облучения в кварце возникают следующие разновидности окраски: цитриновые, зональные дымчато-цитриновые и дымчатые кристаллы. Для месторождения № 1 Западного Памира характерны кристаллы с дымчато-цитриновой и цитриновой окраской. В основании кварца фиксируются бесцветные зоны, которые сменяются участками с четко зональной цитриново-дымчатой окраской. В центральной части кристаллов наблюдается пятнистая дымчато-цитриновая окраска с преобладанием цитриновой, выявляются зоны растворения – регенерация. В головной части устанавливается четкая зональность – чередование цитриновых и дымчатых зон (рис. 1). Иногда наблюдается однородная пятнистая цитриновая окраска. В некоторых гнездах обнаружены радиационно-устойчивые кварцы.

По облику окраски резко отличаются кристаллы из месторождения №2. Для них характерны разновидности кварца, в центральной части кото-

Рис. 1. Облученные полизональные кристаллы кварца (разрез, параллельный оси *zy*). Внутренние слои окрашены слабее наружных. В последних проявлена четкая тонкая зональность

Рис. 2. Особенности распределения дымчато-цитриновой окраски в кристалле кварца

рых устанавливаются клиновидные, узкие зоны с интенсивной дымчато-цитриновой окраской (рис. 2). Выклинивание их наблюдается обычно от основания (преобладают цитриновые зоны) к головной части (преобладают дымчатые зоны) кристаллов. Кроме того, в кварце установлены секториальная дымчато-цитриновая, однородная цитриновая и зональная окраски. Равномерная окраска наблюдается в центральной части кристаллов. В ряде образцов фиксируются зоны растворения и регенерации. Бесцветные зоны характерны для периферических (краевых) частей кристаллов.

На месторождении №3 выделяются четыре разновидности кристаллов: с преобладанием дымчатой окраски; с равномерной цитриновой окраской; с очень слабой зональной и секториальной дымчато-цитриновой окраской; оптически радиационно-устойчивые кварцы наблюдаются в линейных жильных зонах. Контуры дымчатых зон обычно неправильные, пятнистые. В большинстве кристаллов в головке установлена желтая

Рис. 3. Распределение дымчато-цитриновой окраски в кварце: в головной части кристалла – бесцветные зоны; в центральной – более интенсивная окраска

окраска. Зональность тонкая, четкая. Для расположенного вблизи месторождения №4 также характерны монокристаллы с очень тонкой, ровной, выдержанной зональностью цитриновой и дымчатой окрасок. Наряду с зональной установлена секториальная окраска. Кристаллы месторождения №5 при облучении имеют цитриновую окраску с характерным желтозеленым оттенком. Выявлены три разновидности окраски: с преобладанием однородной цитриновой, более интенсивной в основании; зональная дымчато-цитриновая; секториальная и пятнистая. Во многих кристаллах (40%) наблюдаются бесцветные зоны. Весьма характерны следы растворения и регенерации.

Горный хрусталь месторождения №6 отличается наличием равномерной цитриновой окраски. На участке №7 в кристаллах установлены разноокрашенные дымчато-цитриновые зоны (рис. 3). Отмечаются следы растворения и регенерации. На участке №8 кварц имеет более интенсивную зональную цитриновую окраску в центральной части кристаллов. В головке часто фиксируются бесцветные зоны. Наблюдаются как дымчатая окраска, обычно равномерная на всем протяжении кристаллов, так и неравномерная секториальная дымчато-цитриновая и цитриновая окраски. В центральных зонах кварца отмечается более интенсивная цитриновая окраска. В кристаллах из объектов восточной части Центрального Памира установлена интенсивная дымчатая окраска (равномерная, секториальная, струйчатая, редко зональная). Таким образом, кристаллы кварца Памира характеризуются разнообразными типами окраски, причем для каждого месторождения характерны вполне определенные типичные черты ее облика.

В Уральском регионе первично окрашенные кристаллы встречаются редко; отмечены дымчатые (восточная зона) и цитриновые (месторождение №1) кристаллы. В результате гамма-облучения в кварце устанавливаются следующие разновидности окрасок: однородная, иногда равномерная дымчатая (кварцевые жилы размещаются в сланцах, амфиболитах, плагиогранитах, диоритах); дымчато-цитриновая обычно зональная и секториальная (в мраморах, гранитах, кварцитах); равномерная цитриновая (в кварцитах). Наиболее распространены кристаллы первой и второй разновидности. Характерно, что интенсивная дымчатая окраска наблюдается в основании кристалла, а в центральных зонах – цитриновая. Для кварца второго типа определены зоны растворения (от 2 до 8) и регенерации. Для объектов Урала преобладают кристаллы дымчатого и дымчато-

цитринового облика. Наиболее подробно (300 образцов) изучены кристаллы кварца месторождения, залегающего в кварцитах (месторождение №1). Здесь в кристаллах наблюдается три типа радиационной окраски: равномерно-дымчатая; дымчато-цитриновая; однородно-цитриновая.

В районах Алдана очень редко наблюдаются первично окрашенные разновидности кварца. В результате облучения кристаллы приобретают следующие типы окрасок: равномерную цитриновую, дымчатую и дымчато-цитриновую. В некоторых зонах установлен кварц с четко выраженными зонами растворения и регенерации. На месторождении №1 кристаллы кварца после облучения приобретают дымчатую (плотность 4 балла) и дымчато-цитриновую окраску. Преобладает последняя. Наиболее интенсивно окрашена центральная зона кристаллов и значительно слабее — головная. Характер окраски зональный и секториальный. Наиболее высококачественные кристаллы средне- и длиннопризматического габитуса характеризуются равномерной цитриновой окраской. Первично бесцветные кварцы месторождения №2 после облучения приобретают дымчато-цитриновую зонально-секториальную окраску. В центральной части кристаллов иногда устанавливается равномерная цитриновая окраска (плотность окраски 1—2 балла). В отличие от предыдущего объекта на участке №3 встречаются окрашенные в дымчатый цвет разновидности. Окраска обычно равномерная, реже зональная. После облучения кристаллы месторождения №4 приобрели зонально-секториальную дымчато-цитриновую окраску с преобладанием последней. Значительно реже отмечается равномерная окраска. Кристаллы кварца месторождения №5 после облучения приобрели дымчатую и дымчато-цитриновую окраску. В первых разновидностях наиболее интенсивно окрашена внутренняя зона кристаллов. Для второго типа кварца характерно зональное строение: цитриновые, бесцветные зоны чередуются с дымчатыми. В центральных зонах отмечаются следы растворения и регенерации. Среди кварцев месторождения №5 наблюдались разновидности, окрашенные в дымчатый цвет. После облучения в дымчатом кварце окраска усилилась. Первично бесцветный кварц приобрел также дымчато-цитриновую окраску с четкой зональностью. В основании и центральной части этих кварцев преобладает цитриновая окраска: наиболее интенсивно окрашена (в дымчатый цвет) головная часть кристаллов. Кристаллы месторождения №7 первично бесцветные, чистые, прозрачные. После облучения они приобрели равномерную цитриновую окраску; в некоторых разновидностях окраска не проявилась. Первично бесцветные кристаллы месторождения №8 после облучения приобрели цитриновую окраску. Отдельные детали внутренней морфологии кристаллов напоминают блоковый орнамент с цитрино-дымчатой зонально-секториальной окраской. Устанавливаются следы тектонического дробления, растворения, регенерации и дорастания кристаллов. В головной части кристаллов преобладает секториальная окраска. Центральные зоны кристаллов окрашены более интенсивно, причем выявлена четкая зональность, обусловленная чередованием цитриновых, дымчатых зон и залечивания дробленых участков. Необычный вид таких кристал-

лов объясняется аномальным развитием отдельных граней одной или нескольких простых форм.

В кристаллах Казахстанской провинции дымчатая окраска встречается довольно редко. Для кварца, подвергнутого облучению, характерна зональная и зонально-секториальная дымчато-цитриновая окраска. В основании монокристаллов обычно наблюдаются две цитриновые зоны: в центре — дымчатые, в головке — дымчато-цитриновые.

Глава 2
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАРЦА

В данной главе рассмотрены основные кристаллохимические особенности кварца, в том числе кристаллическая структура и зависимость параметров элементарной ячейки от химического состава, твердость, морфологическое строение различных пирамид роста, растворимость и состав включений. Приведенные данные характеризуют кварц как минерал определенного химического состава и структуры.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Кристаллическая структура кварца исследовалась неоднократно [7]. В ее основе лежит гексагональная решетка ($D_3^4, P3_121$) со следующими параметрами (в нм): $a = 0{,}4913$ и $c = 0{,}5405$. Каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, два из которых расположены несколько ближе ($R_{1,2} = 0{,}161$ нм), чем два других ($R_{3,4} = 0{,}162$ нм). На элементарную ячейку приходится три молекулы SiO_2 ($z = 3$). Тетраэдрические группы образуют спирали, причем каждая спираль закручена в одном и том же направлении. Поэтому кварц, который характеризуется наличием винтовой оси третьего порядка L_3, обладает энантиморфизмом, и все спирали в правом кварце закручены в направлении, противоположном направлению закручивания в левом кварце. Для структуры кварца характерно наличие междуузельных тетраэдрических пустот и сквозных структурных каналов, идущих в направлении оси C_3 (z), диаметром около 0,2 нм и структурных каналов (но уже не сквозных) в направлении других осей (x) несколько меньшего диаметра.

Нагрев кварца приводит к фазовому переходу (вероятно, II ряда*) при температуре 573 °С (для кристаллов с малым содержанием примесей). Низкотемпературная модификация (α-кварц) переходит в высокотемпературную (β-кварц), для которой характерны более высокая симметрия ($D_6^4, P6_222$) и большая элементарная ячейка (в нм): $a = 0{,}499$, $c = 0{,}545$ при 573 °С. Если в α-кварце главная ось тригональная, то в β-кварце гек-

*О природе фазового перехода имеются различные предположения.

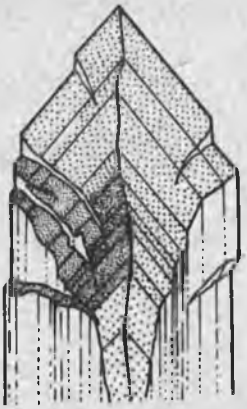


Рис. 4. Схема распределения дымчатой окраски в кристалле, сдвойникованном по дофинейскому закону [36]. Разрез, перпендикулярный к оси *c*. Пирамиды нарастания {001} и {021} окрашены гуще. Окрашенные поля оконтурены сторонами пирамид нарастания и двойниковыми границами

сагональная, угол связи Si – O – Si изменяется от 144 °C в *α*-кварце до 180 °C в высокотемпературной модификации. Симметрия структуры при фазовом переходе возникает в результате смешения кислородов и как бы вращения тетраэдрических групп без каких-либо связей.

Имеется довольно обширная литература по изучению двойникования как синтетических, так и природных кристаллов. Двойники кварца образуются по одному из нижеперечисленных законов.

1. Дофинейский закон двойникования – оба индивида повернуты один по отношению к другому на 180 ° вокруг оси L_3 (C) и образуют взаимопрорастающий двойник, в котором оба кристалла остаются правыми или левыми (рис. 4).

2. Бразильский закон двойникования – индивиды сочетаются путем отражения в базисной плоскости, т. е. правосторонние и левосторонние индивиды как бы взаимно прорастают.

3. Комбинированный закон двойникования – оба индивида сочетаются в результате поворота на 180 ° вокруг оси C с последующим отражением в базисной плоскости или в плоскости $(11\bar{2}0)$, так что один кристалл представлен левым кварцем, а другой – правым.

4. Японский закон двойникования – оба индивида сочетаются путем отражения в плоскости $(11\bar{2}2)$, так что угол между главными осями в сдвойникованных по этому закону кристаллах равен 84 ° 33′.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Гексагональная решетка – основа кристаллической структуры кварца. Размеры элементарной ячейки Si_3O_6 (в нм): $a_0 = 0{,}4913$, $c_0 = 0{,}5405$ [14]. Структура кварца состоит из тетраэдров SiO_4: каждый атом кислорода связан с двумя атомами Si (атомы в вершинах одного тетраэдра одновременно принадлежат и другим тетраэдрам).

Для определения параметров кварца используют методы порошка (камера РКЭ, дифрактометры) и монокристаллические методы. Применение последних повышает точность определения параметров и позволяет проводить локальные исследования по объему монокристаллического образца. Исследования в области искусственного выращивания кварца в контролируемых условиях (температура, давление, состав среды) позволили сопоставить данные определения параметров элементарных ячеек с результатами химических анализов. Установлены зависимости между изменением параметров и содержанием примесей. В частности, вариации в изменении параметра *c* связаны с тем, что алюминий замещает кремний в кремнекислородных тетраэдрах, а компенсирующие заряд аллюминия такие

элементы, как Na, Li располагаются в полых каналах структуры, вызывая увеличение параметра a. Некоторые примеси в кварце связаны с газожидкими и минеральными включениями, однако влияние на изменение параметров не оказывают.

Зависимости между параметрами элементарной ячейки кварца с содержанием структурной примеси алюминия, а также количеством атомов примеси R на 10^6 атомов Si следующие (в %): $Al_2O_3 = (c - 0{,}540395)\,35{,}36$; $R = (a - 0{,}491224)\,36{,}75$. Отсутствие эквивалентного изменения параметров a и c в кварце обусловлено вхождением в его структуру протона, групп OH, наличием вакансий кислорода.

Основными факторами, влияющими на количество примесей в кристаллах кварца, являются температура кристаллизации, скорости роста, кислотность – щелочность среды. В зависимости от конкретной геологической обстановки влияние каждого из названных факторов может быть преобладающим. Рентгеновский анализ природных кристаллов кварца позволяет получить ценную информацию об их структурных отличиях и может быть использован при изучении условий минералообразования. Кроме того, рентгеновское исследование параметров решетки кварца позволяет установить количество структурных (по изменению параметров решетки) и неструктурных примесей (при наличии химических данных о примесях и отсутствии изменений параметров решетки).

Распределения значений a и c соответственно объему элементарной ячейки кварца из пневматолито-гидротермальных и гидротермальных месторождений подвержено наиболее высоким колебаниям (дисперсии).

Кварц из пород, метаморфизованных в амфиболитовой фации и из пегматитов, имеет соответственно следующие параметры решетки (в нм): $a = 0{,}49122$, $c = 0{,}54043$; $a = 0{,}49121$, $c = 0{,}54044$. Характерно, что разброс параметров у жильного кварца значительно больше, чем у горного хрусталя, параметры элементарной ячейки которого значительно больше, чем у индивидов с широко развитой свилеватостью. Среди жильных кварцев минимальными размерами элементарной ячейки характеризуются индивиды гранулированного и гиганто- и крупнозернистого стекловидного кварца ($a = 0{,}49122$ нм; $c = 0{,}54043$ нм); в среднезернистом молочно-белом кварце параметры решетки следующие: $a = 0{,}49128$ и $c = 0{,}54039$. Первые разновидности используют в качестве сырья для плавки специального кварцевого стекла.

По мере уменьшения температуры, давления и глубины формирования горных пород отмечаются следующие изменения параметров элементарной ячейки кварца: $a = 0{,}49135$, $c = 0{,}44045$ (метаморфические породы амфиболитовой фации); $a = 0{,}419132$, $c = 0{,}54047$ (гранитоиды); $a = 0{,}49132$, $c = 0{,}54053$ (грейзены) [10, 30, 31]. Основной фактор, влияющий на изменение параметров элементарной ячейки кварца – это метасоматические изменения и явления перекристаллизации (табл. 1).

Параметры решетки кристаллов природного кварца, образованных в различных условиях, колеблются в следующих пределах: a от 0,490220 до 0,490420 нм, c от 0,539310 до 0,53961 нм, V от $112{,}270 \cdot 10^{-3}$ до

Таблица 1. Результаты рентгеновского исследования природного кварца

Характеристика кварца	a, нм	c, нм	V, $n \cdot 10^{-3}$ нм^3
Бразильский горный хрусталь	0,490258	0,539333	
Приполярный Урал, горный хрусталь (20)	0,490275	0,539350	
Памир, горный хрусталь (скарны)	0,49123	0,540460	112,9441
Памир, кварц из пегматитов (5)	0,49124	0,540430	112,9521
Памир, горный хрусталь из гидротермальных кварцевых жил (10)	0,49124	0,540420	112,9496
Кварц из эффузивных пород (14)	0,491270	0,540450	112,9580
Кварц из пегматитов (33)	0,491270	0,540450	112,9580
Кварц из пневматолито-гидротермальных образований (57)	0,491284	0,540459	112,9670
Кварц из осадочных пород (7)	0,491293	0,540457	112,9690
Гидротермальный кварц (26)	0,491301	0,540446	112,9710
Кварц из гранитов кокчетавской глыбы (24)	0,491320	0,540470	–
Кварц из щелочных сиенитов (1)	0,491320	0,540420	–
Кварц из субвулканических пород кокчетавской глыбы (4)	0,491310	0,54050	–
Кварц из грейзенов кокчетавской глыбы (3)	0,491320	0,540530	–
Кварц из метаморфических пород кокчетавской глыбы (9)	0,491350	0,540450	–
Кварц из вольфрамовых месторождений (11)	0,490320	0,539400	–
Кварц из молибденовых месторождений (12)	0,490310	0,539360	–

Примечание. В скобках указано число проб.

$112{,}348 \cdot 10^{-3}$ нм^3. Эти колебания более чем в 10 раз превосходят точность определения параметров и связаны с кристаллохимическими особенностями исследованных образцов. Наблюдается прямая корреляционная зависимость между суммарным содержанием структурных примесей (Al, Na, Fe, Ca) и параметрами решетки кварца.

Как правило, индивиды, содержащие германий, имеют тенденцию к увеличению объема элементарной ячейки при росте содержания примеси германия. В природных образцах кварца из месторождений различного генетического типа наблюдается определенная связь между параметрами решетки и условиями формирования кристаллов. Образцы кварца, сформированные в щелочных условиях, отличаются повышенным содержанием алюминия и более высокими значениями параметров элементарной ячейки. Особенно отличаются по параметрам a и c кварцы грейзенов, пегматитов и гидротермальных жил от кварцев интрузивных и метаморфических пород. Кварц с несколько увеличенным объемом ячейки связан с пегматитовыми генетическими типами жил. В рудоносных кварцах в связи с наложенными процессами отмечается значительный разброс величин объема элементарной ячейки от содержания примесей. Обычно параметры кристаллической решетки у синтетического кварца (a, c, V) больше, чем у образцов природного горного хрусталя. Отмечаются также определенные различия в содержании элементов-примесей и соответственно парамет-

ров элементарной ячейки по объему кристаллов. Кварц из пирамиды роста ромбоэдра имеет более высокие параметры решетки, чем кварц из пирамиды роста пинакоида. Эта особенность связана с разными путями захвата примеси пирамидой роста ромбоэдра и пирамидой роста пинакоида. Отклонения в параметрах решетки приводят к механическим напряжениям. Имеется некоторая разница в параметрах решетки растущих кристаллов, что приводит к определенному давлению, вызывающему растрескивание кварца.

Отмечаются изменения структурного и фазового состояния кварца в зависимости от температуры в области $\alpha \leftrightarrow \beta$ - перехода. Параметры решетки α-кварца (a, c, c/a, V – объем элементарной ячейки) с повышением температуры от комнатной до 550 °С плавно увеличиваются, а в интервале температур $\simeq$ 550–575° С (область $\alpha \leftrightarrow \beta$-перехода) резко возрастают: a от 0,4961 до 0,5027 нм; c от 0,5468 до 0,5580 нм; c/a от 1,100 до 1,110 и V от 116,54 до 122,11 $\cdot 10^{-3}$ нм^3. Параметры элементарной ячейки β-кварца в диапазоне от 570 до 600° С изменяются следующим образом: a повышается от 4,983 до 5,028 $\cdot 10^{-3}$, c от 5,400 до 5,447 $\cdot 10^{-3}$; V – увеличивается от 116,12 до 119,20 $\cdot 10^{-3}$ нм [33]. В области $\alpha \leftrightarrow \beta$-перехода отмечается флуктуация и изменение микроравновесия обеих модификаций кварца.

При объяснении особенностей распределения параметров элементарной ячейки в кварце необходимо учитывать многообразие факторов, влияющих на вхождение элементов в структуру минерала.

Таким образом, в природном кварце установлены заметные колебания параметров решетки. Рентгеновские исследования дают ценный материал для решения вопросов, связанных с образованием кварца в месторождениях разного генезиса.

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ

Вхождение элементов-примесей в кристаллы различных минералов во многом определяется условиями их роста. В природных кварцах обнаружено более 25 элементов-примесей, среди которых изоморфную форму имеют Al, Ge, Ga, Ti, Fe, Na, H.

Геохимическая и кристаллохимическая близость кремния и алюминия определяют широкие возможности для изоморфного вхождения алюминия в кварц. Его содержание как раз и обусловливает дымчатую окраску при гамма-облучении за счет образования парамагнитных дырочных Al-центров (см. гл. 4). Этот элемент в решетке кварца может присутствовать также в качестве неструктурной примеси. Однако в этом случае он не участвует в образовании центров дымчатой окраски.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дает возможность выяснить относительное содержание алюминиевых центров дымчатой окраски. Из монокристаллов кварца месторождений Памира и Урала вырезали пластинки одинаковой массы (размер 20x4x3 мм). При измерениях большую грань пластинки располагали вертикально, и все образцы имели одинаковую ориентацию кристаллографических осей относительно

Таблица 2. **Относительное содержание алюминиевых центров в кристаллах кварца Памира и Урала по данным ЭПР**

Регион	Вмещающие породы	Число проб	Среднее значение интенсивности сигнала ЭПР, усл. ед.	Пределы колебаний интенсивности сигналов ЭПР, усл. ед.	Окраска кварца после гамма-облучения
Памир	Кварциты	43	50,0 (2,7)	11–140	Дымчато-цитриновая
	„	24	53,0 (3,0)	14–90	То же
	„	20	30,0 (6,2)	11–93	„
	„	40	37,0	11–97	Цитриновая
	„	40	45,0 (6,0)	30–64	Дымчато-цитриновая
	„	10	74,0 (7,2)	50–111	То же
	Граниты	2	30,0 (5,0)	12–46	„
	Сланцы	5	3,0 (2,3)	2–3	Аметистовая
	Мраморы	3	95,0	90–100	Дымчатая
	Граниты	2	45,0 (5,1)	20–48	Цитриновая
	Амфиболиты	30	112,0 (5,7)	12–350	Дымчатая
Урал	Кварциты	36	51,0 (15)	11–98	Дымчато-цитриновая
	„	14	47,0 (14)	15–80	Цитриновая
	„	5	40,0 (10)	11–56	Дымчато-цитриновая
	„	6	41,0 (5)	16–52	То же
	„	8	41,0 (0,5)	12–94	„
	Сланцы	24	12,0 (0,5)	11–23	Дымчатая, бесцветная
	Диориты	10	58,0 (12,0)	11–60	Дымчатая
	Сланцы	5	30,0 (2,0)	21–48	„
	„	8	50,0 (1,0)	14–77	„
	„	6	49,0 (2,0)	16–60	„
	Мраморы	5	65,0 (7,0)	12–80	Дымчато-цитриновая

Примечание. В скобках указано содержание алюминия (в тысячных долях процента) на основании химических анализов.

направления магнитного поля. Измерение относительного содержания алюминия в образцах кварца проводили после гамма-облучения (источник Co^{60}, доза 10^3 Кл/кг) на установке РЭ-1301 при температуре 77 К (табл. 2, 3). Для кристаллов кварца характерно неравномерное распределение структурной примеси алюминия. Установлена прямая зависимость между температурой гомогенизации газожидких включений в кварце и содержанием структурной примеси алюминия. Так, в кристаллах кварца Памира (температура гомогенизации включений в которых составляет 320–350 °С) содержится значительно больше структурного алюминия (до 112 усл. ед.), чем в других объектах. Интенсивность линий ЭПР коррелирует с плотностью дымчатой окраски. Показателем равномерности

Таблица 3. Распределение алюминиевых центров по объему кристаллов кварца по данным ЭПР

Регион	Окраска кварца	Число определений	Относительное содержание Al-центров, усл. ед.			
			в головке	в средней части	в основании	среднее
Памир	Дымчато-цитриновая	60	45	55	46	32
	То же	30	61	82	92	42
	„	65	36	37	38	10
	„	25	35	33	32	5
	„	15	72	81	69	25
Урал	„	28	59	55	52	32
	„	10	12	16	16	14
	Дымчатая	20	12	12	12	–
Памир	„	40	74	100	93	50
Урал	„	10	30	60	50	26
	„	5	21	48	25	–

распределения структурной примеси алюминия принята величина минимального и максимального значения интенсивности линий ЭПР определенных объектов (см. табл. 3).

Постепенное и плановое изменение относительного содержания алюминия характерно для однородно окрашенных (обычно высококачественных) кристаллов.

Концентрация Al-центров увеличивается в кварце с ростом суммарного содержания примесей. Значительное влияние на относительное содержание алюминиевых центров в кристаллах кварца оказывает состав вмещающих пород. В кристаллах из кварцевых жил, локализующихся в кварцитах, относительное значение интенсивности ЭПР колеблется от 30 до 53 усл. ед. Несколько меньшие значения интенсивности линий ЭПР характерны для кристаллов кварца, локализующихся в сланцах (дымчатые кристаллы) и гранитах (дымчато-цитриновые кристаллы). В сланцах локализуются кварцевые жилы с хрустальными гнездами с оптически радиационно-устойчивыми кристаллами кварца, для которых характерны очень низкие значения интенсивности линий ЭПР (до 12 усл. ед.). Наиболее высокие концентрации алюминия наблюдаются в кварце из жил в амфиболитах.

Количество алюминия в кварце в значительной мере может зависеть не только от первичной обогащенности вмещающих пород алюминием, но и от особенностей состава породообразующих минералов гидротермально измененных пород (хлорита, серицита), способствующих или, наоборот, препятствующих рассеянию его в кристаллической решетке кварца. В породах, содержащих значительное количество хлорита (главного концентратора алюминия) образуются более чистые кристаллы, характеризующиеся пониженным содержанием алюминия. Особенно благоприятные условия для образования кристаллов с небольшим количеством алюминия наблюдаются при наличии контрастных вмещающих пород.

Наиболее низкое содержание алюминия (менее $2 \cdot 10^{-3}\%$) установлено в кристаллах Урала, залегающих в сланцах и кварцитах. В кристаллах Алдана и Памира содержание алюминия выше (от 7 до $2 \cdot 10^{-3}\%$). Приведенные данные показывают, что основными факторами, обусловливающими распределение в кварце структурной примеси алюминия, являются состав вмещающих пород, температура и особенности гидротермального метаморфизма.

Обращает на себя внимание региональное различие в содержании натрия в кристаллах кварца. Наиболее высокие содержания натрия — до $70 \cdot 10^{-3}\%$ — установлены в кристаллах Памира при среднем значении $20 \cdot 10^{-3}\%$, что обусловливается присутствием в газожидких включениях кварца галита и сильвина. В кристаллах кварца Урала среднее содержание натрия $5{,}5 \cdot 10^{-3}\%$, Алдана — $3{,}0 \cdot 10^{-3}\%$. Значительно меньше натрия в кварце Казахстана, Бразилии и КНР ($0{,}4 - 1 \cdot 10^{-3}\%$). В пределах конкретной провинции повышение концентрации натрия в кристаллах наблюдается с увеличением в них структурной примеси алюминия.

В литературе имеется очень мало сведений о распределении галлия в кварце. Количественные данные о его содержании в этом минерале из района Судет (ПНР) опубликованы З. Валенчиком в 1969 г. Галлиевые центры были открыты и изучены в искусственных кристаллах кварца, выращенных в слабокислых фторсодержащих растворах [6]. Установлено, что галлий изоморфно замещает Si^{4+}. Ионами-компенсаторами для галлия являются ОН-группы, присутствие которых фиксируется методом инфракрасной спектроскопии. В связи с тем, что в структуру кварца входит также алюминий, в минерале наблюдаются различные ионы-компенсаторы — натрий, литий, а также водород. Тот факт, что в структуру природного кварца входят алюминий, галлий, а также различные ионы-компенсаторы, отражает, видимо, различие геохимических процессов, при которых происходила кристаллизация кварца с определенными примесями. Характерно, что в природных кварцах содержание галлия довольно низкое, несмотря на то, что этот элемент присутствует в больших количествах в сопутствующих кварцу сульфидах и алюмосиликатах. Можно полагать, что изоморфное вхождение галлия в природные кристаллы кварца происходит в случае образования их из растворов с достаточно высокой концентрацией водородных ионов.

Известно, что галлий является одним из типичных представителей рассеянных элементов. Его химические свойства сходны со свойствами алюминия. Однако в противоположность алюминию галлий очень рассеян и богатые им минералы почти неизвестны. Кроме того, отмечается ряд других существенных различий этих элементов. Так, при сравнении ионных радиусов, по Аренсу, Ga (0,057 нм) и Al (0,050 нм) видно; что разница в их размерах составляет 14%. Размеры ионных радиусов R и значения потенциалов ионизации I галлия и родственных ему элементов приведены на рис. 5.

Определение галлия в кварце проводилось флуориметрическим методом, основанным на его реакции с родамином C в 6 н растворе соляной кислоты с последующей экстракцией хлоргаллата родамина смесью

бензола с диэтиловым эфиром. Чувствительность метода составляет $1 \cdot 10^{-6}$ %. Кварц разлагали минимальным количеством фтористоводородной и серной кислот с последующим доплавлением остатка с пиросульфатом калия. Затем плав растворяли в 6 н.соляной кислоте и доводили этой же кислотой до 10 мл. Аликвотную часть раствора помещали в пробирку для флуориметрирования, приливали до 5 мл 6 н. соляную кислоту, затем солянокислый раствор родамина *С* и экстрагировали галлиевый комплекс смесью бензола и диэтиловым эфиром. После разделения слоев измеряли яркость свечения неводной фазы при $\lambda = 590$ ммк на приборе ФО-1. Содержание галлия рассчитывали по калибровочному графику.

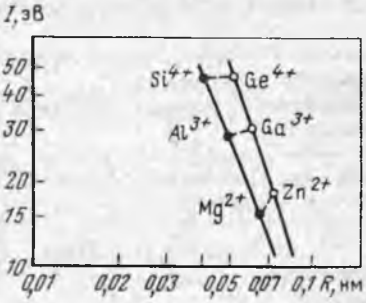


Рис. 5. Зависимость потенциала ионизации *I* от ионного радиуса *R* галлия и родственных ему элементов

Кварцы Алдана, Памира, Урала, Украины и Казахстана относятся к двум генетическим типам: магматических изверженных пород (гранитов) и гидротермальный. Наиболее детально изучен кварц гидротермального генезиса, который можно подразделить на несколько подтипов: А – гидротермальные высокотемпературные (смешанные) жильные кварцы; Б – средне- и низкотемпературные α-кварцы главным образом из хрусталеносных жил; В – кристаллы кварца гидротермального типа, образованные в открытых полостях (гнездах).

Результаты определения галлия и алюминия в магматическом и гидротермальном кварце приведены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что названные элементы в кварце распределены неравномерно. В кварце из гранитов Урала и Алдана зафиксировано высокое содержание галлия, а отношение $Ga/Al > 10^{-3}$. В кварце гидротермального высокотемпературного типа (подтип А) содержание галлия значительно меньше, чем в первом, хотя отношение Ga/Al равно $0{,}96 \cdot 10^{-3}$. В гидротермальном жильном кварце (подтип Б) содержание галлия не превышает $3{,}2 \cdot 10^{-5}$% и в среднем составляет $2{,}7 \cdot 10^{-5}$%. Отношение галлия к алюминию колеблется от 0,4 до 0,8. Одновременно обращает на себя внимание относительно повышенное содержание галлия в кварцах Памира. Величина галлий-алюминиевого отношения в более высокотемпературных (магматических) кварцах выше, чем в кварце гидротермального типа.

Наибольшее число определений галлия проведено в монокристаллах кварца из хрусталеносных кварцевых жил Урала, Памира, Казахстана (подтип В). Для сравнения изучались аметисты из рудных месторождений (Рудные горы, Урал). Хрусталеносные кварцевые жилы с кристаллами кварца встречаются среди различных по составу осадочно-метаморфических и изверженных пород. Кристаллы кварца дымчатого и желто-зеленого

Таблица 4. Содержа. галлия и алюминия в кварце различного генезиса

Генетическая разновидность кварца	Вмещающие породы	Регион	Число образцов	Ga, 10^{-5}. %	Al, 10^{-2}. %	Ga/Al, 10^{-3}
Кварц из магматических пород	Биотитовые граниты	Урал	7	7,4	6,2	1,20
	То же	Алдан	5	5,2	–	–
Гидротермальный кварц						
Подтип А	Гнейсы	Украина	2	2,4	2,5	0,96
Подтип Б	Кварциты	Памир	2	3,2	4,5	0,71
Подтип В	Сланцы	Урал	2	2,0	4,4	0,45
"	Амфиболиты	Памир	2	2,8	3,5	0,80

цвета относятся к гидротермальному типу и образовались в довольно близком температурном интервале (170–320° С). Аметист встречается сравнительно редко по сравнению с неокрашенным и дымчатым кварцем. Образование кристаллов аметистов происходит при относительно низких температурах, давлениях из существенно кремнийсодержащих бикарбонатных нейтральных и слабокислых растворов. Различие в условиях образования кристаллов кварца отражается на характере распределения в них галлия. Содержания галлия и алюминия в кристаллах кварца приведены в табл. 5. Весьма показательны данные по сопоставлению содержаний галлия и алюминия в кварце с характером окраски, возникшей в минерале под действием γ-облучения. При воздействии ионизирующего облучения в кристаллах кварца возникает дымчатая, цитриновая или дымчато-цитриновая окраска. Некоторые разновидности кварца после облучения остались бесцветными. На рис. 6 указана интенсивность потемнения в процентах (разность плотности окраски кварца до и после γ-облучения) в сопоставлении с величиной отношения галлия к алюминию. Из рисунка видно, что при увеличении галлий-алюминиевого отношения плотность окраски в кристаллах кварца уменьшается. Кварц из некоторых районов Памира, характеризующийся высокой степенью радиационного потемнения (70%), имеет сравнительно низкие галлий-алюминиевые отношения (0,62). В цитринах отношение галлия к алюминию выше и достигает 1. Наиболее высокие отношения рассматриваемых элементов зафиксированы в неокрашенных разновидностях кварца, а также в аметистах из различных регионов (рис. 7).

В исследованных аметистах Памира, Урала, Алдана и Казахстана установлено довольно высокое содержание галлия, а его отношение к алюминию колеблется от 2,6 до 3,3. Наиболее высокие концентрации галлия (от 4,6 до 8,8) и железа определены в аметистах Алдана. Устанавливается прямая связь между содержанием в пробах галлия и железа. Специфические физико-химические условия, способствующие образованию аметиста, благоприятствовали концентрации в нем как галлия, так и железа. Высо-

Таблица 5. Содержание галлия, алюминия и отношение этих элементов в кристаллах кварца (подтип В)

Первоначальная или наведенная облучением окраска кварца	Регион	Вмещающие породы	Температура гомогенизации включений, ° С	Число образцов	Ga, 10^{-5} · %,	Al, 10^{-2} · %	Ga/Al, 10^{-3}
Бесцветные радиационно-устойчивые кристаллы	Урал	Сланцы	210	6	5,2	1,1	4,70
	„	„	190	2	8,8	2,0	4,40
	Памир	Кварциты	220	2	5,2	1,4	3,10
Среднее					6,4	1,5	4,07
Дымчатая	Урал	Сланцы	240	2	1,4	0,36	0,39
	Алдан	Кварциты	260	3	3,8	0,84	0,45
	Памир	Амфиболиты	320	2	2,8	4,5	0,62
Среднее					2,7	1,9	0,49
Дымчато-цитриновая	Казахстан	Песчаники	200	2	2,0	1,4	1,36
Цитриновая	Урал	Кварциты	250	4	3,0	3,0	1,00
	Алдан	„	220	2	2,6	4,2	0,62
	Памир	„	220	2	2,6	4,2	0,62
	„	„	190	8	3,0	1,2	2,50
	„	Граниты	220	2	3,0	3,0	1,00
	Казахстан	Гранодиориты	170	2	1,4	2,2	0,64
Среднее					3,1	2,5	1,75
Аметисты	Памир	Сланцы	120	2	2,6	1,0	2,60
	Алдан	Кварциты и амфиболиты	150	2	3,0	0,65	4,61
	„	Кварциты	160	1	23,0	2,60	8,85
	Урал	Сланцы	190	2	4,0	0,10	4,00
	„	„	100	3	5,5	0,53	1,07
	„	„	90	2	2,8	0,17	1,65
	Казахстан	Граниты	130	4	4,0	1,2	3,30
	Сибирь	Траппы	80	2	3,4	0,28	1,21
	Судеты (ПНР)	Кварциты	–	1	2,3	0,01	23,0
	Рудные горы (ЧССР)	Сланцы	–	1	2,1	0,83	2,53
Среднее					3,9	0,76	5,6

кие концентрации галлия и особенно отношения галлия к алюминию установлены в аметистах З.Валенчиком.

Известно, что дымчатая окраска в кварце связана с дырочным центром, локализованным на дефектном тетраэдре, в котором ион кремния замещен ионом алюминия. Недостающий заряд компенсируется щелочным ионом (натрием) или протоном (H^+). Кристаллы кварца с дымчатой окраской имеют сравнительно низкую концентрацию водородных центров.

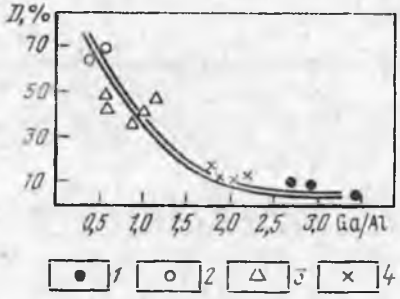


Рис. 6. Интенсивность (плотность) окраски в кварце различного типа и с разным отношением галлия к алюминию (по оси ординат нанесено относительное потемнение *D* пластинок кварца при γ-облучении, мощность экспозиционной дозы 0,7 А/кг; по оси абсцисс – отношение галлия к алюминию).

Кристаллы кварца: *1* – радиационноустойчивые; *2* – дымчатые; *3* – цитриновые; *4* – аметисты или слабо окрашенные

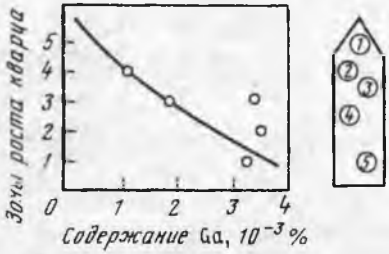


Рис. 7. Изменение содержания галлия по зонам (указаны цифрами на рисунке справа) роста кристаллов кварца

Распределение германия в кварце различного генезиса из некоторых районов СССР приведены в табл. 6. Определение элемента в кварце проводили колориметрическим методом с чувствительностью $n \cdot 10^{-5}$ % и при помощи ЭПР. Всего было проанализировано 120 образцов. В кварце из гранитов зафиксировано максимальное содержание германия (40–60$\cdot 10^{-4}$ %). В кварце из гранито-гнейсов, образованных в результате метаморфизма и гранитизации вмещающих пород, содержание германия значительно меньше и колеблется от 13 до 5,3$\cdot 10^{-4}$%. В кварце из пегматитов концентрации германия составляют в среднем 4,3$\cdot 10^{-3}$% при максимальном содержании 7,1$\cdot 10^{-3}$% (Казахстан). В кварце из грейзенов отмечается небольшое содержание элемента 3,5$\cdot 10^{-4}$%, хотя в сопутствующих минералах – топазах отмечаются аномально высокие концентрации германия. Видимо, один из двух конкурирующих минералов (топаз) образовался раньше, связывая большую часть германия из пневматолитово-гидротермальных растворов. Германий в гидротермальных кварцах распределяется неравномерно. Весьма интенсивные данные были получены при изучении распределения германия в жильном кварце, концентрирующемся в породах различной степени метаморфизма. Результаты анализов кварца на германий (логарифм концентрации lgC, взятой в процентах от общей массы образца) из пород различных зон метаморфизма даны на рис. 8, 9. Наблюдается понижение содержания германия в кварце из зон метаморфизма в такой последовательности (10^{-3}%): амфиболитовая (4,8) – эпидот-амфиболитовая (3,3) – хлорит-биотитовая (3,1) – серицит-хлоритовая (2,8) фации. При понижении степени метаморфизма вмещающих пород и залегающих в них кварцевых жил содержание германия в последних уменьшается. Вероятно, при увеличении степени метаморфизма создаются

Рис. 8. Распределение германия в кристаллах различной окраски.
I – дымчатые; *II* – дымчато-цитриновые; *III* – цитриновые; *IV* – аметистовые (в скобках указано число проб)

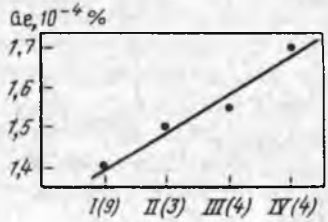


Рис. 9. Содержание германия в жильном кварце из различных зон метаморфизма.
Фации метаморфизма: *I* – серицит-хлоритовая; *II* – хлорит-биотитовая; *III* – эпидот-амфиболитовая; *IV* – амфиболитовая (в скобах указано число проб)

Таблица 6. **Содержание германия в кварце различного генезиса**

Генетическая разновидность кварца	Вмещающие породы	Регион	Содержание германия, $n \cdot 10^{-4}$ %
Из изверженных пород	Биотитовые граниты	Алданский щит	61,0
	Биотитовые граниты	Кавказ	41,0
Из метаморфических пород	Гнейсо-граниты	Кавказ	13,0; 5,3
Кварц пегматитов	Кварцевое ядро пегматита	Памир	3,0
		Украина	3,0
		Казахстан	7,1
Грейзены	Граниты	Казахстан	3,5

благоприятные условия для вхождения германия в структуру кварца. Кварцы Патомского нагорья (Забайкалье), залегающие в породах амфиболитовой фации метаморфизма, характеризуются максимальным содержанием германия. В кварце из миароловых ("камерных") пегматитов содержание германия колеблется от 3 до $3{,}9 \cdot 10^{-4}$%. В жильном гидротермальном кварце содержание германия колеблется от 1,8 до 2,0 10^{-4}%. Относительно повышенное содержание германия характерно для золоторудных кварцев Ленского района Забайкалья (табл. 7).

Известно, что в структуру кварца помимо германия входят различные ионы-компенсаторы. Количество последних зависит от особенностей химического состава растворов, из которых происходила кристаллизация кварца [3, 4, 6]. Поэтому представляло интерес изучить характер распределения германия в кварце, локализующегося в одном регионе и образованного в довольно близких интервалах температур (340–420° С). Проведены определения германия в кварце из Восточного Памира. Для восстановления радиационной окраски проведено гамма-облучение пластин

Таблица 7. Содержание германия в гидротермальном кварце

Вмещающие породы	Район	Содержание Ge · 10^{-4},%
Силлиманитовые гнейсы	Кавказ	4,8 (2)
Кристаллические сланцы	Забайкалье	3,6 (7)
Пегматиты	Украина	3,0 (2)
	Казахстан	3,9 (5)
Филлиты, сланцы	Урал	2,0 (2)
Серицит-хлоритовые сланцы	Забайкалье	2,8 (10)
Сланцы, амфиболиты	Восточный Памир	2,5 (44)
Кварциты	Западный Памир	2,5 (15)
Амфиболиты	Восточный Памир	2,8 (6)
Кварциты	Урал	4,7 (6)
Граниты	„	2,0 (4)
Мраморы	„	4,6 (2)
Сланцы	„	3,1 (12)
Кварциты	Алдан	4,6 (3)
Кварциты с дайками амфиболитов	„	2,6 (6)
Песчаники	Казахстан	1,8 (3)
Гранодиориты	„	0,9 (5)
Известняки	Приморье	2,8 (3)
Известняки	Подмосковье	2,0 (2)

Примечание. В скобках указано число проб.

жильного кварца (доза $1,5 \cdot 10^3$ Кл/кг). При этом кварц приобрел дымчатую или цитриновую окраску, некоторые образцы остались бесцветными. В целом устанавливаются довольно близкие содержания германия в кварце, колеблющиеся от 1,3 до $4,0 \cdot 10^{-4}$%, при среднем содержании $2 \cdot 10^{-4}$%. Однако кварцы, приобретающие после гамма-облучения дымчатую окраску, характеризуются наличием меньшего количества германия по сравнению с дымчато-цитриновыми и цитриновыми разновидностями. При уменьшении щелочности растворов создаются благоприятные условия для концентрации германия в кварце.

Исследование спектров ЭПР природных кристаллов позволило установить в некоторых из них германиевые центры со щелочными (в основном литиевыми) ионами-компенсаторами. Наиболее высокие значения интенсивности германиевых линий ЭПР присущи кристаллам месторождения 2 Урал (3–10 усл. ед.), связанных с литием и водородом. Кроме того, установлены короткоживущие германиевые центры, устойчивые при 77 К (ЭПР – 20–22 усл. ед.). Последние типичны для кварца участков месторождений 1 (Урал). В дымчато-цитриновых кристаллах Памира методом ЭПР установлены германиевые центры (слабой интенсивности), связанные с щелочными ионами.

ВКЛЮЧЕНИЯ

Природный кварц содержит разнообразные включения. Изучение включений минералообразующей среды кварца позволяет объективно определять условия и время их формирования. Информация, которую несут

включения, значительна, однако в каждом конкретном случае ее расшифровка весьма трудоемка и неоднозначна.

Высокотемпературные кристаллы кварца содержат включения, вакуоли которых характеризуются простой дипирамидальной формой, а низкотемпературные обычно имеют призматический габитус. Присутствие во включениях затвердевших расплавов, газовых и водных растворов позволяет устанавливать условия минералообразования, судить о магматическом, пневматолитовом, гидротермальном или холодноводном образовании кварца. По составу и характеру гомогенизации включений можно установить, образовался кварц из истинных или коллоидных растворов.

Экспериментально установлено, что качественный состав из искусственных индивидуальных включений в минералах соответствует минералообразующей среде, но концентрации компонентов в них не всегда одинаковы. Компоненты растворов, участвующие в реакции и выпадающие в виде твердой фазы, содержатся в растворах в количествах, во много раз меньших, чем в маточной среде [33]. В индивидуальных включениях обнаруживаются газы того же состава и объемных соотношений, что и в исходной среде.

Включения в кварце метаморфических пород являются надежным источником информации об условиях их образования и преобразования. В кварце из биотит-гранатовых гнейсов, мигматитов хорошо сохраняются затвердевшие многофазовые и газовые включения, температура гомогенизации которых колеблется от 800 до 890° С. При перекристаллизации метаморфических пород архея большую роль играет углекислота: в кварце отмечаются обильные включения, заполненные жидкой углекислотой (70–100% объема вакуолей). Последняя участвует в формировании вольфрам-молибденовых месторождений. Для включений кварца оловянно-сульфидных объектов характерна уже не углекислота, а высококонцентрированные хлоридные растворы. При процессах минерализации устанавливается изменение газовой составляющей растворов. На ранних стадиях процесса в составе газов преобладал сероводород, а на поздних – углекислый газ. Температуры минерализации редкометальных месторождений варьируют в интервале 200–400° С.

Особенности хрусталеносной минерализации определяются изменением как температурного режима, так и колебаниями давления (разделение на фазы по плотности растворов).

На месторождениях Памира и Урала наблюдается температурная зональность, обусловленная понижением температуры по мере продвижения к верхним зонам жильных тел.

Формирование кварцевых гнезд происходило в два этапа. Наблюдается разрыв во времени между образованием жил и кристаллов горного хрусталя. Кристаллы кварца формировались из хлоридных и углекисловодных растворов низкой концентрации.

В кварце месторождений горного хрусталя Алдана отмечаются двухфазовые газожидкие первичные включения, температура гомогенизации которых колеблется в интервале 230–320° С; давление изменялось от 23 до 80 МПа. Показателем низкого качества кристаллов кварца является

присутствие в последних мнимовторичных газовых и углекисловодородных включений, образованных за счет гетерогенных растворов меняющейся плотности. Обилие газовых и углекисловодородных мнимовторичных включений является показателем невысокого уровня эрозионного среза жильных тел.

В кварце Южного Урала содержатся первичные, мнимовторичные и вторичные газожидкие включения. Первичные двухфазовые включения содержат сероводород, суммарное содержание газовой фазы от 20 до 25% объема вакуолей, температура гомогенизации – 270–320° С. Среднее давление при образовании первичных включений – 60 МПа. Особенностью включений в кварце объектов Приполярного Урала является отсутствие в них жидкой углекислоты при преобладании хлоридных растворов. Температура гомогенизации включений колеблется от 200 до 400° С. В кристаллах кварца из полостей, локализованных в карбонатных породах, отмечались трехфазовые включения, содержащие жидкую углекислоту в количестве до 40% от объема жидкой фазы. Газожидкие включения расположены в кристаллах неравномерно. Большее их количество приурочено к основанию кристаллов и их зонам роста, а также к залеченным трещинам.

Форма включений разнообразная – изометричная, удлиненная, трубчатая и конусовидная. Размеры их варьируют в пределах сотых и тысячных долей миллиметра, лишь изредка достигая 1 мм. Отмечается большое число включений размером до 0,001 мм. Результаты определения температур гомогенизации включений в кристаллах кварца приведены в табл. 8.

Более высокую температуру гомогенизации (до 340° С) имеет кварц из района, где вмещающие породы представлены диоритами, наименьшую (120–180° С) – из участка, где вмещающие породы представлены мрамором. Включения в цитрине гомогенизируются при средних значениях температур (165–210° С). Изменение температур гомогенизации включений в пределах одного кристалла наблюдается довольно четко. Обычно для включения из ранних зон роста температура гомогенизации кристаллов выше, чем для включений из поздних зон. Эта закономерность нарушается в редких случаях. Гомогенизация включений в кристаллах горного хрусталя высокого качества происходит при наиболее низких температурах по сравнению с включениями в других разностях кварца.

В кварцевых жилах Полярно-Уральской провинции наблюдается вертикальная зональность в изменении температур гомогенизации во включениях, выражающаяся в понижении этой температуры по мере продвижения от нижних горизонтов к верхним. Температура гомогенизации включений понижается также по мере удаления кварцевых жил от тектонической зоны интенсивного рассланцевания пород. Давление минерализации колеблется от 25 до 70 МПа. Как показывают экспериментальные данные, в этих условиях температуры гомогенизации близки к температурам кристаллизации минералов. Следовательно, прослеживаются изменения температурного режима в процессе формирования хрусталеносной минерализации.

Таблица 8. **Температуры гомогенизации включений по зонам в кристаллах кварца Урала**

Вмещающие породы	Характеристика кристаллов	Характер включений	Зоны роста кристаллов (от ранних к поздним)	Температура гомогенизации, °С
Кварциты	Прозрачные белые кристаллы горного хрусталя	Двухфазовые, существенно жидкие	1	250
			2	160
			3	170
			4	200
	Цитрин лимонно-желтый	Существенно жидкие	2	165
			3	210
Сланцы	Прозрачный белый кварц	То же	1	200
			4	220
	Дымчатый кварц	„	1	140
			2	200
			3	210
			4	255
Диориты	Прозрачные белые кристаллы	Аномальные включения	4	225
		Газожидкие и существенно жидкие	1	190
			2	200
			4	250
		Газожидкие	1	230
			2	210
			3	240
			4	270
Мраморы	Прозрачные белые кристаллы горного хрусталя	Существенно жидкие	1	120
			2	130
			3	175
		То же	4	180
			1	165
			2	170

Растворы водных вытяжек содержат катионы щелочных и щелочноземельных металлов: Na, K, Ca, Mg, иногда отмечаются NH_4 и Fe^{3+} и анионы HCO_3^-, Cl^- и изредка SO_3^- и SO_4^-. Наблюдается зависимость состава растворов от состава вмещающих пород (табл. 9, 10). В водных вытяжках из кристаллов жильного кварца, залегающего в кварцитах, в катионной части отмечено преобладание Ca над Na и Mg, в анионной – сравнительно высокие содержания HCO_3^- и Cl^-. В водных вытяжках из кварца, локализованного в сланцах, натрий преобладает над кальцием, наблюдается повышенное содержание хлора.

Как и следовало ожидать, в водных вытяжках из кварца, залегающего в мраморах, установлены Ca^{2+} и HCO_3^-, отмечается сравнительно высокое содержание Mg^{2+}, а также Na^+ и Cl^-. Во всех случаях содержание солей в водных вытяжках из кристаллов высококачественного горного хрусталя ниже, чем в вытяжках из других разновидностей кварца.

Как показали экспериментальные исследования, водные вытяжки отражают только качественный состав минералообразующих растворов.

Однако на основании анализа водных вытяжек получены дополнительные сведения о некоторых различиях в условиях образования кристаллов кварца из разных объектов изученного региона. В этом отношении большой интерес представляют данные по составу газов в индивидуальных включениях.

Анализ газов проводился на четыре компонента (CO_2, H_2S, O_2, CO). Как видно из данных табл. 9, 10, состав газов в индивидуальных включениях из разных объектов значительно отличается друг от друга. Так, в газовой фазе включений высококачественных кристаллов объектов 1–3 содержание CO_2 составляет 97%, а в кварце из объекта 4 оно не превышает 9%, но присутствует сероводород (до 8%), не обнаруженный на других объектах. Для всех изученных объектов характерно понижение содержания CO_2 в газовой фазе в первичных включениях с уменьшением температуры гомогенизации.

Интересны изменения состава газовой фазы по зонам роста кристаллов. Как видно из данных табл. 10, по мере роста кристаллов происходит уменьшение содержания углекислоты в составе газовой фазы. Параллельно уменьшается и температура гомогенизации включений.

Таблица 9. **Средние значения результатов анализа состава газовой фазы индивидуальных включений в кварце**

Характеристика кристаллов кварца	Состав газа, % (от объема)				Температура гомогенизации, °С
	CO_2	O_2	CO	H_2S	
Кристаллы цитрина лимонного цвета	66,3	2,3	0,0	0,0	160
Прозрачные белые кристаллы	75,4	0,0	0,0	0,0	160
Прозрачные кристаллы	82,1	0,0	0,0	0,0	175
Чистые белые кристаллы	70,5	3,86	0,0	0,0	130
То же	8,9	12,4	3,6	8,1	120

Таблица 10. **Результаты анализа состава газовой фазы индивидуальных включений по зонам роста кристаллов кварца**

Зоны роста от ранних к поздним кристаллам	Состав газа, % (от объема) CO_2	Температура гомогенизации, °С
4*	25,6	120
3	77,0	150
2	86,1	180
1	96,8	280
4**	59,4	100
3	69,7	150
2	81,4	160
1	83,3	170

*Содержание CO – 2%.
**Содержание O_2 – 3,86%.

Включения в кристаллах кварца Памира относятся к существенно жидким или газожидким (гомогенизация в них происходит в жидкую фазу). Образование кристаллов происходит в широком интервале температур от 450 (Восточный Памир) до 200° С (Западный Памир). Основное количество горного хрусталя сформировалось при температурах 280–380° С.

Для высокотемпературных разностей кристаллов кварца (280–320° С) установлены высокие давления – порядка 90–150 МПа, для более низкотемпературных (220° С) давление составляет 27–62 МПа.

В газожидких включениях кристаллов кварца установлены жидкая и газообразная углекислота, а также галит, сильвин, карбонаты, углекислота. Данные химических анализов водных вытяжек показывают следующее соотношение компонентов: $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+ > K^+ > Al^{3+}$. Спектральными анализами сухих остатков водных вытяжек установлено наличие титана, марганца, меди, свинца, цинка, бария. Для Восточного Памира характерно преобладание бикарбонатов над хлором и кальция над калием. Наличие бикарбонатно-кальциевого состава растворов во включениях можно считать характерной чертой кварца Восточного Памира. Формы вакуолей разнообразные – округлые, неправильные, ограненные, трубчатые; типичны минералы – узники: галит, сильвин. Особенность проявлений горного хрусталя Восточного Памира – высокие температуры кристаллизации горного хрусталя (400° С), наблюдаются трехфазовые и двухфазовые включения.

В газовой фазе включений горного хрусталя из всех регионов СССР отмечается преобладание кислых газов и азота, в меньших концентрациях O_2, H_2, CO. Среди кислых газов характерна двуокись углерода, реже сероводорода (Южный Урал, Памир). По преобладанию (80% и более) кислых газов во включениях можно ожидать появление на месторождениях кварца высокого качества.

Кристаллы аметиста образуются при температурах, обычно не превышающих 200° С, при давлении ниже 20 МПа из слабоконцентрированных близнейтральных растворов (содержащих K, Fe, CO_2), характеризующихся высоким окислительным потенциалом.

Многие отдельные характеристики включений, особенности их пространственного и временного распределения существенно уточняют наши представления об истории развития и условиях образования геологических объектов.

В кварце из грейзенов основными газовыми компонентами являются CO_2, H_2 и N_2. Обычно пневматолито-гидротермальные растворы раннего этапа обогащены газовыми компонентами.

Типоморфное значение имеют твердые включения и состав растворов включений. Однако водные вытяжки отражают только качественный состав минералообразующей среды и не дают представления о концентрации в ней отдельных элементов. Водные вытяжки дают валовый состав содержимого включений. В ряде случаев после образования кварца вторичные включения превосходят первичные по объему и концентрации заключенных в них растворов.

Значительная часть вредных примесей в кварце, который может быть использован для плавки и оптического стекловарения, содержится в газожидких включениях. Для очистки кварца последний прокаливается до 800–1000° С вплоть до декрепитации всех включений, затем помещается в ультразвуковую камеру, заполненную растворителем, и в течение нескольких часов подвергается ультразвуковой обработке с целью удаления растворителя. Из вакуолей кварцевый концентрат вновь нагревается до 100–300° С и промывается [33].

Состав растворов в кристаллах кварца различных районов СССР в целом однотипен, преобладают (в экв. долях, %): Na – 75,7, Ca – 15,7, K – 8,5, Mg – 0,1 (катионы), Cl – 82,44, HCO_3 – 12,4, F – 1,4, SO_4 – 2,7, PO_4 – 0,98 (анионы).

Таким образом, многочисленные исследования флюидных включений в кварце показывают их широкое развитие в разнообразных месторождениях полезных ископаемых. Все они несут важную информацию о процессах, происходящих в земной коре. Флюидные включения в кварце используют для реконструкции параметров рудообразования и выделения зон гидротермальной проработки.

Исследование температурных условий образования кварцевых жил и кристаллов кварца показывает, что последние образуются в основном в средне- и низкотемпературных условиях. Основное количество высококачественных кристаллов кварца образовалось при температуре 180–240° С. В ряде районов имеются высококачественные кристаллы кварца, образовавшиеся при более высокой температуре 300–400° С (в полостях остаточного типа), однако промышленная ценность таких объектов значительно ниже.

Температуры образования кристаллов кварца можно использовать в качестве косвенного оценочного признака. При этом благоприятны более низкие температуры.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Кристаллы природного кварца часто существенно различаются по внешнему виду. В природных условиях наблюдаются определенные трудности в выяснении зависимости внешней формы кристаллов от температуры, кислотности-щелочности растворов, обусловленных конвергенцией признаков и наличием морфологических различий в генетических комплексах.

Главные факторы, влияющие на габитус кварца, – температура, степень пересыщения растворов кремнеземом, изменение pH. Определенное воздействие оказывают конфигурация минералов по образующей полости и ориентация растущего кристалла в ее объеме. Как правило, кварц гидротермального генезиса характеризуется длинностолбчатым обликом. Повышение степени пересыщения растворов кремнеземом способствует образованию обелисковидных, длиннопризматических кристаллов и искаженных форм на головке. Кроме термобарических параметров и состава минералообразующих растворов форма кварца определяется особенностями морфологии зародышевого кристалла и положением его

во время роста. Характерно, что правильно ограненные кристаллы встречаются относительно редко. Это вызвано тем, что кристаллографически одинаковые элементы кристалла растут с разной скоростью. Поэтому габитус кристаллов кварца определяется совокупностью различных факторов – температурой, кислотностью-щелочностью растворов, их концентрацией, химическим составом той среды, в которой происходит их кристаллизация.

При высокой температуре кварц имеет изометричную форму, с понижением температуры кристаллы вырастают более удлиненными. Эффузивный высокотемпературный кварц имеет кристаллы дипирамидального габитуса. Эти закономерности отмечены целым рядом исследователей (Г. Розе, Г. Кальт, Г.М. Вировлянский, Г.Г. Леммлейн, А.Е. Карякин и др.).

Сингония кварца тригональная, симметрия тригонально-трапецоэдрическая. Присутствуют одна ось третьего порядка и три оси второго порядка. Отсутствуют центр и плоскость симметрии. В кристаллах отмечаются следующие формы: пинакоид $\{0001\}$; гексагональная призма $\{10\bar{1}0\}$; призмы тригональные $\{11\bar{2}0\}$ (левая), $\{\bar{1}120\}$ (правая); призмы дитригональные (левая и правая); ромбоэдры (положительный и отрицательный); дипирамиды тригональные (левая и правая); трапецоэдры тригональные (левый положительный, правый положительный, левый отрицательный и правый отрицательный).

Для кварца характерен энантиоморфизм. Известны левые и правые кристаллы кварца. Правый кристалл соответствует левой кристаллической структуре кварца и, наоборот, правая кристаллическая структура проявляется в левых морфологических формах. Энантиоморфизм в кристаллической структуре кварца выражается в различном спиральном расположении тетраэдров SiO_4 относительно оси третьего порядка. В природных кристаллах левые формы имеют большее распространение.

Определенного внимания заслуживает морфология выделений кварца в геологических образованиях, создающих условия стесненного роста – зерен гранитов, ихтиоглиптов пегматитов. По данным И.Т. Бакуменко, морфология кварцевых вростков указывает способ и время образования графических зон пегматитов. В письменных магматических образованиях кварцевые вростки имеют индукционную огранку, возникшую при одновременной кристаллизации кварца и полевого шпата. При перекристаллизации письменного пегматита ихтиоглипты преобразуются в скелетные вростки. Скелетные кристаллы кварца образуются также при неравномерном питании растворов.

В природе часто встречаются кристаллы кварца обелисковидного облика. Отличительной особенностью морфологии таких кристаллов является отсутствие граней гексагональной призмы и развитие острейших ромбоэдров. Обелисковидные кристаллы имеют тригональное поперечное сечение: три широкие грани острейших ромбоэдров чередуются с узкими. Методом рентгеновской дифракционной топографии установлено, что в природных условиях обелисковидные кристаллы нарастали по граням положительного и отрицательного ромбоэдров, грани острейших

ромбоэдров формировались вследствие "обрыва" атомных плоскостей ромбоэдров [19].

Очень редко встречаются дипирамидальные кристаллы кварца, образующиеся в низкотемпературных условиях (Урал, Приморье, Карпаты). Дипирамидальный облик кристаллов обусловлен равномерным развитием основных положительного и отрицательного ромбоэдров. Иногда присутствуют острые ромбоэдры и единичные грани призмы в виде узких полосок, притупляющих ребра. Эти кристаллы образуются на заключительных стадиях гипогенного минералообразования обычно в карбонатных породах субстрата (нейтральные растворы и восстановительная среда).

Весьма показательно, что для определенных хрусталеносных провинций и даже различных месторождений в пределах провинции наблюдаются закономерные вариации габитуса кварца. В частности, в пределах Приполярного Урала встречаются два основных габитусных типа кварца: призматический и остроромбический [8, 9]. По относительному развитию граней основных ромбоэдров выделяются подтипы – тригональный с преобладанием положительного ромбоэдра над отрицательным, псевдогексагональный с равномерным развитием этих двух форм. Поэтому в целом в Полярно-Уральской провинции встречаются тригонально-остроромбические, тригонально-призматические, гексагонально-призматические, гексагонально-остроромбические кристаллы.

У кристаллов призматической формы хорошо развиты грани гексагональной призмы $m\{10\bar{1}0\}$, основных ромбоэдров $\{10\bar{1}1\}$,$\{01\bar{1}1\}$, а из дополнительных граней – тригональные дипирамида $s\{11\bar{2}1\}$. У кристаллов второго типа часто отсутствуют грани призмы. Обелисковидные кристаллы кварца Полярного Урала наблюдаются в маломощных кварцевых жилах, причем объем гнезд превышает параметры жильных тел. Призматический облик свойствен кристаллам из наиболее мощных кварцевых жил Южного Урала.

Кристаллы горного хрусталя из месторождений Памира сравнительно мелкие (с наименьшим диаметром менее 5 см). Отмечены единичные находки крупных кристаллов. Характерной особенностью кристаллов Западного Памира является их короткостолбчатость (редкое развитие граней призмы и главенствующее – острейших ромбоэдров). Формы острейших ромбоэдров обычно не представлены полным числом граней и имеют одностороннее развитие. Кристаллы Восточного Памира обычно крупного размера, характеризуются короткопризматическим обликом, с отчетливым развитием граней призмы и острейших ромбоэдров.

Наиболее прозрачны и высококачественны кристаллы из трубчатых погребов камерных жил, метасоматических апофиз и оперяющих жил, из округлых трубчатых гнезд внутри выдержанных кварцевых жил и особенно из линз – погребов. Такие кристаллы обычно прозрачны почти от самого основания. Часто они по резким границам растут непосредственно на молочно-белом жильном кварце. В основании таких кристаллов содержатся серицит и хлорит. Отличительная особенность кристаллов кварца Западного Памира – почти полное отсутствие свилей, часто наблюдаемых на Приполярном Урале и на Восточном Памире. Формы кристал-

лов сравнимы с идеальной, содержащей 5 основных простых форм – призма, основной ромбоэдр, отрицательный ромбоэдр, трапецоэдр и дипирамида.

Кристаллы Памира в большинстве хорошо образованы при полногранном развитии лишь верхней головки. Нижние части имеют раковистый излом, который иногда регенерирован с образованием второй головки. Редко наблюдались кристаллы свободного роста. Кристаллы обычно вытянутые, с сочетанием граней гексагональной призмы (m), основного (R) и отрицательного (r) ромбоэдров. Отмечаются единичные грани дипирамиды (s, s') и трапецоэдра (x, x'). Грани призмы обычно симметричные; на некоторых объектах отмечалось асимметричное развитие грани m и кристаллы обладали тригональным обликом.

Грани ромбоэдров развиты неравномерно. На некоторых участках наблюдались кристаллы с одинаковым развитием граней R и r. Грани дипирамиды (s и s') и трапецоэдра (x и x') отмечаются редко. Однако на некоторых участках наблюдался полный набор граней s и x. Отклонения в огранке кристаллов от идеальной формы выражаются неравномерным развитием граней призмы, ромбоэдров и отсутствием полного набора граней дипирамиды и трапецоэдра. Наиболее высококачественные кристаллы Памира имеют тригональный облик (тригонально-призматический) с развитием гомоэдрических граней.

Промышленное значение месторождений во многом зависит от качества извлекаемых кристаллов. Поэтому данные изучения особенностей внешней морфологии должны играть важную роль при оценке месторождений. Зависимость качества кристаллов кварца от их внешнего облика имеет практическое значение как критерий оценки месторождений по кристаллам кварца, найденных в элювиально-делювиальных отложениях. Поэтому необходимо учитывать связь качества кристаллов с их внешним обликом, обращая при этом особое внимание на четко выраженный тригональный облик и дополнительные грани трапецоэдра, дипирамиды, гомоэдрические площадки и четко выраженную горизонтальную штриховку на гранях призмы и острого ромбоэдра.

При спокойных условиях кристаллизации кварца из слабо пересыщенных кремнеземом растворов в гнездах росли обелисковидные, остроромбические кристаллы с хорошо развитыми дополнительными гранями.

Прекращение их роста иногда связано с тектоническими подвижками, которые вызывали резкое изменение режима кристаллизации вследствие падения давления и пересыщения растворов кремнеземом. В таких условиях скорость кристаллизации кварца на заключительной стадии роста резко возрастала. Следствие этого – грубая вициналь ная структура на гранях ромбоэдров, корочки друзового строения, явления растворения – регенерации. В однородных прозрачных кристаллах устанавливается от 2 до 10 и более участков растворения и регенерации. Регенерировавшая часть обломанных или растворенных кристаллов окрашена интенсивнее одновременно выросших с ними слоев. Наиболее часто чередование участков растворения и регенерации наблюдается в кварцах дымчато-цитриновой окраски, причем начало растворения обычно контролируется

Рис. 10. Зоны растворения и регенерации кварца, фиксируемые в облученных кристаллах

зоной дымчатой окраски, а число зон и частота увеличиваются к конечным стадиям роста. Растворение, сопровождающееся формированием воронок и конусов, начинается с вершины кристалла, а затем захватывает весь пояс граней призмы. Отмечается большая скорость растворения цитриновых зон по сравнению с дымчатыми. Регенерация возникших при растворении углубленных поверхностей начинается с залечивания углубления между конусами растворения и сопровождается многоглавым ростом. Наиболее характерны пирамиды регенерации пинакоида, имеющие ячеистое (шестоватое) строение. На рис. 10 показан кристалл кварца, в котором проявились акты растворения-регенерации. При росте кристалл три раза подвергался растворению и регенерации, что фиксируется в изменении облика радиационной окраски, функционально связанной со сменой состава минералообразующих растворов. Особенно резкие изменения их состава проявились после второго этапа растворения-регенерации.

Второй пример, иллюстрирующий анатомию кристалла кварца, представлен на рис. 11. Наблюдается несколько этапов растворения-регенерации, проявляющиеся в виде неодинаковых пирамид регенерации, отличающихся по своему облику и плотности окраски. Предшествующее регенерации растворение кристаллов было весьма интенсивным. Растворением захвачен пояс призматических граней. Конечная форма кристаллов определяется формой зон растворения. В процессе регенерации образуются новые формы внутреннего строения минерала — пирамиды регенерации, которые отличаются от обычных пирамид роста.

Приведенные данные свидетельствуют о конкретной истории роста и существования кварца — они часто подвергались растворению, регенерации. Факторами, обусловливающими процесс растворения — регенерации, являются разнообразные изменения термобарических параметров, степень пересыщения минералообразующих растворов, тектонические подвижки (обычно тесно функционально связаны друг с другом).

Выявляемые при гамма-облучении пирамиды нарастания регенерационных поверхностей по аномалиям в распределении окраски и нарушениям зонально-секториального строения индивидов позволяют судить об изменениях в условиях кристаллизации, динамике роста. Эти данные могут иметь значение для оценки качества монокристаллов и выделения в них оптически однородных зон, которые можно использовать в оптике. Путем чередования процесса растворения и регенерации можно улучшить

Рис. 11. Фотография γ-облученного кристалла кварца, показывающая увеличение дефектных областей в кристалле с многократными актами растворения и регенерации

совершенство кристаллов в процессе их синтеза [6]. Это явление обусловлено более быстрым растворением дефектных участков кристалла на каждом из повторяющихся периодов растворения. Образование реальных кристаллов сопровождается возникновением макро- и микродефектов. К первым относятся те дефекты, размер которых больше размера постоянной решетки. В этом случае возникают двойникование, мозаичность, трещиноватость [13].

Анатомия кристаллов свидетельствует о сложной истории роста кварца, в ходе которой кристаллы неоднократно изменяли свою форму, подвергались растворению и регенерации. Представление об однородном строении кристаллов является лишь аппроксимацией. Внешне однородные индивиды при облучении характеризуются проявлением неоднородности, мерой которых служит контрастность различий строения и состава, отчетливо выражающихся в окраске минералов. И только некоторые индивиды, образующиеся в стабильных условиях, оказываются относительно однородными с равномерной окраской по объему кристалла.

В природных кристаллах кварца отмечаются своеобразные дефекты – трубчатые полые каналы (например, в морионах из пегматитов Волыни), располагающиеся параллельно главной оси. Длина каналов 10–12 см, ширина 1–2 см. Отмечаются открытые и замкнутые трубчатые каналы. Возникновение последних объясняется многоглавым ростом кварца; формирование кристаллов осуществляется путем сближенного роста целых групп мелких индивидов– пирамид нарастания в условиях нарушения условий кристаллизации (тектонические подвижки).

С резким изменением режима давления связаны неоднородность зон расщепленного роста особенно в кварцах, образованных в условиях малых глубин. К элементам сингенетической неоднородности относятся свилеватость и мозаичность минералов. При проявлении наложенных процессов элементы неоднородности минералов изменяются, формируется эпигенетическая неоднородность главным образом за счет диффузионных и тектонических процессов. Действием относительно поздних раство-

ров может быть объяснено образование радиационно устойчивых зон в кварце (явление термодиффузии). Областями скопления диффундирующих элементов-примесей служат обычно периферические части минералов. К эпигенетическим относятся неоднородности, выраженные в мозаичности кристаллов. Установлено, что чем больше проявлена зональность, секториальность и регенерация кристалла, тем сложнее история его роста и значительнее колебания физико-механических параметров кристаллизации.

РАСТВОРИМОСТЬ

Растворимость кварца в воде изучена в широком диапазоне температур и давлений. Установлено возрастание растворимости кварца в воде с ростом температуры до 320° С в области трехфазового равновесия, существование ретроградной растворимости при температурах выше 320° С и в сверхкритической воде при давлениях ниже 70 МПа [6].

Растворимость кремнезема возрастает с увеличением щелочности раствора, причем при повышенных температурах рост растворимости SiO_2 с увеличением pH ускоряется. При температуре 200° С и pH 10 растворимость достигает ≅ 1400 мг/л. Характерно, что растворимость кварца в растворах щелочей в докритической области повышается с ростом температуры, давления и концентрации щелочи.

В растворах кислот (при отсутствии фтора) растворимость кварца ниже, чем в чистой воде при тех же температурах и давлениях; с повышением температуры растворимость возрастает, а с увеличением концентрации кислот – падает.

Растворимость аморфного кремнезема намного выше его кристаллических разновидностей, что обусловлено высокой степенью упорядоченности структуры и особенностями химической связи.

Увеличение растворимости кремнезема может осуществлятся как в щелочной (pH $>$ 8–9), так и в кислой среде. Так, кварц хорошо растворяется в HF и в теплых растворах NH_4F. Присутствие ионов F^- в растворах способствует образованию комплексов с атомами кремния. В растворах других кислот растворимость аморфного кремнезема изменяется слабо.

Установлено, что предельная равновесная растворимость аморфного кремнезема при 25° С составляет 110–120 г/м^3, причем кремниевая кислота, растворяясь в воде, образует истинный раствор во всей области концентрации, не превышающей этого значения [1,6].

Один из способов увеличения растворимости аморфного кремнезема в воде – повышение температуры. С учетом линейной зависимости логарифма концентрации растворенной кремниевой кислоты (от 1/T), равной равновесной растворимости при данной температуре, была рассчитана теплота растворения аморфного кремнезема (от 0 до 300° С она составляет 14 кДж/моль, стандартная свободная энергия равна 15,5 кДж/моль) [1,6].

Как и в случае аморфного кремнезема, повышение температуры при-

водит к увеличению растворимости всех кристаллов разновидностей SiO_2.

Следует отметить, что прямые определения растворимости кварца при низких температурах затруднительны ввиду продолжительного установления равновесия кварц – раствор. Растворимость кварца в дистиллированной воде при 125° С – 94 – 104 мг/л, а при 140° С – 125–132 мг/л [1]. Зависимость растворимости кварца от температуры выражается уравнением [45]:

$\lg C = 4{,}829 - 1{,}132\ (1/T)\ 10^3$,

где C – концентрация в частях на миллион, Т – абсолютная температура в градусах Кельвина.

Определенную роль при растворении кварца играет давление. В частности, наблюдается растворение обломочных зерен кварца под статическим давлением вышележащих пород. Согласно экспериментальным данным, отмечаются высокие значения растворения полиагрегатов кварца под направленным давлением. При росте давления в зонах контакта зерен происходит грануляция и формируются микротрещины, что приводит к переходу кварца в этих участках в аморфный кремнезем, растворимость которого выше, чем у кварца. Кроме того, при образовании кварцитов наблюдается развитие регенерационных структур (растворения кварца на участках повышенных давлений).

Наибольшую растворимость кварц имеет в водных растворах сильных щелочей и слабых кислот. Повышение концентрации щелочных растворов и рост давления приводят к возрастанию растворимости кварца.

Таким образом, растворимость различных модификаций кремнезема в воде неодинакова (аморфный и кристаллический кремнезем), однако в целом постоянна в широком интервале pH (но не выше 8). При росте температуры и pH > 8 равновесная растворимость всех форм кремнезема возрастает.

В современных природных термальных водах также наблюдается увеличение содержания кремнезема с ростом щелочности, кислотности (фтора) и температуры (исключение составляют существенно сульфатно-кальциевые, бикарбонатно-сульфатно-кальций-магниевые воды). Увеличение общей минерализации вод уменьшает содержание кремнезема. Концентрация кремниевой кислоты в современных речных водах составляет 10–20 г/м^3, морских и океанских – 0,5–3, подземных 40–3000 г/м^3.

Кремниевая кислота в водных растворах может находиться в виде мономерных молекул, полимолекулярных форм, диссоциирующих в сильнощелочной среде на ионы различной сложности [6]. В кислых и нейтральных растворах кремний находится в форме недиссоциирующих кремниевых кислот. Разнообразие форм кремнезема в растворах обусловливается способностью кремниевой килоты к полимеризации. Главными факторами, оказывающими влияние на состояние кремниевой кислоты в водных растворах, являются температура, pH, концентрация, присутствие примесей.

Твердость кварца по шкале Мооса равна 7. Наблюдается отчетливая анизотропия твердости: для грани $\{10\bar{1}0\}$ она выше, чем для $\{0001\}$. Твердость изменяется в индивидах кварца различного генезиса. Значительную роль в вариациях твердости играют структурные элементы-примеси.

Изучались кристаллы из различных районов Урала и Казахстана, а также образцы синтетического кварца. Для измерений из кристаллов изготовлялись прозрачные пластинки длиной до 50 мм, толщиной 3 мм, распиленные параллельно оси L_3, а также срезы, параллельные граням призмы и ромбоэдра. Для этих же кристаллов определялась температура гомогенизации включений, содержание структурной примеси алюминия (по данным электронного парамагнитного резонанса) и характер распределения элементов-примесей. Под микроскопом изучались газожидкие включения. Твердость определялась методом вдавливания на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре. Нагрузка на индентер была принята 0,15 Н, время спуска 10—15 с, время под нагрузкой 1 мин. Прибор систематически проверялся. Каждое определение выводилось как среднее из 7 сближенных отпечатков. Расчет величины твердости производился по формуле $H = 185P/d$ [37]. Для вычисления общей оценки результатов отдельных измерений определяли величину ϵ (отклонение от среднего арифметического) и среднюю арифметическую погрешность отдельного измерения η. При правильно выполненных измерениях значения ϵ не должны отличаться от значения η более чем на 0,8%, так как погрешности отдельных измерений не должны выходить за те пределы, которые отвечают общей сложности данных измерений. Установлено, что значения ϵ и η почти совпадают и только в некоторых случаях эти величины отличаются на 0,5—0,7%. При вычислении окончательного результата измерения твердости был выбран показатель точности (средняя квадратичная погрешность среднего арифметического значения). Значение $\bar{H}$ определялось по формуле:

$$\bar{H} = \frac{\Sigma H}{\eta} \pm \sqrt{\frac{\Sigma \epsilon^2}{n(n-1)}},$$

где n — число замеров (отпечатков). Первый член правой части этой формулы определяет наиболее вероятное значение измеряемой величины твердости, а второй — характеризует его квадратичную погрешность. Относительная погрешность измерения твердости кварца не превышала 3%.

Твердость различных типов кристаллов кварца, а также характер и распределение ее по зонам роста даны в табл. 11. Установлено, что средняя твердость кварца из гидротермальных жил достигает 1300—1500, в то время как твердость кварца из пегматитов не превышает 1316 (чаще до 1200). Следовательно, твердость кварца является типоморфным признаком. Обратная пропорциональная зависимость наблюдается между температурой гомогенизации включений (температурой образования) в кристаллах и их твердостью. Корневые части кристаллов имеют обычно большую твердость, чем их головки. На срезах, параллельных оси L_3,

Таблица 11. **Твердость монокристаллов кварца**

Номер образца	Характеристика кристалла	Зона кристалла	Твердость (срез параллельный оси L_3)	Относительная погрешность измерений	Температура гомогенизации включений, °С	Интенсивность сигналов ЭПР, в усл. ед.
1	Чистый, нетрещиноватый, бесцветный	Головка	1475,2±17,8	2,0	175	55
		Средняя часть, грань призмы	1417,9±20,7	1,5	177	40
		Корневая часть	1277,7±25,8	1,2	203	60
2	Высококачественный, чистый, прозрачный	Центральная зона	1504,3±36,8	2,4	203	37
3	Серый, замутненный, трещиноватый	Центральная зона (сотовый кварц)	1165,8±17,4	1,5	166	70
4	Цитрин лимонно-желтого цвета	Центральная зона	1245,9±39,9	2,9	190	75
5	Цитрин, слабая лимонно-желтая окраска	То же	1293,9±14,4	1,1	180–200	50
6	Цитрин, густая лимонная окраска	"	1347,6±24,5	1,7	200–205	40
		Грань призмы	1337,7±28,8	2,2	160–190	47
7	Чистый, прозрачный, трещиноватый	Центральная зона	1224,3±25,4	2,1	180	25
8	Полупрозрачный	"	1576,3±33,7	2,2	200	20
9	Зональный, слегка трещиноватый	Центральная зона	1387,2±37,3	2,3	150	55
10	Зональный полупрозрачный с двойниками и включениями хлорита	Центральная зона	1256,7±18,5	1,5	180–200	50
		Грань призмы	1235,8±30,3	2,4	230	60
		Головка	1212,5±26,4	2,2	145	55
11	Зеленовато-серый с присыпкой хлорита	Корневая часть	1429,3±32,7	2,3	175	13
		Грань призмы	1391,5±40,5	2,9	195	40
		Центральная зона	1317,3±24,9	4,9	185	45
12	Прозрачный, чистый, высокого качества	Средняя часть	1230±4	–	–	–
13	Чистый, прозрачный	То же	1350±10	2,5	–	–
14	То же	"	1600-1700	–	–	–
15	Светло-серый, трещиноватый, зональный	Головка	1255,2±14,6	1,2	260	60
		Средняя часть	1366,02±15,2	1,2	270	
	замутненный (из пегматитов)	Средняя часть грани	1219,7±17,8	1,4	220	–
		Основание	1189,6±25,6	2,2	200	–
16	Бесцветный, чистый, прозрачный	Средняя часть	1367,7±20,7	1,5	300	–
17	Чистые, прозрачные пластинки	То же	1400±5	1,5	–	–

Примечание. Образцы 1–6 отобраны из гидротермальных кварцевых жил в кварцитах, 7–10 – в диабазах и сланцах (Урал), 11 – в диоритах (Урал), 12 – в мраморах (Урал), 13 – в кварцитах (Алдан), 14 – из гидротермальных месторождений КНР (по данным И.Н. Гусева), 15 – из пегматитов (Казахстан); 16, 17 – синтетический кварц.

центральная часть кристаллов имеет большую твердость, чем внешняя зона, близкая к грани призмы. Кристаллы кварца высокого качества имеют более постоянную твердость по зонам роста, что связано, по-видимому, со стабильными условиями их образования (отсутствие резкой зональности роста).

Наблюдается уменьшение твердости тех кристаллов, которые имеют более интенсивную окраску. Кристаллы дымчатого цвета, цитрины отличаются меньшей твердостью и большей неоднородностью по сравнению с бесцветными или слабо окрашенными кристаллами из одного и того же объекта.

Твердость синтетических кристаллов кварца составляет в среднем 1360, т.е. весьма близка к твердости природных образцов гидротермального типа.

Результаты измерений синтетического кварца свидетельствуют о том, что твердость на срезах, параллельных граням малого ромбоэдра и бипирамиды, близка значениям на срезах, перпендикулярных к оси L_3. Твердость на срезе, параллельном грани большого ромбоэдра, выше. Анизотропия твердости кристаллов искусственного кварца наиболее четко установлена для двух направлений: по оси C_3 и перпендикулярно к ней. Твердость кварца, ориентированного параллельно оси L_3, равна 1400; а пластинок, ориентированных перпендикулярно к оси L_3, – 1360.

Кристаллы кварца с двойниковым и мозаичным строением имеют меньшую твердость. Влияет на твердость и наличие в кварце включений других минералов (хлорита, серицита), а также трещиноватость. Кристаллы с включениями и трещиноватостью характеризуются пониженной твердостью. Последняя уменьшается также вблизи газожидких включений.

Структурные изменения, наблюдаемые в кристаллах кварца, связаны с вхождением в его решетку малых количеств элементов-примесей. Поэтому величина твердости тесно связана с химическим составом кварца. Примесь алюминия вызывает увеличение параметра c, а примесь натрия увеличивает параметр a решетки кварца [31, 32]. Ионы алюминия, входящие в структуру кварца, замещают кремний. Избыточные отрицательные заряды компенсируются щелочными ионами, находящимися в структурных каналах кварца. Компенсация валентности возможна за счет образования дефектов (вхождение водорода, гидроксильных ионов), которые обусловливают понижение твердости кварца. Экспериментальные данные показывают, что кварц, выращенный при повышенном содержании алюминия, содержит больше примесей щелочных ионов, что устанавливается по увеличению параметра c элементарной ячейки [3, 31].

Были проведены предварительные исследования с целью установления зависимости твердости кристаллов кварца от структурной примеси алюминия. Для ряда образцов проведено сопоставление данных электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с результатами количественного спектрального анализа. Наблюдается прямая зависимость между амплитудой сигнала ЭПР и содержанием алюминия. Во всех случаях интенсивность сигналов ЭПР коррелируется с интенсивностью окраски облученных кристаллов. В монокристаллах кварца с увеличением содержания алюми

ния (и соответственно компенсирующих ионов натрия, лития, водорода) уменьшается значение твердости. В большинстве случаев при увеличении суммарного содержания элементов-примесей твердость кварца также уменьшается.

Спайность для кварца нехарактерна и наблюдается большей частью по ромбоэдрам. В крупных индивидах спайность проявляется в случае проявления стрессовых воздействий. В природных кварцах спайность проявляется в трех направлениях [7, 14]: r $[10\bar{1}1]$, c [0001], m $[10\bar{1}0]$. Отчетливая спайность проявляется в тонких пластинках кварца, а также при термическом ударе. Для кварца типичен раковистый излом, в индивидах из горных пород – плоскораковистый или шероховатый.

Плотность кварца составляет 2,6528 г/м^3 при стандартных условиях. Вариации в изменении плотности кварца обусловлены присутствием в нем минеральных, жидких и газообразных включений. Поэтому более или менее точное определение плотности кварца может быть осуществлено до третьего знака после запятой. Безусловно, при определении этого параметра необходимы представительные выборки.

Глава 3
КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАРЦА

В данной главе приведены основные кристаллофизические характеристики кварца как кристаллического материала, широко используемого в радиоэлектронике, оптическом приборостроении, ювелирной промышленности и в ряде других областей науки и техники. В настоящее время многочисленными работами по сравнительному изучению физических свойств синтетических и природных кристаллов было показано, что каких-либо заметных различий в основных (оптические константы, пьезо- и упругие модули и т.п.) параметрах этих кристаллов, характеризующих кварц как кристаллический материал, нет [13, 17, 28, 38].

УПРУГИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В тех случаях, когда зависимость между деформацией и приложенным напряжением можно описать обобщенным законом Гука: $r_{ij} = S_{ijkl}t_{kl}$ (i, j, k, l = 1, 2, 3), где r_{ij} – компоненты тензора деформаций; S_{ijkl} – компоненты тензора констант гибкости или податливости (Па$^{-1}$); t_{kl} – компоненты тензора напряжений. С учетом симметрии кварца, а следовательно, и тензора модулей упругости, упругие свойства кварца описываются семью независимыми константами тензора модулей податливости и столькими же константами тензора модулей упругости, поскольку напряжения могут быть выражены через деформацию: $t_{ij} = C_{ijkl}r_{kl}$, где C_{ijkl} – тензор постоянных модулей упругости (Па). Экспериментальные значения статических (изометрических) модулей упругости при + 20° С равны:
$C_{11} = 86{,}05 \cdot 10^9$, $C_{33} = 107{,}1 \cdot 10^9$, $C_{44} = 58{,}65 \cdot 10^9$, $C_{12} = 4{,}85 \cdot 10^9$,
$C_{13} = 10{,}45 \cdot 10^9$, $C_{14} = -18{,}25 \cdot 10^9$, $C_{66} = -40{,}60 \cdot 10^9$, $S_{11} = 12{,}79 \cdot 10^{-11}$,

$S_{33} = 9{,}56 \cdot 10^{-11}$, $S_{44} = 19{,}78 \cdot 10^{-11}$, $S_{12} = -1{,}54 \cdot 10^{-11}$,
$S_{13} = -1{,}10 \cdot 10^{-11}$, $S_{14} = 4{,}46 \cdot 10^{-11}$, $S_{66} = 28{,}66 \cdot 10^{-11}$.

В диабатических условиях (когда энтропия является постоянной величиной) эти коэффициенты равны:

$C_{11} = 86{,}75 \cdot 10^{9}$, $C_{33} = 107{,}2 \cdot 10^{9}$, $C_{44} = 57{,}8 \cdot 10^{9}$, $C_{12} = 5{,}95 \cdot 10^{9}$,
$C_{13} = 11{,}91 \cdot 10^{9}$, $C_{14} = -17{,}8 \cdot 10^{9}$, $C_{66} = 40{,}4 \cdot 10^{9}$, $S_{11} = 12{,}71 \cdot 10^{-4}$,
$S_{33} = 9{,}60 \cdot 10^{-11}$, $S_{44} = 20{,}02 \cdot 10^{-11}$, $S_{12} = -1{,}61 \cdot 10^{-11}$,
$S_{13} = -1{,}23 \cdot 10^{-11}$, $S_{14} = 4{,}41 \cdot 10^{-11}$, $S_{66} = 28{,}64 \cdot 10^{-11}$.

Между модулями упругости и константами гибкости существует связь, которая выражается следующими соотношениями:

$$C_{11} = \frac{1}{2}\left(\frac{S_{33}}{S} + \frac{S_{44}}{S'}\right); \quad C_{12} = \frac{1}{2}\left(\frac{S_{33}}{S} - \frac{S_{44}}{S'}\right); \quad C_{13} = -\frac{S_{13}}{S};$$

$$C_{14} = -\frac{S_{14}}{S'}; \quad C_{33} = \frac{S_{11} + S_{12}}{S},$$

где $S = S_{33}(S_{11} - S_{12}) - 2S_{13}^2$; $S' = S_{44}(S_{11} - S_{12}) - 2S_{14}^2$.

Для любого направления в кварце значения постоянной гибкости определяются выражением:

$$S'_{ij} = S_{11}(1-\gamma^2) + S_{33}\gamma^4 + 2(S_{13} + S_{14})\gamma^2(1-\gamma^2) + 2S_{14}\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2),$$

где α, β, γ – направляющие косинусы данного направления. Как показывает опыт, при описании температурной зависимости коэффициентов модулей упругости и констант гибкости, последние можно представить степенным рядом разложения по температуре (вплоть до температур $\alpha \longleftrightarrow \beta$-перехода), причем можно ограничиться тремя членами:

$$C_{ij}(\theta) = C_{ij}(\theta_0)\left[1 + T^{(1)}_{C_{ij}}(\theta - \theta_0) + T^{(2)}_{C_{ij}}(\theta - \theta_0)^2 + T^{(3)}_{C_{ij}}(\theta - \theta_0)^3\right],$$

$$S_{ij} = S_{ij}(\theta_0)\left[1 + T^{(1)}_{S_{ij}}(\theta - \theta_0) + T^{(2)}_{S_{ij}}(\theta - \theta_0)^2 + T^{(3)}_{S_{ij}}(\theta - \theta_0)^3\right],$$

где $T^n_{C_{ij}}$ и $T^n_{S_{ij}}$ – температурные коэффициенты n-го порядка (от 1 до 3) модулей упругости и констант гибкости. Ниже приведены значения этих коэффициентов (табл. 12).

В табл. 13 приведены термические коэффициенты расширения кварца параллально (β_1) оси L_3 и перпендикулярно (β_2) к ней, а в табл. 14 – коэффициент объемного расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial T}.$$

Коэффициент расширения кварца в любом направлении может быть вычислен по приближенной формуле [38]:

$$\beta(\varphi) = \frac{1 + \beta_1 + \beta_2}{\sqrt{1 + 2\beta_1 + 2(\beta_1 - \beta_2)\cos^2\varphi}},$$

где φ – угол этого направления с осью L_3.

Таблица 12. **Температурные коэффициенты модулей упругости**

Значения индексов ij	$T^{(1)}_{C_{ij}}, 10^6$ [° C]$^{-1}$	$T^{(1)}_{S_{ij}}, 10^6$ [° C]$^{-1}$	$T^{(2)}_{C_{ij}}, 10^9$ [° C]$^{-2}$	$T^{(2)}_{S_{ij}}, 10^9$ [° C]$^{-2}$	$T^{(3)}_{C_{ij}}, 10^{12}$ [° C]$^{-3}$	$T^{(3)}_{S_{ij}}, 10^{12}$ [° C]$^{-3}$
11	−48,5	15,5	−107	85,3	−70	147
33	−16,0	140	−275	247	−250	300
12	−3000	−1370	−3050	−1385	−1260	−2287
13	−550	−166	−1150	−718	−750	−823
44	−177	210	−216	262	−216	162
66	178	−145	+118	−85	21	−135
14	101	134	−48	93	−590	−465

Таблица 13. **Коэффициенты линейного расширения**

T, °C	$\beta_1 \cdot 10^6$	$\beta_2 \cdot 10^6$	T, °C	$\beta_1 \cdot 10^6$	$\beta_2 \cdot 10^6$
− 250	4,10	8,60	500	12,22	20,91
− 200	5,50	9,90	550	13,81	23,4
				15,00	25,15
− 100	6,08	11,82			
			573	17,98	31,02
0	7,10	13,24	600	17,08	29,71
100	7,97	14,45	800	12,02	22,18
200	8,75	15,61	1000	8,83	16,97
300	9,60	16,89			
400	10,65	18,50			

Таблица 14. **Коэффициенты объемного расширения**

T, °C	$\alpha \cdot 10^6$	T, °C	$\alpha \cdot 10^6$
− 200	12,0	250	50,4
− 150	19,0	300	54,9
− 100	25,2	400	67,4
− 50	29,8	500	100,0
0	33,6	650	141,0
50	36,8	700	0,0
100	40,0	800	− 4,6
150	43,3	1000	− 12,0
200	46,6		

Таблица 15. **Коэффициенты объемного сжатия**

$P \cdot 10^5$ Па	$\beta \cdot 10^6$	$\beta_m \cdot 10^6$
0	2,76	2,76
2000	2,65	2,71
4000	2,53	2,65
6000	2,42	2,59
8000	2,33	2,54
10000	2,25	2,49
12000	2,18	2,44

В табл. 15 приведены истинные β и средние β_m значения коэффициента объемного сжатия:

$$\beta = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{\partial V}{\partial P}, \quad \beta_m = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{V_0 - V}{P},$$

где V_0 — начальный объем, V — объем в момент сжатия усилием P.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Мы не будем сколько-нибудь подробно рассматривать общую теорию пьезоэффекта [17, 28]. Как показывают опытные данные [17], имеется линейная зависимость между компонентами тензора воздействия на кристалл механическим напряжением и компонентами вектора $\bar{I}$ поляризации, описывающего электрическое состояние такого напряженного пьезоэлектрика. Если обозначить через t_{jk} компоненты тензора механических напряжений, то, используя стандартную форму записи уравнений в тензорной форме, имеем: $I_i = d_{ijk} t_{jk}$ при $i, j, k = 1, 2, 3$, где d_{ijk} – тензор 3-го ранга, а его компоненты называются пьезоэлектрическими модулями.

Аналогично может быть выражена зависимость между интенсивностью пьезоэлектрической поляризации и деформацией кристалла: $I_i = l_{ijk} r_{ij}$ при $i, j, k = 1, 2, 3$; компоненты l_{ijk} называются пьезоэлектрическими коэффициентами или константами. В общем случае, приняв во внимание, что $d_{ijk} = d_{ikj}$, и учитывая, что можно упростить форму записи, положив $d_{14} = 2d_{123}$, $d_{25} = 2d_{231}$, $d_{33} = d_{333}$ и т.д., имеем: $I_i = d_{ij} t_j$, где $i = 1, 2, 3, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Аналогично $I_i = l_{ij} r_j$. Так же, как и в предыдущем случае, $l_{22} = l_{222}$, $l_{36} = 2l_{321} = l_{312}$.

Если кристалл свободен и может деформироваться, то приложенное к нему электрическое поле $\bar{E}$ с компонентами E_1, E_2, E_3 по осям x_1, x_2, x_3 вызовет его деформацию (обратный пьезоэффект). Взаимосвязь между деформацией (при условии ее малости) кристалла и электрическим полем описывается аналогично $\sigma_j = d_{ij} E_i$.

Если кристалл зажат и не может свободно деформироваться, то в нем возникают механические напряжения, которые связаны с электрическим полем через пьезоэлектрические коэффициенты $t_{ij} = -l_{kij} E_k$, $i, j, k = 1, 2, 3$. Для кварца (с учетом его симметрии) пьезоэлектрические коэффициенты приведены ниже.

ij	$a_{ij} \cdot 10^{12}$, к/Н	l_{ij}, к/м^2
11	2,31	0,171
14	0,727	0,0403

При изучении электропроводности синтетического кварца было установлено, что носителями заряда являются, как и в природном, щелочные ионы. Разными исследователями получен ряд зачастую противоречивых данных по абсолютным величинам сопротивления и энергий активации. Причины этого расхождения подробно рассмотрены в работах С.В. Колодиевой.

Диэлектрическую постоянную описывают двумя главными значениями ϵ – вдоль оси и перпендикулярно к ней. В направлении оптической оси в диапазоне температур 0–100 °С диэлектрическая постоянная мало изменяется, затем постепенно возрастает с повышением температуры до 300 °С, где она равна $\epsilon_{33} = 112 \cdot 10^{-11}$ Ф/м. При дальнейшем повышении температуры до 750 °С ϵ_{33} практически не изменяется.

В направлении, перпендикулярном к оптической оси, диэлектрическая

постоянная при температуре до 300 °С практически не меняется, затем в диапазоне 300–500 °С возрастает, а при 800 °С резко увеличивается примерно до $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 10^{-12}$ Ф/м. Что касается зависимости от напряженности поля, то она незаметна для ϵ_{33} вплоть до 2000 В/см, а для ϵ_{11} до 12000 В/см.

Диэлектрические константы следующие: $\epsilon^t_{11} = \epsilon^t_{22} = \epsilon^t_x = \epsilon^t_y = 39{,}97 \cdot 10^{-12}$ Ф/м или в системе СГСЭ $\epsilon_{11} = 4{,}65$; $\epsilon^t_{33} = \epsilon^t_z = 41{,}03 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, а $\epsilon_{33} = 4{,}55$.

Для любого направления электрического поля E, имеющего направляющие косинусы α, β, γ, диэлектрическая постоянная равна:
$\epsilon_E = \alpha^2 \epsilon_{11} + \beta^2 \epsilon_{22} + \gamma^2 \epsilon_{33}$ или, если φ – угол между оптической осью и направлением электрического поля, $\epsilon_E = \epsilon_{11} + (\epsilon_{33} - \epsilon_{11}) \cos^2 \varphi$. Что касается диэлектрических потерь в кварце, то, как было ранее показано Колодиевой С.В., они могут быть условно разделены на четыре группы. Первые две группы, обычно называемые миграционными потерями, связаны с проводимостью и с дипольной релаксацией; две последние – деформационные и вибрационные, или резонансные потери.

При достаточно больших температурах ($t > 800$ °С) важную роль играют потери, связанные с тепловым рассеиванием энергии электрического поля на оммическом сопротивлении образца. В рамках этого механизма потери проводимости зависят от удельного сопротивления ρ:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{2\pi f \rho \epsilon'},$$

где ϵ' – диэлектрическая проницаемость при данной частоте f. Дипольные релаксационные потери имеют место при активизации нагревом перескоков электрически активных ионов между эквивалентными энергетическими положениями. Для этого процесса вводится характерное время релаксации τ, которое зависит от температуры, величины энергетического барьера (энергии активации) и частоты собственных колебаний иона (τ_0) по формуле $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$. В кварце $\tau_0 \simeq 10^{-13}$ с, ϵ составляет от нескольких до 0,5 эВ. Диэлектрические потери, обусловленные этим механизмом, определяются следующей формулой:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon'} \quad \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2},$$

где ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ – ее высокочастотный предел.

Дипольные релаксационные потери имеют место в широкой области частот, однако при температурах, близких к комнатным, эта область лежит в интервале 10^3–10^6 Гц. В отличие от дипольных, деформационные потери связаны с малыми смещениями активных ионов в результате деформации локального структурного окружения этого иона. Для них также $\tau_0 \simeq 10^{-13}$ с, однако $E \leqslant 0{,}1$ эВ и, следовательно, в области комнатных температур эти потери должны достигать максимальных значений на частотах порядка 10^{13} Гц. Зачастую эти потери трудно определить,

поскольку они составляют лишь меньшую часть общих потерь, однако в интервале температур $T < 100$ К они проявляются в области 10^3–10^6 Гц. В этом случае можно записать $P_{hk} = \pi_{hi} C_{ki}$, $\pi_{hk} = P_{hi} S_{ki}$.

Необходимо отметить, что эти параметры являются в общем случае функцией длины волны и температуры. Для кварца данные по пьезооптическим характеристикам приведены в ряде работ [17, 28], в частности, известны следующие коэффициенты:

$$n_e^3 = \pi_{31} - n_0^3 \pi_{11} \simeq 2 \cdot 10^{-12}$$

при механическом напряжении до 3 МПа по оси $L_2(x)$. В свою очередь электрооптический эффект описывает взаимосвязь между внешним статическим электрическим полем и оптическими поляризационными константами. Поскольку тензор этих констант симметричен, то разность между исходным и деформационным тензорами также будет представлять собой симметричный тензор. Для кварца можно ожидать проявление линейного электрооптического эффекта с теми же свойствами симметрии, что и для обратного пьезоэффекта.

В общем случае линейный электрооптический эффект описывается с помощью 18 констант, характеризующих изменение оптических поляризационных констант с компонентами вектора электрической поляризации [17]. А. Покельс использовал следующие уравнения:

$$a_{11} - a_0^2 = g_{11} P_x + g_{12} P_y + g_{13} P_z, \quad a_{22} - b_0^2 = g_{21} P_x + g_{22} P_y + g_{23} P_z,$$
$$a_{33} - c_0^2 = g_{31} P_x + g_{32} P_y + g_{33} P_z, \quad a_{23} = g_{41} P_x + g_{42} P_y + g_{43} P_z,$$
$$a_{31} = g_{51} P_x + g_{52} P_y + g_{53} P_z, \quad a_{12} = g_{61} P_x + g_{62} P_y + g_{63} P_z.$$

Матрица коэффициентов g_{mn} подобна матрице пьезоэлектрических коэффициентов (в предположении, что координатные оси параллельны главным осям исходного эллипсоида).

Для кварца электрооптическими константами служат: $g_{11} = -g_{21} = -g_{62}$, $g_{41} = -g_{52}$. Действующей является компонента электрического поля, перпендикулярная к оси L_3, в этом случае кристалл становится двухосным, а угол между оптическими осями и величина эффекта определяются коэффициентом g_{11}. А. Покельс определил прямой электрооптический эффект (путем вычитания косвенного эффекта, вызванного одной деформацией) и константы g_{11} и g_{41} (для желтой линии натрия).

КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

В табл. 16 приведены коэффициенты теплопроводности для направлений, параллельных K_1 и перпендикулярных K_2 к оси L_3, а в табл. 17 – удельные теплоемкости.

Таблица 16. Коэффициенты теплопроводности

T, °C	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^3$
– 252	–	380
– 250	–	510
– 240	–	205
– 200	Около 150	66
– 150	74	36
– 100	52	26
– 50	40	20,5
0	32	17,0
50	25,5	14,9
100	21	13,1

Таблица 17. Удельная теплоемкость

T, K	C, кДж/кг·К	T, K	C, кДж/кг·К	T, K	C, кДж/кг·К
10	0,002	223	0,5652	773	1,1640
23	0,0216	273	0,6656	823	1,2640
25	0,0252	298	0,7080	846	1,3600
30	0,0376	323	0,7480	873	1,0876
40	0,0664	373	0,8172	973	1,0960
50	0,0920	423	0,8776	1073	1,0816
73	0,1640	473	0,9308	1173	1,1172
100	0,2480	523	0,9776	1273	1,1268
123	0,3096	573	1,0172	1373	1,1352
150	0,3980	623	1,0508	1473	1,1420
173	0,4448	673	1,0800	1573	1,1500
200	0,5212	723	1,1120	1673	1,1600

Чтобы вычислить теплопроводность в любом направлении, образующем угол φ с главной осью, пользуются формулой:

$$K_\alpha = K_1 \cos^2 \varphi + K_2 \sin^2 \varphi.$$

В табл. 18–21 приведены преломления, удельное вращение плоскости поляризации, температурные коэффициенты преломления и значения двупреломления кварца.

Таблица 18. Показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн

λ, нм	n_0	n_e
200	1,64943	1,66237
300	1,57709	1,58838
400	1,55774	1,56731
500	1,54878	1,55805
589,29 (Na)	1,544246	1,553355
600	1,54385	1,55295
700	1,54067	1,54966
800	1,53838	1,54779
1000	1,53503	1,54381
1200	1,53232	1,54098
1400	1,52972	1,53826
1600	1,52703	1,53545
1800	1,52413	1,53242
3000	1,49962	1,5057

Таблица 19. Удельное вращение плоскости поляризации α_0 для лучей, идущих по оптической оси (при 20 °C)

λ, нм	α_0, градус /мм	λ, нм	α_0, градус /мм
185,4	370,9	372,6	58,86
185,7	368,6	404,7	48,93
186,2	356,6	435,9	41,54
193,0	325,31	491,6	31,98
193,5	322,76	508,6	29,72
199,0	295,65	589,3	21,72
217,4	226,91	656,3	17,32
219,4	220,7	670,8	16,54
257,1	143,3	1040	6,69
274,7	121,1	1450	3,41
328,6	78,54	1770	2,28
341,1	70,59	2140	1,55

Таблица 20. Температурные коэффициенты показателей преломления кварца

λ, нм	В вакууме		В воздухе	
	$\frac{\Delta n_e}{\Delta E}\cdot 10^6$	$\frac{\Delta n_o}{\Delta E}\cdot 10^6$	$\frac{\Delta n_e}{\Delta E}\cdot 10^6$	$\frac{\Delta n_o}{\Delta E}\cdot 10^6$
202	+1,29	+1,84	+2,67	+3,21
210	+0,08	+0,59	+1,43	+1,93
219	−1,05	−0,57	+0,27	+0,74
231	−2,41	−1,80	−1,12	−0,52
298	−5,34	−4,29	−4,15	−3,11
441	−7,05	−5,87	−5,93	−4,75
589	−7,54	−6,50	−6,42	−5,39

Таблица 21. Значения двупреломления кварца

λ, нм	$n_e - n_o$
200	0,01299
300	0,01129
400	0,00957
500	0,00927
589,29 (Na)	0,009109
600	0,00829
700	0,00891
800	

Примечание. В направлении под углом 56° 10′ к оси C_3 кварц оптически инертен.

Глава 4
ЭПР И ОПТИЧЕСКАЯ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ КВАРЦА

Как уже отмечалось, структура кварца принадлежит к тригональному классу D_3^4. Для такой структуры можно сформулировать ряд общих свойств. Поскольку оси третьего порядка в структуре кварца винтовые, то позиции тригональной симметрии в ней отсутствуют и, следовательно, тем самым исключается и возможность образования центров с данной симметрией. В такой структуре возможно образование только моноклинных активных центров с магнитной кратностью, равной 3, с единственным физически выделенным направлением, перпендикулярным кристаллографической оси [100], или триклинных активных центров с магнитной кратностью 6 (магнитные оси таких центров являются псевдоосями).

В табл. 22 приведены основные кристаллографические сведения по возможным активным центрам в структуре кварца. Для каждой из групп локальной симметрии указаны: число дефектов каждого типа в элементарной ячейке (K_α) и их магнитная кратность (K_α^M); число возможных неэквивалентных типов с данной локальной симметрией G_α в соответствии с федоровской группой кварца; ориентация физически выделенных осей активных центров каждого типа относительно кристаллографических осей (параллельность соответствующей оси обозначена знаком плюс, а отсутствие выделенной оси — знаком минус).

Таблица 22. Типы позиций в структуре кварца

G_α	K_α/K_α^M	D_3^4
C_2	$\frac{3}{3}$	2 (a, b) + − −
C_1	$\frac{6}{6}$	1 (c) +

ЭПР И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Al-ЦЕНТРОВ

Метод ЭПР-спектроскопии был впервые применен для исследования облученного природного кварца Дж. Гриффитсом, Дж. Оуэном и Дж. Вардом [39]. В этой работе были идентифицированы центры, получившие впоследствии название Al-центров дымчатой окраски и присутствующие во всех синтетических кристаллах кварца, содержащих структурную примесь алюминия. Наблюдаемый (при $T < 150$ К) спектр ЭПР состоит из шести групп по шесть линий в каждой (магнитная кратность $K_\alpha^M = 6$). Появление сверхтонкой шестикомпонентной структуры обязано взаимодействию неспаренного спина с магнитным моментом ядра алюминия (спин ядра $I = 5/2$). На основе экспериментальных данных О' Брайен [42] рассмотрела модель такого парамагнитного центра и провела расчет схемы его электронных уровней в рамках приближения молекулярных орбиталей – линейных комбинаций атомных орбиталей. По этой модели центр представляет собой "дырку", локализованную на кислородах "дефектного" тетраэдра, в котором ион кремния замещен ионом алюминия, а недостающий заряд компенсируется щелочным ионом (Na^+, Li^+) или протоном (H^+), располагающимися в структурном канале вблизи такого тетраэдра.

Спектр ЭПР описывается спиновым гамильтонианом вида ($S = 1/2$):

$$H = \beta BgS + A_\perp (S_{x'} I_{x'} + S_{y'} I_{y'}) + A'_z S'_z I'_z + Q'[I'^2_z - \frac{1}{3} I(I+1)] - \gamma\beta_N BI.$$

Главные значения g-тензора (выше уже отмечалось, что парамагнитные центры в кварце с магнитной кратностью $K_\alpha^M = 6$ являются триклинными, а магнитные оси этих центров – псевдоосями) следующие (для $T = 78$ К): $g_{yy} = 2{,}059 \pm 0{,}001$; $g_{xx} = 2{,}0045 \pm 0{,}0005$; $g_{zz} = 2{,}0036 \pm 0{,}0005$. Поскольку спектр почти аксиален, то в литературе обычно приводятся данные для $g_\parallel$ и $g_\perp$. Оси тензора сверхтонкой структуры ($A'_z = 4{,}8 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$; $A'_x = A'_y = 5{,}6 \cdot 10^{-4}$ см$^{-1}$) и g-тензора не совпадают. Величина квадрупольного взаимодействия невелика – $Q = -4{,}5 \cdot 10^{-5}$ см$^{-1}$.

В дальнейшем [25] было установлено, что если облучение ведется при комнатных температурах, то щелочной ион диффундирует от образовавшегося Al-центра, однако понижение температуры кварца до 80–90 К и ниже препятствует такой диффузии и характеристики наблюдаемых в этом случае Al--центров несколько отличаются от вышеприведенных. Аналогичным образом основные спектроскопические данные Al-центров в случае, когда компенсатором являются протон (такие центры образуются только тогда, когда облучение ведется при $T < 130$ К; при более высокой температуре такие центры распадаются) или одновременно литий с протоном (центры цитриновой окраски [26]), отличаются от таковых для Al-центров дымчатой окраски (табл. 23). Там же приведены данные и для Al-центров дымчатой окраски, получаемых электролизом в вакууме при высоких температурах.

Отметим, что псевдоось симметрии g-тензора близка к направлению линии, соединяющей в структуре кварца два кремния, а тензора СТС – к

Таблица 23. Спектроскопические характеристики Al-центров в кварце

Центр	Ион-компенсатор	Главные значения g-тензора	Ориентация осей g- тензора, градус		СТС от Al^{27}, ГС		Ориентация тензора СТС, градус	
			θ	φ	A_{iso}	B	θ	φ
Al-центр, полученный облучением при −77 К, электролиз в воздухе	H^-	$g_1 = 2{,}003 \pm 0{,}001$	50,2	− 111,9		− 1,0	110,7	176,9
		$g_2 = 2{,}009 \pm 0{,}001$	118,6	− 48,8	8,88	+ 0,3	75,2	− 99,2
		$g_3 = 2{,}058 \pm 0{,}001$	53,7	15,1		+ 0,7	154,2	− 42,4
То же	Li^+	$g_1 = 2{,}003$	53,0	− 108,7		− 1,03	116,2	150,5
		$g_2 = 2{,}008$	120,3	− 44,8	7,49		41,6	−123,4
		$g_3 = 2{,}062$	51,8	17,7			152,3	− 50,2
		$g_1 = 2{,}002$	45,1	− 118,5		− 1,06	120,2	166,7
	Na^{++}	$g_2 = 2{,}009$	111,3	− 51,4	8,1	+ 0,36	82,1	−108,0
		$g_3 = 2{,}044$	52,6	21,0		+ 0,71	148,5	− 31,1
Двухалюминиевый центр*		$g_x = 2{,}004$						
		$g_y = 2{,}018$						
		$g_z = 2{,}047$						
Al-центр дымчатой окраски (облучение при Т = 300 К), электролиз в вакууме		$g_y = g_x = 2{,}004$	Аксильный	–	–	− 0,86	135,8	− 25,9
		$g_z = 2{,}060$	58,9	174,2	5,8	+ 0,4	Аксильный	
Al-центр цитриновой окраски	LiH	$g_1 = 1{,}995$	–	–	–	− 1,0	114	164
		$g_2 = 2{,}007$	–	–	8,3	–	63	102
		$g_3 = 2{,}070$	–	–	–	–	153	46
Al-центр с компенсатором ионов серебра	Ag^+	$g_{ср} = 1{,}9973$	–	СТС от Al^{27} ($I = 5/2$) $A_{ср} = 0{,}22$			–	–
				СТС от Al^{107} ($I = 3/2$) $A_{ср} = -29{,}16$			–	–

*$S = 1 |D| = 0{,}066$ см$^{-1}$ $|E| = 0{,}006$ см$^{-1}$.

линии, соединяющей кислород с кремнием. Таким образом, каждому из трех различных (но кристаллографически эквивалентных) Si(Al) – тетраэдров в элементарной ячейке соответствуют две группы линий в спектре ЭПР, что дает возможность оценить относительную "заселенность" примесным алюминием этих тетраэдров.

Для кварца с дымчатой окраской характерно наряду с интенсивным поглощением в ультрафиолетовой области при $\lambda < 250$ нм появление полос 450 и 620 нм (рис. 12). Согласно О'Брайен [42], основные и первые возбужденные состояния имеют конфигурации $(S\ P_Z)^2\ P_X$ и $(S\ P_Z)\ P_X^2$. Спин-орбитальное взаимодействие смешивает эти состояния, и в первом приближении имеем $g_X \simeq g_Z \simeq g_e$, а $g_y \simeq g_e + \frac{2\xi\epsilon^2}{\Delta}$, где ξ – константа спин-орбитального взаимодействия, $g_e = 2{,}0023$, ϵ – амплитуда P_Z в (SP_Z), Δ – разделение двух нижних состояний. Для $g_y = g_{yy}$ и $\xi = 150$ см$^{-1}$ получено $\frac{\Delta}{\epsilon^2} \simeq 5000$ см$^{-1}$.

Отметим, что в тетраэдре из четырех кислородов два расположены несколько ближе ($\simeq$1,5%), чем два других. Поэтому дырка может быть локализована на любом из этих кислородов. Образуется своеобразная система из двух уровней, расположенных довольно близко. В результате возникает возможность тепловых переходов между такими близлежащими уровнями, что является существенным при спинфоновом взаимодействии и приводит к сложной зависимости времени спин-решеточной релаксации [25].

В работе [25] приведены данные о центрах O^- на кислородах обоих типов. Оказалось, что при 77 К более чем 98 % захваченных дырок локализовано на кислородах одного типа, тогда как при температурах $\simeq$ 300 К эта цифра уменьшается до $\simeq$ 75 %. Относительная заселенность кислородов различного типа по данным ЭПР описывается формулой $N_1 / N_2 = e^{-\Delta E / kT}$, причем в области около 100 К $\Delta E = 0{,}03$ эВ. Таким образом, второе состояние дырки можно рассматривать как возбужденное состояние на близлежащем уровне.

Полоса 400 нм в кварце связана с радиационной цитриновой окраской [42], а полосы 450 нм обусловлены переходом между электронными уровнями O^-. Природа полосы 620 нм окончательно неидентифицирована. Она обязательно присутствует во всех кварцах с различными (по компенсации) типами Al-центров без какого-либо сдвига в отличие от полосы в области 400–450 нм, поглощение которой существенно зависит от характера компенсации. Поэтому отнесение полосы 620 нм к запрещенному переходу с нижнего уровня на несвязывающую орбиталь может оказаться и не совсем правильным (рис. 13). Образование дырочных Al-центров сопровождается захватом выбитых при радиационном воздействии электронов на электронзахватывающих центрах. Природа и глубина этих ловушек может быть самой различной (Ge-центры, кислородные вакансии и дивакансии кислород-кремний). В тех случаях, когда электронзахватывающие центры методом ЭПР не фиксируются, то наиболее эффективным методом в их исследовании является термолюминесценция. С этими центра-

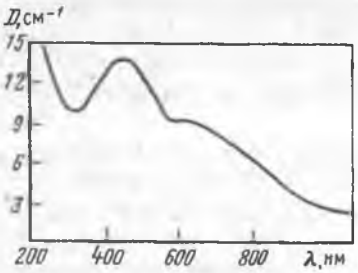


Рис. 12. Спектр оптического поглощения кварца с дымчатой окраской

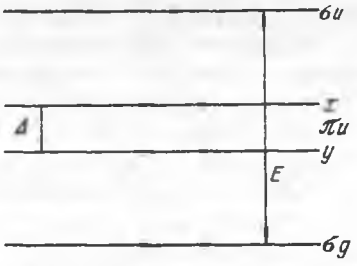


Рис. 13. Схема электронных уровней дырочного O^--центра, где σ и π – связывающие и несвязывающие орбитали

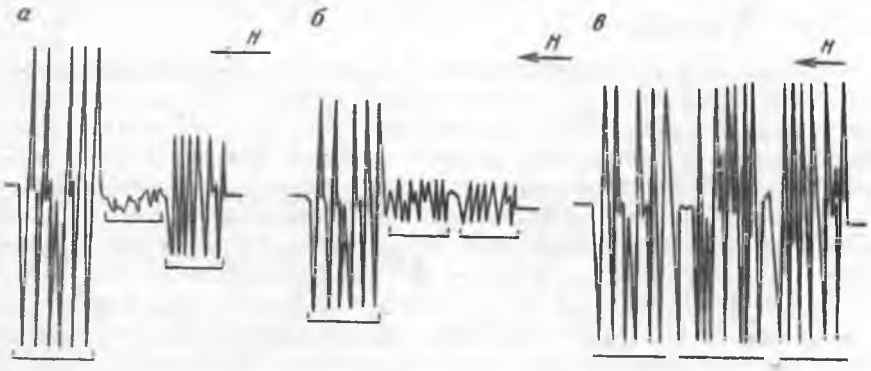


Рис. 14. Спектр ЭПР синтетического кварца для разных пирамид роста: *а* – пирамида $\langle r \rangle$; *б* – пирамида $\langle x \rangle$; *в* – пирамида $\langle c \rangle$

ми и связано повышенное оптическое поглощение в ультрафиолетовой области спектра во всех кристаллах кварца с радиационными окрасками.

Как отмечалось выше, спектр ЭПР кристалла кварца с дымчатой окраской состоит из трех пар (шести) групп линий по шесть линий в каждой группе. Интенсивность линий ЭПР, как известно, пропорциональна концентрации соответствующих парамагнитных дефектов. Поэтому, составляя интенсивность групп линий в спектре ЭПР дымчатого кварца, можно оценить концентрацию дырочных центров, приуроченных к дефектным тетраэдрам, а следовательно, заселенность этих тетраэдров примесными ионами алюминия. Анализ спектров ЭПР показал [25], что в то время, как в нормально дихроичных кристаллах все три пары групп линий имеют одинаковую интенсивность, в аномально плеохроичном кварце интенсивности разных групп существенно различаются между собой. Так, например, в типичном кварце из пирамиды $\langle r \rangle$ отношение интенсивности трех пар групп линии составляет 8 : 1, 5 : 1. Подобный спектр представлен на рис. 14, *а*.

Указанная особенность спектров ЭПР пирамид $< r >$ кристаллов кварца с аномально-плеохроичной дымчатой окраской свидетельствует о различии заселенности примесными ионами алюминия трех эквивалентных положений кремния в элементарной ячейке кварца. Дальнейшее исследование свектров ЭПР для образцов синтетического кварца с дымчатой окраской, приготовленных из различных пирамид роста, показало, что отношение интенсивностей различных групп линий самым непосредственным образом зависит от собственной симметрии групп, сформировавшей данную пирамиду роста. Так, для пирамид ромбоэдров $< r >$ и $<R>$, имеющих собственную симметрию C_1, спектр ЭПР состоит из трех пар групп линий с различной интенсивностью; для пирамид $< +x >$ с симметрией C_2 наблюдается одна пара с большей интенсивностью (рис. 14, *б*); для пирамид $< c >$ с симметрией C_3 интенсивности всех групп одинаковы (рис. 14, *в*).

Причину различных заселенностей тетраэдров примесными ионами алюминия для различных пирамид роста нетрудно понять, если рассмотреть проекции структуры кварца, не соответствующие грани. В то время как по отношению к грани $< c >$ ориентировка всех структурных элементов (тетраэдров) одинакова, на грани $+x$ мы имеем две, а на грани $r(R)$ – три различные ориентировки (рис. 15). Естественно предположить, что следствием этого обстоятельства будет равенство коэффициентов захвата при-

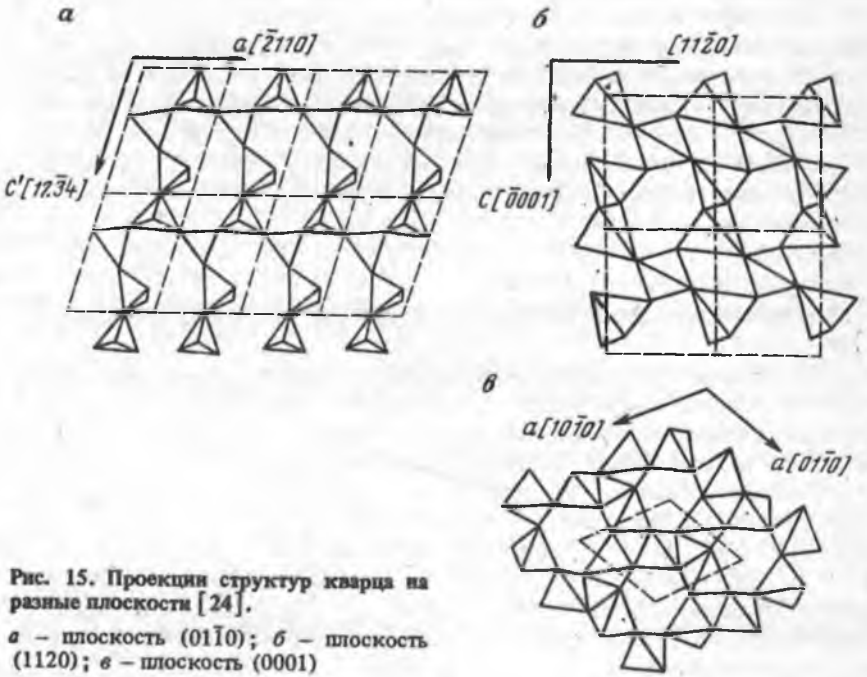


Рис. 15. Проекции структур кварца на разные плоскости [24].

а – плоскость (01$\bar{1}$0); *б* – плоскость (1120); *в* – плоскость (0001)

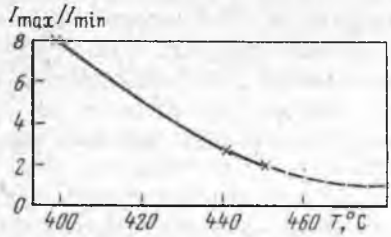


Рис. 16. Зависимость степени аномального плеохроизма кварца от температуры его роста

месей для трех одинаковых положений на грани $< c >$ и различие этих коэффициентов для разных положений на гранях $r(R)$ и $+x$. Наличие выделенных положений центров окраски неизбежно должно привести к нарушению оптической симметрии, т. е. к появлению оптической двуосности и аномального плеохроизма кварца, открытого Л.И. Цинобером.

Упорядоченное распределение примесей по структурным позициям, не совпадающее с симметрией кристаллической матрицы, является, конечно, существенно неравновесным и поэтому может быть переведено в неупорядоченное (равномерное по всем эквивалентным положениям) с помощью высокотемпературного отжига [25]. За меру аномальности плеохроизма можно принять отношение интенсивностей самой сильной и самой слабой групп линий в спектре ЭПР (I_{max} / I_{min}).

Поскольку аномальное распределение структурных примесей является следствием кинетически неравновесного процесса образования кристалла, оно существенно зависит от таких параметров, как температура и скорость выращивания. Зависимость I_{max} / I_{min} для центров дымчатой окраски от температуры кристаллизации имеет место следующая закономерность: с увеличением температуры степень аномального плеохроизма уменьшается (рис. 16). Этот эффект может быть использован для определения абсолютных температур роста кварца в природе, поскольку кристаллы с аномально-плеохроичной дымчатой окраской в природе встречаются не так уж редко.

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ С ПРИМЕСЬЮ ГЕРМАНИЯ И ФОСФОРА

Радиационные германиевые центры впервые были установлены в кристаллах кварца, выращенных в щелочном (натриевом) растворе, в который была введена примесь окиси германия [23]. Позднее центры, связанные с германием и имеющие различные типы зарядовой компенсации, были установлены у природного кварца [43] и в кристаллах кварца, выращенных во фторидных системах [25]. В дальнейшем были выращены кристаллы, обогащенные изотопом Ge^{73}. Число германиевых центров увеличилось в результате нейтронного облучения. Многообразие германиевых центров обусловлено тем, что, несмотря на изозарядовый изоморфизм, вхождение ионов германия вместо ионов кремния сопровождается образованием в кристаллической решетке микрообластей с локальным избытком положительного заряда. Ввиду различия в экрани-

ровке ядер германия и кремния такие области являются ловушками электронов. В результате проявляется диффузия щелочных ионов (Na^+, Li^+) от Al-дырочных центров к таким германиевым центрам и различные сложные случаи зарядовой компенсации (протон, литий и водород в виде Li_2H). Германиево-литиевые (т. е. германий + ион-компенсатор Li^+) и германиево-водородно-литиевые центры были получены при замещении ионов натрия в кварце путем электролиза. Изучение природных кристаллов цитриновой окраски позволило установить наличие в некоторых из них германиево-литиевых и реже германиево-водородных центров. На примере синтетических кристаллов был накоплен обширный экспериментальный материал, касающийся различия в химизме растворов, что отражается в неодинаковых концентрациях ионов-компенсаторов. Так, германиево-натриевые центры образуются в кристаллах, выращенных в гидротермальных растворах гидроокиси и карбоната натрия, германиево-водородные – в слабокислых фторсодержащих растворах и т. п. В табл. 24 приведены главные значения g-тензора, тензора СТС и некоторые константы суперсверхтонкого взаимодействия, а также тип компенсации и положение полосы оптического поглощения, характерной для данного германиевого центра. В связи с большим числом германиевых центров целесообразно дать краткое описание условий их образования. Центры Ge (I) (здесь и далее используется общепринятая в литературе классификация германиевых центров [25], получивших также название короткоживущих) возникают непосредственно в процессе облучения или наблюдаются в течение 20–30 ч после облучения. Этот центр – предшественник германий-щелочного центра, к которому щелочной ион еще не подошел. Такие центры в течение времени практически целиком переходят в германиево-щелочные (частично они распадаются из-за малой термической устойчивости). Эти центры могут быть стабилизированы охлаждением образцов до температур ниже 100 К, когда процесс диффузии существенно замедляется. Указанные центры не наблюдаются в образцах, в которых имеются преимущественно германиево-водородные или германиево-литиево-водородные центры, поскольку последние образуются непосредственно в процессе роста, а не в результате диффузии указанных ионов. Характерно, что если короткоживущие германиевые центры относятся к триклинным ($K_a^M = 6$), то все германиево-щелочные центры – к моноклинным ($K_a^M = 3$); этот переход наблюдается на экране осциллографа ЭПР-спектрометра. Поскольку все компенсаторы, входящие в состав германиевых центров, располагаются по оси второго порядка, то такие центры, естественно, относятся к моноклинным. Занимательным является тот факт, что изменение локальной симметрии "чувствуется" активным центром задолго до подхода иона-компенсатора. В зависимости от иона-компенсатора (Na^+, Li^+) и его положения в структурном канале различают Ge(A) и Ge(C) литиевые и натриевые центры, причем если первые получены путем электролиза, то вторые – непосредственно в кристаллах, выращенных в натриевых системах. Кроме того, в табл. 24 приведены спектроскопические данные Ge-центров вблизи вакансий и дивакансий кислорода и кремния: эти центры наблюдались в германийсодержащих кварцах, подвергавшихся

Таблица 24. Типы радиационных германиевых и фосфорных центров

Тип центра	Междуузельный ион-компенсатор	Главное значение g-тензора	Главное значение тензора СТС в 10^{-4} см$^{-1}$	Оптическое поглощение, нм	Примечание
$[Ge^{3+}(I)]$	–	$g_1 = 1{,}994$ (77K) $g_2 = 2{,}001 \pm 0{,}001$ $g_3 = 2{,}002$	СТС от 3^* Si^{29} ($I = 1/2$) $A_1 = 1{,}2$ $A_2 = 2{,}2 \pm 0{,}2$ $A_3 = 3{,}6$ СТС от Ge^{73} ($I = 9/2$) $A_1 = -276$ $A_2 = -288 \pm 1$ $A_3 = -279$	296	Короткоживущий германиевый центр
[Ge(II)]	–	$g_1 = 1{,}9936$ (77K) $g_2 = 2{,}0010 \pm 0{,}0005$ $g_3 = 2{,}0015$	СТС от Si^{29} ($I = 1/2$) Плохо разрешается	–	Неизученный центр
$[Ge^{3+}(A)/Li]$	Li^+	$g_1 = 1{,}9907$ (77K) $g_2 = 2{,}0003 \pm 0{,}0005$ $g_3 = 2{,}0019$	СТС от Li^7 ($I = 3/2$) $A_1 = 0{,}38$ $A_2 = 0{,}98 \pm 0{,}1$ $A_3 = 0{,}43$ СТС от Ge^{73} ($I = 9/2$) $A_1 = -278{,}6$ $A_2 = -295{,}6 \pm 0{,}5$ $A_3 = -282{,}0$	272	– Центры отличаются друг от друга положением и типом компенсирующего иона
$[Ge^{3+}(A)/Na]$	Na^{++}	$g_1 = 1{,}992$ (300K) $g_2 = 2{,}000 \pm 0{,}001$ $g_3 = 2{,}001$	СТС от Si^{29} ($I = 3/2$) $A_1 = 0{,}6$ $A_2 = 1{,}0 \pm 0{,}2$ $A_3 = 0{,}6$ СТС от Ge^{73} ($I = 9/2$) $A_1 = -270$ $A_2 = -285 \pm 1$ $A_3 = -274$	290	
$[Ge(C)/Li]$	Li^+	$g_1 = 1{,}9947$ (77K) $g_2 = 1{,}9988 \pm 0{,}0005$ $g_3 = 2{,}0014$	СТС от Li^7 ($I = 3/2$) $A_1 = 0{,}76 \pm 0{,}1$ $A_2 = 0{,}07$ $A_3 = 0{,}030$	270	Оси g-тензора и тензора СТС не совпадают

Продолжение табл. 24

Тип центра	Междуузельный ион-компенсатор	Главное значение g-тензора	Главное значение тензора СТС в 10^{-4} см$^{-1}$	Оптическое поглощение, нм	Примечание
			СТС от Ge^{73} ($I = 9/2$) $A_1 = -308{,}7$ $A_2 = -294{,}4$ $A_3 = -295{,}5$		
[Ge (C) /Na]	Na^{++}	$g_1 = 1{,}9959$ (300K)	СТС от Na^{23} ($I = 3/2$) $A_1 = 0{,}64$	285	–
		$g_2 = 1{,}9970 \pm 0{,}005$ $g_3 = 2{,}0050$	$A_2 = 0{,}84$ $A_3 = 0{,}99$		
[Ge(H)]	H^-	$g_1 = 1{,}995$ (77K)	СТС от H^1 ($I = 1/2$) $A_1 = 0{,}8 \pm 0{,}2$	260	–
		$g_2 = 1{,}998 \pm 0{,}001$ $g_3 = 2{,}001$	$A_2 < 0{,}1$ $A_3 = 0{,}4$ СТС от $3Si^{29}$ ($I = 1/2$) $A_1 = 1{,}8$ $A_2 = 2{,}4$ $A_3 = 3{,}5$		
[Ce(LiH)]	Li–H	$g_{ср} = 1{,}998$ (300K)	СТС от H^1 ($I = 1/2$) $A_{ср} = 84$ СТС от Li^7 ($I = 3/2$) $A_{ср} = 0{,}32$ СТС от Ge^{73} ($I = 9/2$) $A_{ср} = -217$		
[Ge (E_1)]	O	$g_1 = 2{,}0011$	СТС от Ge^{73} ($I = 7/2$)		Центр вблизи вакансии кислорода
		$g_2 = 1{,}9950$ $g_3 = 1{,}9939$	$A_c = -228$ СТС от Si^{29} ($I = 1/2$) $A_{\parallel} = 9{,}85$ $A_{\perp} = 7{,}65$ (I) $A_{\parallel} = 9{,}15$ $A_{\perp} = 7{,}01$ (II)		
[Ge (E_2)]	Si – O	$g_1 = 2{,}0009$	СТС от Ge^{73} ($I = 7/2$)		Центр вблизи дивакансии кислород-кремний
		$g_2 = 1{,}9952$ $g_3 = 1{,}9943$	$A_c = -270$ СТС от H^1 ($I = 1/2$) $A_1 = 1{,}02$ $A_2 = -0{,}32$ $A_3 = -0{,}55$		

Продолжение табл. 24

Тип центра	Междуузельный ион-компенсатор	Главное значение g-тензора	Главное значение тензора СТС в 10^{-4} см$^{-1}$	Оптическое поглощение, нм	Примечание
			СТС от Si^{29} ($I = 1/2$) $A_c = 1{,}3$ (I) $A_c = 0{,}7$ (II)		
[Ge(IV)]	O	$g_1 = 2{,}0010$ $g_2 = 1{,}9942$ $g_3 = 1{,}9935$	СТС от Ge^{73} ($I = 7/2$) $A_c = -262$ СТС от Si^{29} $A_1 = 9{,}61$ $A_3^1 = 7{,}55$ (I) $A_3^2 = 10{,}68$ $A_3^1 = 8{,}21$ (II)		Центр вблизи вакансий кислорода
[Ge (H_3)]	$3H^+$	$g_{ср} = 1{,}995$	СТС от $3H^1$ ($I = 1/2$) $A_c = 8{,}7$ (I) $A_c = 0{,}055$ (II) $A_c = 0{,}048$ (III)		Получен после электролиза
$[PO_4]^{5-}$	–	$g_1 = 2{,}011$ $g_2 = 2{,}0025$ $g_3 = 2{,}003$	СТС от P^{31} ($I = 1/2$) $A_1 = 1065$ $A_3^1 = 1049$ $A_3^2 = 989$		–

Примечание. Тип захваченного заряда во всех случаях – электрон.

реакторному облучению. О природе центра, обозначенного в табл. 24 как Ge(II), практически ничего не известно, а центры Ge(H) и Ge(Li_2H) образуются, как уже говорилось, без процесса диффузии ионов-компенсаторов и являются своеобразными ростовыми дефектами.

В табл. 24 также приведены положения основной полосы оптического поглощения для германиевых центров различного типа. Для понимания природы германиевых центров были выращены кристаллы кварца, обогащенные изотопом Ge^{73} ($I = 9/2$). Спектр ЭПР короткоживущих германиевых центров описывается спиновым гамильтонианом вида ($S = 1/2$, $I = 9/2$):

$$H = g\beta BS + SAI.$$

Учитывая, что для этих центров можно записать [25]:

$$g = g_{iso}E + \Delta g \text{ и } A_{iso}E + \Delta A,$$

где E – единичная матрица, рассмотрение ведется в приближении, в котором $\Delta H_s = \beta B \Delta g + S \Delta AI$ рассматривается как возмущение к изотропной

части спин-гамильтониана. В этом случае приближенные формулы для значений магнитных полей для каждой проекции ядерного спина m имеют вид (для $B \parallel z$):

$$\frac{B_{-m}-B_m}{2m} \simeq \frac{A_z}{g_z\beta}\left/1-\left(\frac{A_z}{2h\nu}\right)^2\right.$$

Аналогичные выражения можно записать и для других ориентаций. Расчет ведется методом последовательных приближений, а точные значения констант определяются расчетом на ЭВМ путем полной диагонализации соответствующей матрицы с опорными значениями, полученными при приближенном расчете.

Другой особенностью германиевых центров кварца является то, что величина сверхтонкого взаимодействия с щелочным ионом невелика и сравнима с ядерной зеемановской энергией. Особенности описания таких спектров рассмотрены в [25]. Полученные данные позволили провести расчет вкладов 4s, 4p-орбиталей германия и 3s-орбитали натрия в волновую функцию для электронов германиевых центров. Были получены следующие значения: для короткоживущих центров — $C_s^2 = 0{,}52$; $C_p^2 = 0{,}38$; для Ge(Na)-центров — $C_s^2 = 0{,}52$; $C_p^2 = 0{,}39$ (для германия) и $C_s^2 = 0{,}002$ (для натрия). Такие коэффициенты нормированной молекулярной орбитали показывают, что фактически все германиевые центры представляют собой состояния, близкие к Ge^{3+}, так как неспаренный электрон большую часть времени проводит на германии. Сравнительно недавно был установлен [48] $[PO_4]^{4+}$ электронный центр в кварце, в котором, в исходном (т. е. до облучения) состоянии, имеет место изоморфизм $P^{5+} \rightarrow Si^{4+}$.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА

Интерес к структурной примеси железа в кварце обусловлен тем, что многочисленные минералогические данные и прямые опыты по введению в систему роста железа свидетельствовали о связи аметистовой окраски с этой примесью. Впервые спектр ЭПР железа (Fe^{3+}) в природном, а позднее и в синтетическом кварце [25], был установлен у аметистов. Д.Р. Хаттон показал, что наблюдаемый в аметистах спектр ЭПР относится к ионам Fe^{3+}, изоморфно заместившим ионы Si^{4+}. Эффекты низкой симметрии, которые могут иметь место для центров моноклинной симметрии [25] (а именно к таким центрам относятся, судя по $K_a^M = 3$, описанный центр) были, по-видимому, невелики, и спектр описан в приближении ромбической симметрии спин-гамильтонианом вида ($S = 5/2$):

$$H = g\beta BS + \frac{1}{3}b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{3}b_2^2 O_2^2 + \frac{1}{60}b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{60}b_4^2 O_4^2 + \frac{1}{60}b_4^4 O_4^4.$$

Параметры спин-гамильтониана равны: $b_2^0 = 9{,}34 \pm 0{,}001$, $b_2^2 = 5{,}16 \pm 0{,}01$, $b_4^0 = 0{,}24 \pm 0{,}001$, $b_4^2 < 0{,}1$, $b_4^4 = 0{,}1$ ГГц, $g = 2{,}003 \pm 0{,}001$. Ориентация магнитных псевдоосей следующая: ось x параллельна C_2, ось y образует угол 33° с осью C и перпендикулярна к оси C_2, а ось z образует угол 57° с осью C_3.

Позднее было показано [25], что данный спектр ЭПР описывают ионы

Fe^{3+}, присутствующие в исходном, т. е. в необлученном кварце (аметистовая окраска имеет радиационную природу). На синтетических кристаллах, приобретавших после облучения аметистовую окраску, было установлено, что вышеописанный спектр ЭПР относится к центрам – предшественникам аметистовых центров окраски. После облучения (и, следовательно, появления в таких кристаллах аметистовой окраски) вышеописанный спектр ЭПР уменьшается вплоть до полного исчезновения (последнее достигается с помощью специальных приемов, приведенных в [25]). С параметрами, составляющими приблизительно – 20–30 % от интенсивности исходного спектра ЭПР, наблюдается новый парамагнитный центр Fe^{3+}, описываемый спин-гамильтонианом того же вида и со следующими константами: $b_0^2 = 7{,}86 \pm 0{,}01$, $b_2^2 = 4{,}99 \pm 0{,}01$, $b_4^0 = 0{,}98 \pm 0{,}01$, $b_4^2 = 0{,}05 \pm \pm 0{,}01$, $b_4^4 = 0{,}20 \pm 0{,}01$ ГГц; $g = 2{,}003 \pm 0{,}001$.

Ориентация магнитных псевдоосей (центр имеет триклинную симметрию и, следовательно, $K_a^M = 6$) x, y, z относительно кристаллографических направлений такова: ось x лежит в плоскости, содержащей оси C_2 и C_3, и наклонена к оси C_2 на угол 16°, оси y и z составляют с осью C_3 углы 27,6° и 68° соответственно. Эффекты низкой симметрии для данного спектра также, по-видимому, невелики, и поэтому спектр описывается в приближении ромбической симметрии.

Из приведенных данных видно, что исходные ионы Fe^{3+} и возникающие после облучения различаются ориентацией магнитных псевдоосей, локальной симметрией и незначительно отличаются по величинам констант спин-гамильтониана. Приведенные измерения [25] показали, что эти ионы Fe^{3+} характеризуются следующими величинами расщепления в нулевом поле (в ГГц): $Fe^{3+}_{\text{исх}} - \Delta_1 = 24{,}16 \pm 0{,}01$; $\Delta_2 = 35{,}36 \pm 0{,}01$; $Fe^{3+}_{\text{обл}} - \Delta_1 = 20{,}37 \pm 0{,}05$; $\Delta_2 = 30{,}44 \pm 0{,}05$.

Можно предположить, что переориентация магнитных осей связана диффузией щелочных ионов, имеющей место при радиационном облучении. Выше отмечалось, что $Fe^{3+}_{\text{обл}}$ составляет лишь небольшую (по концентрации) часть исходного спектра ЭПР Fe^3. Это означает, что большая часть ионов при облучении переходит в другое валентное состояние. Предположение о том, что таким состоянием может быть Fe^{4+} ($3d^4$), высказывалось Л. Лемманом и в ряде других работ [25]. Это предположение было подтверждено прямыми ЭПР-измерениями в работе С. Кокса. Наблюдался спектр ЭПР активного центра с эффективным спином $S = 2$. Из-за больших начальных (нулевых) расщеплений наблюдался переход с $\Delta M = \pm 4$, который характеризуется следующими константами спин-гамильтониона: $g_{zz} = 1{,}9874 \pm 0{,}0025$; $g_{эфф} = 7{,}9502 \pm 0{,}0025$; $\Delta_2 = 10{,}166$ ГГц. Грубая оценка величины начального полного расщепления дает величину $\Delta > 320$ ГГц [25].

Имеются две особенности спектров ЭПР рассмотренных центров. Еще Т. Барри, В. Мак Намара и П. Мооре обратили внимание на неравномерную заселенность ионами Fe^{3+} кристаллографически эквивалентных позиций Si. Именно этим и объясняется факт аномального плеохроизма аметистовой окраски. Поскольку неравномерность заселенности, характерная для исходных ионов Fe^{3+}, сохраняется по данным ЭПР и для ионов $Fe^{3+}_{\text{обл}}$

и Fe^{4+}, то это является еще одним доказательством в пользу вышерассмотренной схемы взаимного преобразования всех трех типов парамагнитных центров. Вторая проблема заключается в роли ионов-компенсаторов при изоморфизме $Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$. По данным ИК-спектроскопии, во всех аметистах наблюдаются ОН-группы, приуроченные к кислородам тетраэдров, причем, судя по тому, что при замене водорода дейтерием (в специально проведенных опытах по выращиванию аметистов в дейтерированной среде) уширения линий ЭПР Fe^{3+} практически не наблюдалось, протон не является локальным компенсатором, хотя именно эта роль наиболее естественно объясняет его присутствие в аметистах. В отношении щелочных элементов каких-либо прямых ЭПР-данных (появление суперсверхтонкой структуры и т. п.) о присутствии в составе $Fe^{3+}_{обл}$ (или Fe^{4+}) центров щелочных ионов нет. Обычно щелочные ионы, даже если они и являются компенсаторами Al-центров (что обычно наблюдается в аметистах), играют определенную роль при облучении в переориентации магнитных осей для $Fe^{3+}_{исх}$ – центра. Кроме того, проведенные опыты [25] по отжигу аметистов при $T \simeq 900\ ^{\circ}C$ в смеси с NaCl или LiCl показали, что центры, обозначенные выше как $Fe^{3+}_{обл}$, можно получить путем специальной обработки. И, наконец, тот факт, что в электрическом поле при ориентации его параллельно оси C_3 линии $Fe^{3+}_{исх}$ расщеплялись на две равноинтенсивные компоненты, свидетельствует о том, что эти ионы компенсированы, предположительно, локальными зарядами, расположенными на осях второго порядка. Отметим, что по данным ЭПР и оптической спектроскопии роль зарядовых компенсаторов могут выполнять и междуузельные ионы Fe^{3+}, преобразующиеся при гамма-облучении в ионы Fe^{2+}. Спектр ЭПР междуузельных ионов Fe^{3+} был впервые описан в работе Л.М. Матерезе, Дж.С. Уэльса, Р.Л. Петерсона. Эти ионы Fe^{3+} наблюдались в буром синтетическом кварце, а позднее они были обнаружены [25] и в аметистах. Спектр имеет моноклинную симметрию ($K_a^M = 3$) и характеризуется соответствующим обобщенным спин-гамильтонианом [25] для симметрии C_2 следующего вида:

$$H = g\beta BS + C_{20}T^{(2)} + C_{22}[T_2^{(2)}\exp(-2i\lambda_{22}) + T_{-2}^{(2)}\exp(2i\lambda_{22})] +$$
$$+ C_{40}T_0^{(4)} + C_{42}[T_2^{(4)}\exp(-2i\lambda_{42}) + T_{-4}^{(4)}\exp(2i\lambda_{42})] +$$
$$+ C_{44}[T_{44}^{(4)}\exp(-4i\lambda_{44})] + T_{-4}^{(4)}\exp(4i\lambda_{44})],$$

где все коэффициенты C_{em} – действительные, $T_m^{(n)}$ - эквивалентные операторы Рака соответствующих сферических функций. Экспериментально определенные значения спин-гамильтониана следующие [25]:

$g = 2{,}0039 \pm 0{,}0001$;	$\lambda_{44} = 71{,}8 \pm 0{,}3^0$;	$C_{42} = 0{,}21 \pm 0{,}04$ Гс;
$\lambda_{22} = 90{,}70 \pm 0{,}02^0$;	$C_{20} = 734{,}3 \pm 0{,}3$ Гс;	$C_{44} = 1{,}40 \pm 0{,}04$ Гс;
$C_{42} = 29{,}5 \pm 4{,}5$ Гс;	$C_{40} = 2{,}52 \pm 0{,}04$ Гс;	$C_{22} = 401{,}7 \pm 0{,}3$ Гс.

Отметим, что если рассмотрение вести в "ромбическом" приближении, то соответствующие основные константы имеют следующие значения (в ГГц): $b_2^0 = D = C_2^0 = 2{,}333$ и $b_2^2 = 3E = \sqrt{6}C_{22} = 0{,}63$, т. е. для междуузельного железа начальные расщепления значительно меньше, чем для Fe^{3+}, изоморфно заместивших Si^{4+}.

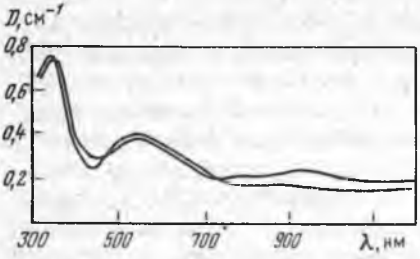


Рис. 17. Спектр оптического поглощения аметистов в поляризованном свете при Т=300 К

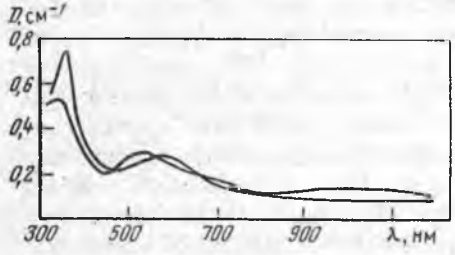


Рис. 18. Спектр оптического поглощения аметистов в поляризованном свете при Т = 90 К

В кварце, судя по структурным особенностям, имеется междуузельная тетраэдрическая ($R_{1,2}$ = 0,199, $R_{3,4}$ = 0,203 нм) позиция в структурном канале на оси второго порядка. В стандартной установке [25] эти три кристаллографически эквивалентные позиции находятся на высотах 1/6, 1/2 и 5/6 (по оси C_3).

Для спектра оптического поглощения аметиста характерно наличие полос при 360, 540, 930 нм (рис. 17). Поглощение в области 550 нм связано с электронными переходами с расщепленных уровней состояния ^{5}T для Fe^{4+} ($3d^4$) на расщепленные подуровни следующего квинтетного состояния ^{5}E [25]. Других квинтетных состояний для конфигурации d^4 нет, а следовательно, в рассматриваемой области спектра полоса 550 нм – единственная ожидаемая интенсивная полоса. Особенности поляризации наблюдаемых полос поглощения в этой области и измерения спектра при пониженной температуре подтверждают эти предположения (рис. 18). Выше отмечалось, что при облучении около 25 % ионов Fe^{3+} сохраняется в этом электронном состоянии. Поэтому поглощение в области 360 нм было отнесено [25] к переходу $^6A \rightarrow {}^4E, {}^4A$ для ионов Fe^{3+} ($3d^5$). Известно, что этот переход, слабо зависящий от D_q, может "заимствовать" интенсивность в тех случаях, когда он расположен вблизи полосы переноса или края поглощения. В аметисте после облучения поглощение в ультрафиоте (УФ) сдвигается в длинноволновую область и переход 360 нм наблюдается на фоне интенсивного поглощения в области 280–300 нм. Поглощение в УФ, по-видимому, связано как с образованием при облучении электрон-захватывающих центров, так и с полосой переноса ионов Fe^{4+}. Сложнее обстоит дело с природой поглощения в области 930 нм. По-видимому, оно связано, преимущественно, с электронными переходами с расщепленных уровней состояния ^{5}T для междуузельного Fe^{2+} ($3d^6$) на подуровни единственного квинтетного состояния ^{5}E. Такие ионы могут образовы-

ваться путем захвата электронов, возникающих при образовании ионов Fe^{4+} в процессе облучения.

Как уже отмечалось, аметистовая окраска является аномально-плеохроичной, что связано с неравномерным заселением центров окраски (Fe^{4+}) кристаллографически эквивалентных кремниевых тетраэдров.

ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ С ПРИМЕСЬЮ ГАЛЛИЯ, ВОЛЬФРАМА, МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И ТИТАНА

Введение примесей галлия и вольфрама в кварц в структурной форме удалось осуществить [25] при выращивании его во фторидных растворах. В опытах, которые велись при сравнительно невысоких температурах (< 300 °С), применялись фторпластовые футеровки для предотвращения коррозии стенок автоклава и попадания в раствор неконтролируемых примесей. В нижнюю зону автоклава вместе с кварцем-шихтой помещалась примесь окиси галлия или вольфрама в количествах, указанных в табл. 25. Там же приведены данные спектрального анализа на эти элементы в выросших кристаллах и для сравнения результат аналогичного опыта, но в щелочной системе.

Выращенные кристаллы не имели видимой окраски, но приобретали ее после γ-облучения ($\geqslant 1{,}7 \cdot 10^2$ Кл/кг): кристаллы с примесью вольфрама – аметистоподобную небольшой интенсивности, с примесью галлия – желто-коричневую (цитриновую) окраску (рис. 19). В кристаллах с примесью W наблюдался спектр ЭПР [25], который описывается спиновым гамильтонианом вида ($S = 1/2$):

$$H = (g_z B_z S_z + g_x B_x S_x + g_y B_y S_y)\beta.$$

со следующими главными значениями g-тензора: $g_z = 2{,}0023 \pm 0{,}005$; $g_x = 2{,}011 \pm 0{,}001$; $g_y = 2{,}074 \pm 0{,}001$. Поскольку вольфрам имеет изотоп W^{183} со спином ядра $I = 1/2$ (содержание 14,4 %), наблюдалась сверхтонкая структура (СТС) из двух сателлитов с отношением интенсивностей основной линии и линий СТС 1 : 0,08. Константы тензора СТС следующие (в Гс): $A_z = 18 \pm 1$; $A_x = 9 \pm 1$; $A_y = 1{,}5 \pm 1$. Центр имеет триклинную симметрию с $K_a^M = 6$ и был идентифицирован [25] как ион-радикал O^- на

Таблица 25. Распределение W и Ca в кристаллах

Количество вводимой примеси, г/л		Содержание примеси в кристалле, %		Скорость роста, мм/сут
WO_3	Ga_2O_3	W	Ga	
80	–	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	–	0,38
160	–	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	–	0,32
–	80	–	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,08
–	160	–	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	0,07
–	80	–	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	0,02 (NaOH)

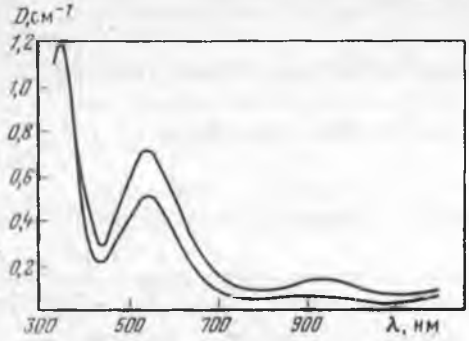


Рис. 19. Спектр оптического поглощения кварца в поляризованном свете с примесью галлия

кислороде тетраэдра, в котором ион вольфрама (W^{4+}) замещает ион кремния. Наблюдаемый спектр ЭПР и окраска отжигаются при $T \geqslant 200$ °С.

Расчет главных значений g-тензора расщепление уровней (см. рис. 13) этого центра следующий:

$$g_z \simeq g_e,\ g_x \simeq g_e - \frac{2\lambda}{E_1 - E_2},\ g_y \simeq g_e - \frac{2\lambda}{E_1 - E_4}.$$

Тогда ($g_e = 2{,}003$; $\lambda = -132$ см$^{-1}$ для O^-иона) имеем $E_1 - E_2 \simeq 3600$ см$^{-1}$, $E_1 - E_4 \simeq 29\,000$ см$^{-1}$. Наблюдаемая в кристаллах с примесью W полоса в области 3500 нм, по-видимому, и обязана переходу $E_1 \rightarrow E_4$. Отметим, что подобно Al-центру [25], описываемый спектр ЭПР не наблюдается при $T > 150$ К.

Подобно кристаллам с примесью W, в образцах с примесью Ga спектр ЭПР (и одновременно окраска) наблюдается лишь после γ-облучения ($\geqslant 5 \cdot 10^2$ Кл/кг).

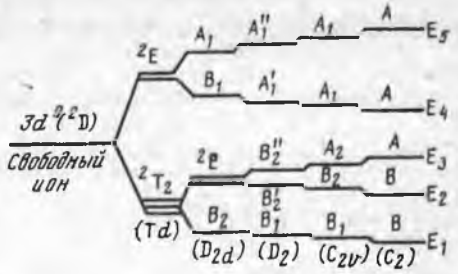
При комнатной температуре спектр ЭПР состоит из двух изотропных линий со следующими g-факторами: $g_1 = 2{,}011 \pm 0{,}001$ и $g_2 = 2{,}028 \pm 0{,}001$. Никакой сверхтонкой структуры при полуширине линий (по точкам перегиба) $\simeq 4{,}5$ Гс не наблюдается. При температуре жидкого азота спектр ЭПР состоит из большого числа линий ($\Delta H \simeq 1{,}6$ Гс) с анизотропными g-факторами. Спектр ЭПР принадлежит двум неэквивалентным парамагнитным центрам (с $K_\alpha^{Ni} = 6$, т. е. по шесть эквивалентных парамагнитных центров каждого типа в элементарной ячейке, различающихся лишь ориентацией осей g-тензора). Наблюдается для каждого центра сверхтонкая структура (СТС) из четырех линий ($I = 3/2$, содержание $\simeq 100\%$). Спектр описывается спиновым гамильтонианом вида: $H = g\beta BS + IAS$, $S = 1/2$, $I = 3/2$ со следующими константами:

I центр – $g_z = 2{,}000 \pm 0{,}0001$; $g_x = 2{,}008 \pm 0{,}001$; $g_y = 2{,}072 \pm 0{,}002$; $A_z = 4 \pm 0{,}5$ Гс; $A_x = 2{,}8 \pm 0{,}5$ Гс; $A_y \leqslant 0{,}8$ Гс.

II центр – $g_z = 2{,}008 \pm 0{,}001$; $g_x = 2{,}016 \pm 0{,}002$; $g_y = 2{,}662 \pm 0{,}002$; $A_z = 2{,}6 \pm 0{,}5$ Гс; $A_x = 2{,}5 \pm 0{,}5$ Гс; $A_y \leqslant 0{,}8$ Гс.

Можно предположить, что данный спектр ЭПР связан с ионом Ga^{4+}, изоморфно заместившим ион Si^{4+} (наличие двух типов центров, вероятно, связано с различиями в механизме компенсации).

Рис. 20. Схема расщепления электронных уровней иона Ga^{4+}



Галлий имеет электронную конфигурацию [A] $5d^{10}4S^24p$. Известно, что в образованиях, имеющих электронную систему [A] $5d^{10}$, отмечается локализация *spd* – гибридизированных тетраэдрических связей. Поэтому можно полагать, что в исходных необлученных кристаллах ионы Ga^{3+} изоморфно замещают ионы Si^{4+}. При облучении ионов галлия из трехвалентного состояния переходят в четырехвалентное (Ga^{4+}) с электронной конфигурацией [A] $5d^9$ (т.е. состояние, изоэлектронное Cu^{2+}).

Таким образом, наблюдаемый спектр ЭПР обусловлен ионом Ga^{4+}, находящимся в тетраэдрическом окружении из четырех кислородов. В пользу предположения о переходе галлия в необычное четырехвалентное состояние при облучении свидетельствует также тот факт, что отжиг облученных кристаллов кварца при $T \simeq 300\ ^\circ C$ в течение 20– 30 мин проводит к полному исчезновению спектра ЭПР так же, как и соответствующей окраски, а повторное γ-облучение приводит к их восстановлению.

Электронная структура тетраэдрических комплексов $3d^9$ (Cu^{2+}) должна быть, как впервые указал Т. Гортер, такой же, как и структура октаэдрических комплексов, но с обращенным порядком уровней (рис. 20). Вероятно, большое спин-орбитальное взаимодействие приводит к ян-теллеровскому связыванию, и следовательно, к возникновению искажений тетраэдрических комплексов, дополнительных [25] к уже имеющимся в структуре (в кварце кремнекислородные тетраэдры являются искаженными, хотя величины искажений как по расстоянию Si – O, так и по углам Si – O – Si составляют около 1,5 % абсолютных величин расстояний и углов соответственно). В этом случае можно объяснить изотропность *g*-тензора при комнатной и анизотропность *g*-тензора при низких температурах для Ca^{4+} так же, как это было сделано для иона ряда кристаллов.

Центры, аналогичные наблюдавшимся в кварце с примесью вольфрама, были обнаружены также в некоторых природных кристаллах кварца, обогащенных примесями магния и кальция. Хотя СТС от этих ионов не наблюдались в спектре ЭПР дырочных O^- центров, по аналогии, им были приписаны возможные случаи изоморфного замещения ионов кремния указанными ионами (табл. 26).

В работе [45] рассматривается ЭПР Ti^{3+} в природном розовом кварце. Сигналы ЭПР связаны с электронами, захваченными ионами четырехвалентного титана, изоморфно замещающего кремний. Компенсация заряда осуществляется ионом щелочного металла (Li^+, Na^+) или ионом водорода,

Таблица 26. Спектроскопические характеристики O^--центров в кварце

Тип центра	Главные значения g-тензора			Расщепление уровней, $см^{-1}$		Примечание
	g_1	g_2	g_3	$E_1 - E_4$	$E_1 - E_4$	
O^- в тетраэдре с W вместо Si	$\pm$ 2,0023 0,0005	$\pm$ 2,011 0,001	2,074	29000	3600	Наблюдается СТС от изотопа
O^- в тетраэдре с Mg вместо Si	$\pm$ 2,003 0,001	2,007	2,029	52800	9800	Повышенная концентрация Mg фиксируется спектральным анализом
O^- в тетраэдре с Ca вместо Si	$\pm$ 2,0061 0,0005	$\pm$ 2,012 0,001	2,041	26000	6700	Повышенная концентрация Ca фиксируется спектральным анализом

расположенным в междуузлии. Наблюдается суперсверхтонкая структура от ядер изотопов ^{47}Ti (спин ядра $I = 5/2$, содержание 7,75 %) и ^{49}Ti (спин ядра $I = 7/2$, содержание 5,51 %), а также от щелочных ионов или протона в случае водородных центров.

Спектры ЭПР Ti^{3+} с компенсирующими ионами Li^+ и H^+ более подробно изучены М.Я. Щербаковой. При исследовании термических характеристик сигналов ЭПР установлено, что после термического обесцвечивания розового кварца при температурах 400–500 °С ЭПР Ti^{3+} полностью исчезает. При облучении рентгеновскими лучами восстанавливается центр ЭПР, который наблюдается при температурах ниже 250 К. В результате облучения кристалла при комнатной температуре образуются центры Ti^{3+} с зарядово компенсирующими ионами Li^+ и H^+ двух типов, называемыми А- и В-дефектами, а при температуре жидкого азота сигналы от А-центра не наблюдаются. Однако с нагреванием кристалла до $T \geqslant 120$ К частично восстанавливается сигнал и создается спектр, вызванный центром В – Ti – H. Центры А – Ti – H и В – Ti – H имеют одинаковую ширину и интенсивность при температуре 20 К. При температуре ~150 К центр В – Ti – H становится нестабильным и перестраивается в центр А – Ti – H, стабильный при комнатной температуре. Основные константы этих центров приведены в табл. 27.

Спектр характеризуется спиновым гамильтонианом $H = \beta \bar{B} \bar{g} \bar{S} + \bar{S}_n \bar{A}_n \bar{I}_n - g_N \beta_N B I_N$.

Спиновый гамильтониан определен для обоих центров при Т = 20 К на частоте 9,85 ГГц. Анализ его показал, что центры А – Ti – Li и А – Ti – H,

Таблица 27. Константы Ti-центров в кварце

Центр	Ион-компенсатор	Главное значение g-тензора	Константа СТС при H ∥ оси C_3 кристалла, 10^{-4} см$^{-1}$	Примечание
A – Ti – H	H^+	$g_1 = 1{,}9856$ $g_2 = 1{,}9310$ $g_3 = 1{,}9151$	$(A_{Ti})_{C_3} = 10{,}8$ $(A_H)_{C_3} = 4.97$	A-центры образуются при комнатных температурах под действием рентгеновского или γ-излучений
A – Ti – Li	Li^+	$g_1 = 1{,}9788$ $g_2 = 1{,}9310$ $g_3 = 1{,}9120$	$(A_{Ti})_{C_3} = 11{,}7$ $(A_{Li})_{C_3} = 1{,}26$	
A – Ti – Na	Na^+	$g_1 = 1{,}9675$ $g_2 = 1{,}9536$ $g_3 = 1{,}8994$	$(A_{Ti})_{C_3} = 14{,}9$ $(A_{Na})_{C_3} = 0{,}8$	
B – Ti – H	H^+	$g_1 = 1{,}9891$ $g_2 = 1{,}9138$ $g_3 = 1{,}9034$	$(A_{Ti})_{C_3} = 19{,}8$ $(A_H)_{C_3} = 5{,}61$	B-центры существуют при температуре жидкого азота, а при комнатной температуре неустойчивы
B – Ti – Li	Li^+	$g_1 = 1{,}9802$ $g_2 = 1{,}9298$ $g_3 = 1{,}9104$	$(A_{Ti})_{C_3} = 26{,}2$ $(A_{Li})_{C_3} < 0{,}25$	

а также B – Ti – Li и B – Ti – H почти идентичны, за исключением положения зарядового компенсатора. Во всех этих центрах ионы титана локализуются на двойной оси и имеют C_{2v} -симметрию.

Образование центров A – Ti – H и B – Ti – H в равных концентрациях объясняется предположением, что диффундирующие ионы водорода располагаются в разных позициях около ионов с одинаковой вероятностью.

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КВАРЦЕ НЕПРИМЕСНОЙ ПРИРОДЫ

В настоящем разделе будут приведены данные по ЭПР и оптической спектроскопии радиационных дефектов, образующихся под действием реакторного, протонного или электронного облучений и имеющие непримесную природу. Такие центры характерны для синтетического кварца (в отличие от природных). В природных кварцах эти центры возникают после воздействия излучения. Особенности взаимодействия ядерных излучений и заряженных частиц с кристаллической решеткой кварца рассмотрено в [25]. Приведенные расчеты показали, что при γ-воздействии вероятность образования точечных дефектов в кварце невелика [25]. В случае облучения кварца электронами пороговая энергия смещения ионов кислорода

Таблица 28. Основные спектроскопические характеристики центров непримесной природы

Предполагаемая модель центра	Тип захватываемого заряда	ЭПР-характеристики	Приписываемая полоса оптического поглощения, нм	Примечание
Вакансия кислорода	Электрон	$K_{\alpha}^{M}=6$ $g_1=2{,}0018\pm0{,}0005$ $g_2=2{,}0003\pm0{,}0005$ $g_3=2{,}0005\pm0{,}0005$ СТС от Si^{29} ($I=1/2$, содержание 4,7 %), ближайший $A_{\parallel}=424\cdot10^{-4}$ $см^{-1}$, $A_{\perp}=364\cdot10^{-4}$ $см^{-1}$, следующий за ближайшим $A_{\parallel}=8{,}61\cdot10^{-4}$ $см^{-1}$, $A_{\perp}=6{,}89\cdot10^{-4}$ $см^{-1}$	210	Захваченный электрон, по крайней мере, частично, локализован на несвязывающей гибридной орбитали кремния
Дивакансия кислорода	Электрон	$g_1=2{,}0020\pm0{,}0001$ $g_2=?$ $g_3=2{,}0004\pm0{,}0001$	220	Центр и спектр ЭПР идентифицированы недостаточно определенно
Дивакансия кислород-кремний; предполагается, что протон осуществляет частичную зарядовую компенсацию	Электрон	$g_1=2{,}0020\pm0{,}0001$ $g_2=2{,}0007\pm0{,}0001$ $g_3=2{,}0005\pm0{,}0001$ СТС от ($I=1/2$) $A_{\parallel}=A_{\perp}=410$ СТС от H^1 ($I=1/2$) $A_1=1{,}35$ $A_2^1=-0{,}2$ $A_3^2=-0{,}1$	230	Наблюдалась также СТС от следующих за ближайшими атомами [23] Si^{29} с $A_{\parallel}^1\simeq1{,}0$ $A_{\parallel}^2=0{,}8$ $A_{\parallel}^3\simeq0{,}4$
O^- в тетраэдре с вакансией кремния	Дырка	$g_1=2{,}0057\pm0{,}0005$ $g_2=2{,}011\pm0{,}001$ $g_3=2{,}033\pm0{,}001$	200	Наблюдается СТС от ближайшего Si^{29} ($I=1/2$)
Междуузельный кислород (O^-)	Дырка	$g_1=2{,}004\pm0{,}001$ $g_1=2{,}007\pm0{,}001$ $g_2=2{,}052\pm0{,}001$	165	Можно рассматривать как O^- в тетраэдре с дивакансией кислород-кремний

(образование вакансий) существенно зависит от степени совершенства кристаллической решетки. Так, в случае облучения электронами с энергией 2 МэВ она составляла 50 ± 5 эВ для кварца, выращенного с малой скоростью ($\simeq 0{,}2 - 0{,}3$ мм/сут), и 15 ± 5 эВ для кварца, выращенного с большой скоростью ($\simeq$ 1 мм/сут). Для нейтронов эта зависимость также есть, но более слабая.

Как и следовало ожидать, учитывая кристаллохимические особенности кварца, набор радиационных дефектов непримесной природы сводится к следующим дефектам: вакансия кислорода, дивакансия кислородов, вакансия кремния, дивакансия кислород-кремний, междуузельный кислород, дефекты типа разорванных связей, образующиеся в результате смещения атомов.

Следует отметить, что некоторые из вышеперечисленных дефектов могут образовываться в небольшом количестве и в процессе роста (в частности, возникновение равновесного для данных термодинамических условий роста количества вакансий кислорода будет иметь место в любом кристалле). Однако опыт показывает, что практически все дефекты такого типа приурочены к неупорядоченным (или плохо упорядоченным) местам кристаллической решетки; в результате вариации кристаллического поля приводят к их ЭПР наблюдаемости [25]. Присутствие таких дефектов фиксируется по появлению широких полос поглощения в соответствующих областях спектра.

В табл. 28 приведены основные спектроскопические характеристики наблюдавшихся в кварце методом ЭПР центров непримесной природы, получивших в литературе название "дефекты Е-типа" [45]. Связь между полосами оптического поглощения и спектрами ЭПР дефектов определенного типа зачастую неоднозначна, поскольку многие работы по изучению оптического поглощения проводились без ЭПР измерений, а ЭПР исследования – без оптических измерений.

Как спектр ЭПР, так и особенности спектра оптического поглощения существенно меняются в зависимости от интегральной дозы облучения. С ростом дозы на первом этапе (до доз приблизительно 10^{17} частиц / см^2) происходит возрастание числа центров типа кислородных вакансий, в дальнейшем имеет место рост концентрации более сложных центров типа дивакансий кислород-кремний и междуузельного кислорода, появление которых связано с разрушением кремнекислородных тетраэдров. Структурные особенности кварца, подвергшегося воздействию больших потоков нейтронов ($> 5 \cdot 10^{19}$ нейтрон / см^2), рассмотрены в работах Е.В. Колонцовой. Оказалось, что в определенном интервале интегральных доз структура облученного кварца приобретает определенное сходство со структурой высокотемпературного β-кварца, что обусловлено закономерным смещением ионов кислорода в процессе облучения. Это сходство начинает уменьшаться при дозах $> 7 \cdot 10^{19}$ нейтрон / см^2, поскольку при таких интегральных дозах проявляется процесс аморфизации кварца [45].

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ (ОСНОВНЫЕ КОЛЕБАНИЯ)

Спектры оптического поглощения кварца, обусловленные основными колебаниями, обычно исследуются в трех диапазонах: 3500–2100 $см^{-1}$ с применением LiF-призмы, 2100–850 $см^{-1}$ с использованием NaCl-призмы, 850–400 $см^{-1}$ с применением KBr-призмы (рис. 21) При этом для съемки в области 3500–1200 $см^{-1}$ можно использовать образцы толщиной до 5 мм, 2400–2100 – до 0,5 мм, а при меньших частотах – 100–24 мкм. Как известно, для группы симметрии D_3 частоты, относящиеся по симметрии представления к типу A_1, активны в рамановском спектре и неактивны в инфракрасном, тогда как частоты, относящиеся к типу B, неактивны в рамановском и активны в инфракрасном спектрах; в свою очередь колебания типа E активны в обоих видах спектров. Основные характеристики наблюдаемых полос поглощения и их предполагаемые интерпретации приведены в табл. 29–33. Эти данные основаны главным образом на интерпретации, предложенной А. Катсом [40].

Таблица 29. Полосы поглощения в кварце в области 2100–1300 $см^{-1}$

ν, $см^{-1}$	Интенсивность, $см^{-1}$		Поляризация $E_\perp/E_\parallel$
	$E_\perp$	$E_\parallel$	
2043	0	60	Очень сильная, <1
2010	140	0	Очень сильная
1990	130	80	Средняя
1950	100	50	"
1890	280	220	"
1870	190	190	Очень слабая
1800	210	90	Средняя
1730	40	20	"
1690	180	160	"
1615	300	270	Слабая
1590	90	65	Средняя
1530	140	80	"
1520	140	80	"
1500	140	50	"
1480	80	50	"
1440	70	35	"
1420	60	40	"
1400	80	40	"
1375	100	0	"
1360	0	85	Очень сильная, <1
1350	120	0	Очень сильная

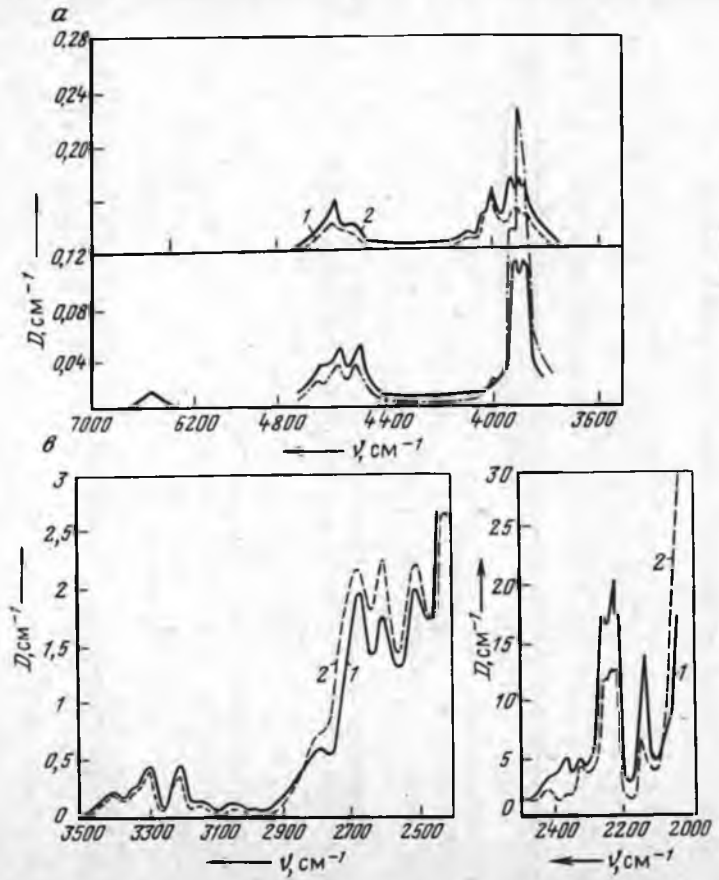


Рис. 21. Спектры оптического поглощения кварца в поляризованном свете для основных колебаний необыкновенной (*1*) и обыкновенной (*2*) волн в области [40]:

а – 3600–700 см$^{-1}$; *б* – 400–2100 см$^{-1}$; *в* – 2100–3500 см$^{-1}$

Таблица 30. **Полосы поглощения в кварце в области 1300–100 см$^{-1}$**

ν, см$^{-1}$	Интенсивность, см$^{-1}$		Поляризация $E_\perp / E_\parallel$	Дополнительные полосы в рамановском спектре
	$E_\perp$	$E_\parallel$		
1275	320	200	Средняя	1160, 1062, 1065
1000	120	90	"	–
945	0	70	Очень сильная, <1	–
930	90	80	Средняя	–
890	50	40	"	–
852	440	0	Очень сильная	–
812	1050	920	Средняя	–
787	0	480	Очень сильная, <1	–
766	540	0	Очень сильная	–
695	50	–	–	–
645	60	30	–	–
600	0	580	Очень сильная	
546	900	1040	Средняя, <1	480, 404, 395
460	320	0	–	127

Таблица 31. **Полосы поглощения в кварце в области 3500–2100 см$^{-1}$**

ν, см$^{-1}$	Интенсивность, см$^{-1}$		Поляризация $E_\perp / E_\parallel$
	$E_\perp$	$E_\parallel$	
3396	0,18	0,15	Очень слабая
3350	0,10	0,07	"
3300	0,40	0,37	"
3220	0,15	0,12	"
3204	0,36	0,32	"
2793	0,50	0,60	
2680	1,85	2,1	Слабая
2603	1,75	2,3	"
2503	2,00	2,15	"
2420	2,5	2,5	Очень слабая
2373	5	2,5	Средняя
2330	5	5	Очень слабая
2256	17,2	12,0	Средняя
2238	20,3	18,0	"
2224	17,5	17,5	"
2150	0	6	Очень сильная, <1
2136	13	0	Очень сильная

Таблица 32. Интерпретация фундаментальных колебаний в кварце

Тип симметрии колебания	Активность частот в спектре		ν, $см^{-1}$	Виды колебания
	поглощения	рамановском		
A	Активны	Неактивны	207	Изгибное
			357	"
			467	Si-O валентное
			1082	Si-O деформационное
B	Неактивны только параллельно оси L_3	Активны	370	Изгибное
			496	Si-O валентное
			546	То же
			787	Si-O деформационное
E	Активны только перпендикулярно к оси L_3	"	127	Изгибное
			266	"
			404	Si-O валентное
			496	То же
			695	Si-O деформационное
			787	То же
			1065	"
			1162	"

Таблица 33. Интерпретация обертонов и комбинационных частот в кварце

ν, $см^{-1}$	Частоты колебаний, $см^{-1}$	Интерпретация полос
766	546 (ν_1)+207 (ν_2)	Комбинационная полоса двух колебаний, тип A и тип B
812	2∘ 406 (ν_2)	Первый обертон полос типа E
460	127 (ν_1)+357 (ν_2) или 207 (ν_1)+266 (ν_2)	Комбинационная полоса двух колебаний типа A или типа A и типа E
1250	787 (ν_1)+496 (ν_2)	Комбинационная полоса двух колебаний типа E
3396	3∘ 1162 (ν_1)	Второй обертон колебаний типа E
3204	2∘ 1065 (ν_1)+1162 (ν_2)	Комбинационная полоса второго обертона колебания типа E и фундаментальной частоты
3350 } 3300 }	–	Комбинационная полоса вторых обертонов колебаний 1162, 1065 $см^{-1}$ и фундаментального колебания 1162, 1082 и 1065 $см^{-1}$

Продолжение табл. 33

ν, $см^{-1}$	Частоты колебаний, $см^{-1}$	Интерпретация полос
2793 2680 2603 2503	–	Комбинационная полоса двух фундаментальных полос из серии 1162, 1082, 1065 и одной из фундаментальной из серии 266, 370, 357, 467, 496 и 546 $см^{-1}$ или комбинация двух фундаментальных частот из серии 787, 695, 766 и одной фундаментальной из серии 1162, 1082, 1065
2503 2420 2373 2330	–	Комбинационная полоса двух фундаментальных полос из серии 1162, 1082, 1065 и одной из серии 200, 207, 127
2256 2238 2150 2136	–	Комбинационные полосы двух фундаментальных полос из серии 1162, 1082 и 1065 или первых обертонов фундаментальных колебаний 1162, 1065
2043 2010 1940 1910	–	Комбинационные полосы обертона колебания полосы 787 и одной фундаментальной частоты из серии 546, 496 и 467 $см^{-1}$
1890 1870 1800 1730	–	Комбинационные полосы фундаментальных колебаний из серии 1162, 1082, 1065 $см^{-1}$ и фундаментальной полосы из серии 787, 655 $см^{-1}$
1690 1615 1590	–	Комбинационные полосы фундаментальных колебаний из серии 1162, 1082, 1065 и 546, 496, 467 $см^{-1}$
1530 1520 1500 1480 1440 1420 1400 1375 1360 1250	–	Комбинационные полосы фундаментальных колебаний из серии 1162, 1082, 1065 и из серии 350, 266 $см^{-1}$ или комбинационная полоса частоты из серии 787, 695, 546 $см^{-1}$

Глава 5
ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В ОБЛАСТИ 3200–3650 $см^{-1}$ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УСЛОВИЙ РОСТА КВАРЦА

ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ДЕФЕКТЫ

Метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, наряду с методом электронного парамагнитного резонанса, является одним из наиболее информативных методов изучения реальной структуры и типоморфных особенностей кварца, что позволяет реставрировать многие особенности природного кристаллообразования. Было проведено систематическое исследование кварца районов Алдана, Памира, Урала с целью выяснения роли важнейших геологических факторов и условий образования кристаллов, как известно, определяющих наличие и относительные интенсивности тех или иных полос поглощения в области валентных ОН-колебаний. Вопрос о присутствии примесей натрия, лития, а также водорода (групп ОН) в кварце имеет важное значение в изучении генезиса этого минерала. Данные, основанные на химическом анализе, не позволяют отличать структурные примеси от неструктурных. Использование инфракрасной спектроскопии позволяет изучать положение ОН-групп и характер водородных связей, а соответственно, структурные особенности кварца довольно быстро и сравнительно просто.

Определение полос поглощения в области 3200–3680 $см^{-1}$. Метод ИК-спектроскопии позволяет идентифицировать природу водородсодержащих дефектов и определять их концентрацию. Химический анализ кристаллов кварца, опыты по электролизу с введением в кристалл определенных щелочных ионов, дейтеризование и, разумеется, выращивание в заданных условиях позволили установить природу полос ОН-групп в кварце. В табл.34 приведены положения полос (при 78 К), предполагаемые ион-компенсатор и характер поляризации ($K_\perp / K_\parallel$) для полос, наблюдаемых в области 3200–3650 $см^{-1}$ в кварце. Большая часть этих полос либо невелика, либо зачастую отсутствует в ИК-спектрах. Поэтому в кварце в основном фиксируются следующие виды водородсодержащих дефектов [16] : ОН в тетраэдрах, в которых ионы Si^{4+} замещены ионами Al^{3+} (полосы 3320, 3385 $см^{-1}$), те же ОН-дефекты, „не возмущенные" присутствием иона лития (3487, 3510 $см^{-1}$), слабосвязанные ОН-группы в кремнекислородном тетраэдре (3600 $см^{-1}$ и ОН-группы, принадлежащие молекулярной воде (диффузная полоса в области 3400 $см^{-1}$). Как протон, так и щелочные ионы (как правило, Li^+ и Na^+) играют роль зарядовых компенсаторов при изоморфизме $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$. Спектры оптического поглощения синтетического кварца в ИК-области (3000–3700 $см^{-1}$) изменяются в результате облучения. Как показал А.Катс, примесь водорода в кварце имеет кислотное происхождение [40] и кристаллы искусственного кварца, синтезируемые в существенно щелочных системах, как правило, бедны ОН-дефектами. Исключение составляют кристаллы, полученные при повышенных [30] пересыщениях и обогащенные неструктурной примесью. Поэтому можно предполагать, что

Таблица 34. Поглощение полос ИК-спектров поглощения, ионы-компенсаторы

ν_{OH}, $см^{-1}$	Ионы-компенсаторы	$K_\perp / K_\parallel$	ν_{OH}, $см^{-1}$	Ионы-компенсаторы	$K_\perp / K_\parallel$
3610	K^+	3	3435	–	6,5
3600	–	4,5	3422	–	1
3563	K^+	3			
3538	K^+	4	3400	H^-	2
3520	–	5	3380	–	10
3485	H^-	6	3365	–	6,5
3478	–	6	3311	–	1
3430	–	6	3805	–	2
3462	–	6	3240	–	2
3460	K^+	7	3222	–	2
3440	–	7			
3400	–	2			

характерная для таких кристаллов полоса 3590 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям ОН-групп в кремнекислородных тетраэдрах с частично разорванными связями (ОН (Si)-дефекты).

На рис. 22 представлены ИК-спектры природного кварца до и после γ-облучения. Видно, что влияние облучения сводится к перераспределению в спектре интенсивностей ОН-полос различного типа; убыванию ОН (Al/Li)-, ОН (Si)- и возрастанию ОН (Al)-полос. В случае синтетического кварца следует предположить, что невозмущенная ОН (Si)-полоса расположена в той же области, что и ОН (Al)-полоса (при 3385 $см^{-1}$). Особенности поведения ИК-спектров могут быть объяснены перераспределением электронов и миграцией щелочных ионов в процессе облучения. Кинетика перераспределения интенсивностей полос (по изменению пропускания для полос 3385 и 3590 $см^{-1}$) показана на рис. 23. Следует отметить, что для природного кварца эта зависимость носит аналогичный характер, но со сдвигом насыщения в сторону больших доз ($\geqslant 0{,}7 \cdot 10^2$ Кл/кг). Воздействие ионизирующей радиации приводит к радиационно стимулированной диффузии примесных щелочных ионов в кристаллах кварца. Такая миграция обусловлена тем, что щелочные ионы-компенсаторы расположены вблизи $[AlO_4]$-комплексов, теряющих при облучении электроны. В результате в местах локализаций таких комплексов образуются области положительного заряда и электронные центры в других местах решетки. Поскольку кулоновские силы с расстоянием убывают очень медленно [30], то потеря заряда в какой-либо точке кристаллической решетки вызывает миграцию подвижных ионов — носителей заряда. Этому в значительной степени способствует открытый характер структуры кварца, содержащей структурные пустоты, соединенные каналами диаметром до 0,2 нм [13]. Ввиду того, что энергия связи протонов с кислородами дефектных (алюминиевых) тетраэдров много больше, чем для щелочных ионов, радиационно стимулированная диффузия протонов в кварце практически не проявляется. В этом случае при облучении имеет место рекомбинация непрерывно генерируемых стационарных

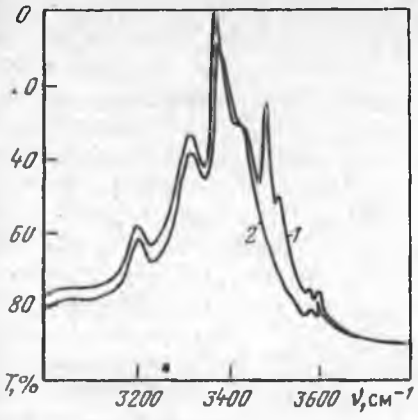


Рис. 22. ИК-спектр кварца до (*1*) и после (*2*) γ-облучения $1 \cdot 10^4$ Кл/кг (Т, % – поглощение)

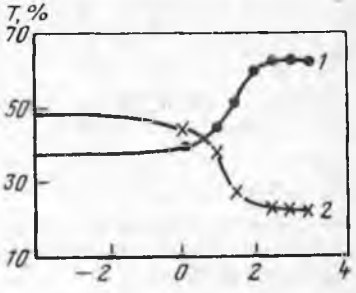


Рис. 23. Перераспределение интенсивных полос в области 3385 (*1*) и 3487 $см^{-1}$ (*2*) в зависимости от дозы γ-облучения (по оси абсцисс отложен логарифм дозы, выраженной в Кл/кг)

дырок с выбитыми электронами, а центры дымчатой окраски на алюминиево-водородных дефектах не образуются. Именно этим, как выше отмечалось, объясняется образование неокрашивающегося облучением кварца при термохимической обработке или электролизе на воздухе, когда алюмощелочные центры преобразуются в алюмоводородные.

В случае гамма-облучения дозами $0{,}6 \cdot 10^2$ Кл/кг в кристаллах кварца с примесью германия происходит перезахват электронов на дефектах непримесного характера (линии ЭПР, соответствующие Ge-центрам, исчезают практически полностью). Этот процесс обусловлен тем, что уровни захвата дефектов непримесного характера имеют бо́льшую глубину, чем уровни захвата Ge-центров (данные о положении максимумов полос оптического поглощения приведены выше). По мере образования значительного числа дефектов непримесного характера и уменьшения числа Ge-центров у последних наблюдается исчезновение сверхтонкой структуры от щелочных ионов. Очевидно, процесс перезахвата электронов сопровождается также и перераспределением щелочных ионов, а именно их диффузией от мелких электронных ловушек к более глубоким.

ИК-СПЕКТРЫ И УСЛОВИЯ РОСТА

Для получения данных об условиях роста кварца в природе инфракрасные спектры поглощения 560 кристаллов кварца из 51 месторождения Памира, Алдана, Приполярного Урала были записаны на двухлучевом автоматическом инфракрасном спектрофотометре *UR* – 10W в области 3200–3700 $см^{-1}$. Образцы приготовлялись в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 2–5 мм и вырезались из крис-

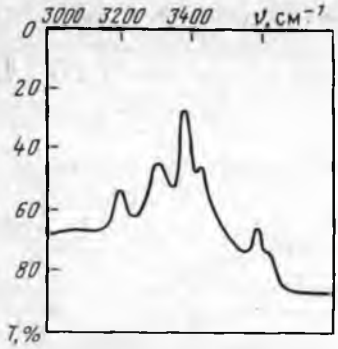


Рис. 24. ИК-спектр поглощения природного кварца (Алданское месторождение, цитриновая зона)

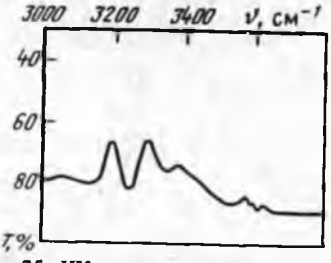


Рис. 25. ИК-спектр поглощения кварца (Украинское месторождение, дымчатая зона)

таллов кварца преимущественно параллельно плоскости *xy* и подвергались гамма-облучению (источник Co^{60}, доза $0{,}7 \cdot 10^2$ Кл/кг) при температуре около 40°С. Из разных зон одного кристалла спектры снимались раздельно, причем кристаллы имели различную окраску: наиболее широко представлены цитриновые и дымчато-цитриновые, реже дымчатые кристаллы и аметисты. Важными параметрами ИК-спектров кварца являются интенсивность (высота) пиков (I) при качественном рассмотрении и интегральная площадь (ΔS) основных полос поглощения в области 3320, 3385, 3487, 3510, 3600 $см^{-1}$ при количественной оценке. Для каждой из названных полос поглощения на графиках вычислялись соответствующие координаты, состоящие не менее чем из трех точек оптической плотности, приведенной к 1 см (D, $см^{-1}$) для одной полосы. По полученным численным значениям координат для каждой из полос поглощения строились графики ИК-спектров в области 3100–3700 $см^{-1}$, на которые наносились дискретные полосы. При этом учитывались рекомендации по расчету ИК-спектров поглощения, предложенные А.Н. Кесслером. При качественной интерпретации результатов ИК-спектров использовалась величина, которая учитывала основной параметр полосы поглощения, а именно ее интегральная площадь. Наиболее рациональный способ измерения интегральной площади соответствующих полос поглощения был подобран эмпирически. Для этого использовали два приема. Первый – измерение площади планиметром и второй – взвешивание кальки, фиксирующей контуры полос поглощения. Установлено, что наиболее точные результаты получаются при втором способе. Отношения интегральных площадей полос с максимумами в области 3320, 3385 – OH(Al), 3487, 3310 – OH(Al–Li) и 3600 – OH (3600) $см^{-1}$, а также площадь диффузионной полосы и общие площади полос были положены в основу сравнения ИК-спектров кристаллов кварца.

По особенностям состава вмещающих пород кристаллы кварца подразделяются на четыре типа. Различия в коэффициентах поглощения и характерные особенности этих кристаллов иллюстрируются рис. 24 и 25.

Первый тип кристаллов кварца, имеющих дымчатую окраску, размещается в гнездах, залегающих в зеленых кварцевохлоритовых сланцах, амфиболитах и диоритах. Для них наиболее типичными являются ОН (Al) полосы поглощения, а интенсивность характерных полос поглощения обычно мало изменяется от образца к образцу. В кристаллах кварца практически отсутствует ОН (Al–Li)-полосы 3487 $см^{-1}$. В ряде образцов кварца районов Памира и Урала фиксируется полоса 3440 $см^{-1}$, приписываемая ОН (Al–Na) группам. Таким образом, в кристаллах первой группы в качестве компенсаторов фиксируются водород и натрий; литий в заметных количествах по ИК-спектрам не обнаружен.

Существенное влияние на особенности ИК-спектров поглощения оказывает вмещающая среда, которая условно разделена на три типа: а) алюмосиликатные породы кислого состава (кварциты, граниты); б) алюмосиликатные образования повышенной основности (диориты, диабазы, амфиболиты, кварцево-хлористые сланцы); в) карбонатные (мраморы). Изменения относительных концентраций водородсодержащих дефектов различного типа для дымчатых, дымчато-цитриновых и цитриновых кристаллов в зависимости от типа пород вмещающего кварцевые жилы субстрата приведены в табл. 35.

Приведенные данные свидетельствуют о наличии определенных закономерностей изменения таких условий формирования кварца, как температура и скорость роста кристаллов.

Второй тип кварца связан с кварцевыми жилами, залегающими в кварцито-песчаниках и кварцитах. Для этих кристаллов характерна ОН (Al–Na)-полоса в области 3487 $см^{-1}$. ИК-спектры их отличаются более значительной шириной полос поглощения, а также высокой интенсивностью, обусловленной присутствием большого количества ОН-групп. Полосы поглощения в области 3385 $см^{-1}$ узкие и асимметричные. Коэффициенты поглощения в области 3385 и 3440 $см^{-1}$ в большинстве разновидностей кристаллов, как и значения основных параметров I и ΔS, имеют большие значения, чем в кварцах первого типа. Таким образом, для

Таблица 35. **Концентрации водородсодержащих дефектов**

Вмещающие породы	Окраска	Число определения	Характерные значения (средние)		
			$\frac{OH(Al-Li)}{OH(Al)}$	$\frac{OH(3600)}{OH(Al)}$	$\frac{(OH)_{дифф}}{(OH)_{общ}}$
Сланцы	Дымчатая	120	0,1	0,25	0,90
Диабазы	"	40	0,1	0,45	0,90
Кварциты	"	120	0,1	0,30	0,85
	Дымчато-цитриновая	160	0,1	0,35	0,90
	Цитриновая	120	0,5	0,20	0,90
Граниты	Дымчато-цитриновая	30	0,1	0,15	0,85
	Цитриновая	20	0,6	0,25	0.70

кристаллов второго типа характерно присутствие таких примесей, как лития и натрий.

Третий тип кристаллов кварца связан с кварцевыми жилами, локализованными в гранитах, плагиогранитах и гнейсогранитах. ИК-спектры характеризуются наличием интенсивных полос поглощения в области 3385, 3487 и 3450 $см^{-1}$. Коэффициент поглощения для OH (Al)-полосы в области 3385 $см^{-1}$ больше, чем в кварцах второго и особенно первого типов. Образование кристаллов третьего типа происходило при более высоких концентрациях водорода. Таким образом, для кристаллов третьего типа характерным компенсатором наряду с водородом является литий.

Четвертый тип кристаллов кварца размещается в гнездах, локализованных в мраморах и кварцитах. Для кристаллов этой группы, в отличие от первых трех, наблюдаются полосы поглощения в области 3520 и 3420 $см^{-1}$. Коэффициенты поглощения и значения параметров I и ΔS для кварца четвертого типа имеют максимальные (из всех групп) значения. Водородно-литиевые полосы для них также наиболее интенсивны.

Данные, полученные при изучении ИК-спектров искусственного кварца, выращенного в различных условиях (среда, температура, скорость роста), позволили установить определенные закономерности в изменении относительной интенсивности полос различных OH-дефектов.

Можно предполагать, что изменение температуры минералообразования в узкой области (200–400°C) не приводит к существенному изменению концентрации примеси щелочных ионов. В то же время концентрация водородных ионов в значительной степени зависит от температуры. Поэтому высказано предположение [22], что отношение площадей полос поглощения OH (Al–Li) / OH (Al) будет, в известной степени, характеризовать температурные условия кристаллообразования: при увеличении температуры это отношение должно уменьшаться. Необходимо учитывать то, что это отношение также зависит от ряда других факторов. Из табл. 35 видно, что для дымчатых кристаллов кварца характерно небольшое содержание дефектов, а отношение площадей полос поглощения $\frac{OH(Al-Li)}{OH(Al)}$ меньше 0,1. Поэтому использование ИК-спектров поглощения для кристаллов с дымчатой окраской для оценки температурных условий их формирования затруднительно. Можно только отметить, что эти кристаллы кварца образовывались при более высоких температурах, чем цитриновые. Это подтверждается данными ЭПР, так как кристаллы с повышенным содержанием структурной примеси алюминия и соответственно высокой плотностью дымчатой окраски образуются при высоких температурах. Для цитриновых кварцев в зависимости от отношения площадей полос $\frac{OH(Al-Li)}{OH(Al)}$ можно выделить три группы объектов.

1. Высокотемпературные (отношение 0,1–0,3) – Лапча, Большой Нихот, Бутарихта, Пик Облачный, Левый Борт Мраморов, Одуди, Баджу, Гуджибас.

2. Среднетемпературные (отношение 0,3–0,5) – Желанное, Николай Шор, Гранитное, Пирамида, Холодное, Шумное, Хорджив и др.

3. Низкотемпературные (отношение 0,5–1,0) – Пустынное, Шавуд, Роог, Барнавадж, Рооч, Вангур и др.

Такое разделение на группы соответствует данным по относительным температурам образования кристаллов, определяемым методом гомогенизации. Применение ИК-спектроскопии для оценки относительных температур роста имеет ряд преимуществ перед методом гомогенизации, поскольку достаточно однородные зоны кварца не содержат включений, а для непрозрачных зон возможности определения температур этим методом ограничены.

Изучение ИК-спектров дало возможность оценить относительные скорости роста кристаллов кварца различных объектов. Для этого использовалось отношение площадей поглощения $\frac{OH_{дифф}}{OH_{общ}}$: чем ближе это отношение к единице, тем больше скорость роста кристаллов. Экспериментально установлено, что при больших скоростях роста формируются кристаллы кварца, инфракрасные спектры пропускания которых содержат широкую диффузную полосу поглощения в области 3400 $см^{-1}$ и более интенсивные полосы поглощения 3588, 3430, 3300 $см^{-1}$. Условно можно выделить пять групп месторождений.

В первую группу (отношение 0,95–1) входят кристаллы следующих объектов (в скобках указано отношение): Пирамида (0,96), Баджу (0,99), Южное Лезвие (0,96), Мукур-Чечекты (0,97).

Во вторую группу (отношение 0,95–0,90) – Холодное (0,90), Лапча (0,93–0,90), Иркусей (0,95), Ишорское (0,94), Сураиз (0,92), Зор Ярчи Чак (0,92), Буры Джилга (0,92), Пастхуф (0,91), Ракзоу (0,93).

В третью группу (отношение 0,90–0,85) – Пик Облачный (0,88), Новое (0,86) и др.

В четвертую группу (отношение 0,85–0,87) – Гранитное (0,83), Барнавадж (0,80), Хугас (0,72), Одуди (0,84), Бугарихта (0,82).

В пятую группу (отношение менее 0,80) – Николай Шор (0,75) и др.

Отметим, что минимальные значения отношения $\frac{OH_{дифф}}{OH_{общ}}$ характерны для высококачественных кристаллов кварца.

По данным изучения ИК-спектров синтетического кварца, выращенного в различных условиях, отмечено, что интенсивность полос поглощения в области 3600 $см^{-1}$ зависит от величины кислотности – щелочности среды образования кристаллов. Поэтому отношение площадей полос $\frac{OH\,(3600)}{OH\,(Al)}$ может свидетельствовать об изменении кислотности – щелочности растворов при формировании кристаллов кварца различных объектов. Исходя из приведенных в табл. 35 и 36 данных, изученные месторож-

Таблица 36. **Отношение площадей основных инфракрасных полос поглощения кристаллов кварца**

Регион	$\frac{OH(Al-Li)}{OH(Al)}$		$\frac{OH(3600)}{OH(Al)}$		$\frac{OH_{дифф}}{OH_{общ}}$	
	K_1	Пределы изменения	K_2	Пределы изменения	K_3	Пределы изменения
	Кристаллы дымчатой окраски					
Урал	0,1	0,1	0,16	0,13–0,18	0,92	0,90–0,96
	0,1	0,1	0,21	0,17–0,27	0,89	0,86–0,95
	0,1	0,1	0,66	0,64–0,68	0,94	0,91–0,94
	0,1	0,1	0,46	0,45–0,47	0,95	0,98–0,94
	0,1	0,1	0,36	0,35–0,37	0,86	0,85–0,87
	0,1	0,1	0,23	0,22–0,24	0,96	0,95–0,97
	0,1	0,1	0,13	0,12–0,14	0,93	0,83–0,95
Памир	0,1	0,1	0,34	0,18–0,36	0,92	0,84–0,96
	0,1	0,1	0,22	0,16–0,32	0,89	0,80–0,90
	0,1	0,1	0,31	0,20–0,40	0,92	0,90–0,96
	0,1	0,1	0,20	0,16–0,24	0,96	0,96–0,98
	0,1	0,1	0,35	0,34–0,36	0,83	0,82–0,92
	0,1	0,1	0,20	0,19–0,21	0,91	0,90–0,92
	0,1	0,1	0,16	0,15–0,18	0,96	0,95–0,97
	0,1	0,1	0,13	0,12–0,14	0,93	0,90–0,96
	Кристаллы дымчато-цитриновой окраски					
Алдан	0,1	–	0,42	–	0,56	–
	0,1	–	0,20	–	0,90	–
	0,1	–	0,19	–	0,89	–
Памир	0,1	–	–	–	0,82	–
	0,1	–	0,12	–	0,86	–
	0,1	–	0,32	–	0,88	–
	0,1	–	0,14	–	0,84	–
	0,1	–	0,18	–	0,84	–
	0,1	–	0,25	–	0,86	–
	0,1	–	0,25	–	0,91	–
	0,1	–	0,18	–	0,96	–
	0,1	–	0,20	–	0,83	–
	0,1	–	0,10	–	0,82	–
	0,1	–	0,23	–	0,80	–
	0,1	–	0,16	–	0,72	–
	0,1	–	0,11	–	0,86	–
Урал	0,1	–	0,18	–	0,90	–
	0,1	–	0,36	–	0,90	–
	0,1		0,16		0,84	–

Продолжение табл. 36

Регион	$\frac{OH(Al-Li)}{OH(Al)}$		$\frac{OH(3600)}{OH(Al)}$		$\frac{OH_{дифф}}{OH_{общ}}$	
	K_1	Пределы изменения	K_2	Пределы изменения	K_3	Пределы изменения
	Кристаллы цитриновой окраски					
	0,37	0,83–0,16	0,23	0,10–0,57	0,83	0,43–0,98
	0,19	0,40–0,12	0,24	0,13–0,33	0,93	0,85–0,98
	0,50	0,38–0,55	0,12	0,10–0,20	0,75	0,65–0,84
	0,47	0,50–0,47	0,11	0,10–0,12	0,96	0,92–0,98
	0,83	0,90–0,76	0,21	0,16–0,23	0,89	0,88–0,90
	0,66	0,90–0,62	0,36	0,35–0,37	0,85	0,84–0,86
	0,33	0,47–0,27	0,20	0,19–0,34	0,66	0,63–0,70
	0,88	0,83–0,17	0,23	0,10–0,46	0,85	0,76–0,93
Алдан	0,38	0,90–0,22	0,39	0,33–0,47	0,90	0,87–0,96
	0,58	1,00–0,37	0,16	0,06–0,23	0,85	0,75–0,96
	0,52	0,83–0,32	0,19	0,18–0,20	0,94	0,79–1,0
	0,21	0,52–0,12	0,25	0,12–0,39	0,84	0,72–0,96
	1,00	1,25–0,52	0,10	0,06–0,18	1,0	0,98–1,0
	0,66	0,76–0,58	0,16	0,06–0,23	0,83	0,77–0,90
	0,71	1,00–0,55	0,28	0,20–0,29	0,83	0,71–0,89
	0,26	0,50–0,25	0,23	0,20–0,26	0,71	0,68–0,75
Памир	0,21	0,58–0,10	0,33	0,23–0,35	0,87	0,70–0,98
	0,62	0,71–0,52	0,12	0,08–0,20	0,89	0,87–0,91
	0,36	0,50–0,28	0,31	0,28–0,46	0,88	0,80–0,90
	0,25	0,58–0,14	0,10	0,07–0,22	0,86	0,77–0,95
	0,20	0,21–0,18	0,26	0,20–0,30	0,88	0,82–0,95
	0,22	0,25–0,21	0,36	0,10–0,40	0,76	0,70–0,78
	0,28	0,33–0,22	0,26	0,10–0,36	0,80	0,70–0,85
	0,20	1,11–0,11	0,14	0,10–0,25	0,99	0,96–1,0
	0,50	0,83–0,37	0,18	0,11–0,20	0,96	0,95–0,98
	0,47	0,32–0,54	0,16	0,10–0,23	0,85	0,71–0,94
	0,47	0,45–0,55	0,17	0,10–0,21	0,84	0,81–0,85
	0,90	1,00–0,71	0,26	0,19–0,30	0,89	0,80–0,92
	0,55	0,71–0,38	0,16	0,11–0,20	0,40	0,86–0,96
	0,59	0,66–0,50	0,43	0,30–0,48	0,86	0,82–0,90
	0,36	0,36–0,25	0,16	0,10–0,20	0,86	0,82–0,89

дения можно расположить по степени уменьшения щелочности хрусталеобразующей среды: Холодное, Золото-Шор, Хорджив, Пик Облачный, Малый Нихот, Бугарихта, Лапча, Гранитное, Пустынное, Рабину, Барнавадж, Хугас, Пирамида, Николай Шор, Гудживас, Шавуд, Шумное, Одуди.

Различия в величине кислотной — щелочной среды для отдельных месторождений наряду с другими генетическими особенностями определяли физико-химические характеристики образования кристаллов кварца, содержания в них элементов-примесей.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ОКРАСКИ НА ОСОБЕННОСТИ ИК-СПЕКТРОВ

Присутствие в кварце щелочных элементов-примесей, обнаруженных методом ИК-спектроскопии, подтвердилось данными химических анализов. Эти данные показывают, что содержания алюминия, лития, натрия в кварцах разного типа широко варьируют, однако выявляется тенденция уменьшения их от кварца четвертого типа к первому. Основной элемент, регулирующий распределение щелочей и соответственно влияющий на характер ИК-спектров, – алюминий. Наличие в кварце структурной примеси алюминия фиксируется по плотности дымчатой окраски, выявленной гамма-облучением от источника Co^{60}. Присутствие алюминия в кварце в исследуемом интервале длин волн проявляется косвенно через ОН-колебания, возмущенные присутствием лития или натрия. В общем случае наблюдается увеличение интенсивности основных полос поглощения в области 3385, 3487 $см^{-1}$ с ростом в кристаллах кварца количества алюминия. В кристаллах кварца первого типа содержание алюминия по данным химико-спектральных анализов колеблется от 0,6 до 2,6 $\cdot 10^{-3}$ %. Для этих же кристаллов наблюдаются слабые полосы в области 3320, 3385 и 3450 $см^{-1}$ при отсутствии полосы 3487 $см^{-1}$, а в кристаллах, имеющих минимальное содержание алюминия (0,6 $\cdot 10^{-3}$ %), отсутствует полоса поглощения в области 3450 $см^{-1}$. Особенно отчетливо проявляется зависимость значения параметров ΔS для полосы поглощения 3385 $см^{-1}$ от количества алюминия в кварце.

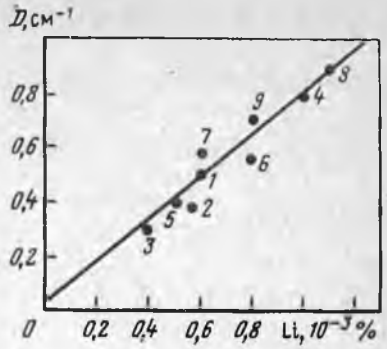
Особый интерес представляет изучение зависимости интенсивности ИК-спектров поглощения и содержания лития в кварце. Как показывают сравнительные данные, интенсивность ОН (Al–Li) полос в ИК-спектрах кварцев пропорциональна содержанию в них лития, обнаруженного химическим анализом. При этом чувствительность ИК-метода к содержанию лития – тысячные доли процентов. Зависимость между содержанием лития в кварце и коэффициентом поглощения в области 3487 $см^{-1}$ отображена на рис. 26.

Практически не окрашивающиеся в дымчатые или цитриновые цвета кристаллы кварца имеют концентрацию лития от 2 до 1 $\cdot 10^{-4}$ %, а кристаллы с радиационной дымчатой окраской содержат литий от $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ до $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ % (в эту группу попадают кристаллы первого типа). Кварц с примесью лития более $5 \cdot 10^{-4}$ % приобретает в результате гамма-облучения цитриновую или цитриново-дымчатую окраску. В кварце второго типа содержания лития достигают $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ %. В них фиксируются интенсивные полосы поглощения ОН (Al–Li) дефектов.

Для детального рассмотрения влияния состава вмещающих пород на содержание примеси лития и натрия в кристаллах кварца определено содержание этих элементов в основных типах вмещающих пород месторождений Памира и Урала. Наибольшие концентрации лития характерны для кристаллов из хрусталеносных гнезд, залегающих в кварцитах, гранитах и мраморах. При этом в слабо измененных породах содержание лития отмечено в пределах 2,2–0,8 $\cdot 10^{-3}$ % для кварцитов, 7,0 $\cdot 10^{-3}$ %

Рис. 26. Зависимость коэффициента поглощения *D* OH(Al – Li)- полосы (3487 см$^{-1}$) от концентрации лития в кристаллах кварца.

1, 2, 3, 4 и *8* – цитрины Памира и Урала; *5, 6, 7, 9* – дымчато-цитриновые кварцы Памира



для гранитов и 0,5 · 10^{-3} % для мраморов. Таким образом, влияние состава вмещающих пород на содержание лития в кварце четко не проявляется. Около хрусталеносных гнезд в интенсивно измененных породах содержание лития резко возрастает до 0,1 % независимо от исходного состава пород. Во вмещающих породах около кристаллов кварца первого типа отмечаются высокие концентрации лития (в сланцах содержание лития колеблется от 5,2 до 4,8·10^{-3} %, в гнейсах до 1,7·10^{-3} %, в амфиболитах 7,8 · 10^{-3} %). Поэтому можно предположить, что источником лития для кристаллов кварца и вмещающих пород являлись хрусталеобразующие растворы с переменным содержанием лития.

В кристаллах кварца, локализующихся в сланцах и амфиболитах, одним из элементов-компенсаторов наряду с литием служит натрий. Поэтому в кристаллах кварца с повышенным содержанием лития одновременно фиксируются наиболее высокие концентрации водородных ионов. Дымчатые кристаллы кварца первого типа формировались в щелочных системах со сравнительно небольшой концентрацией ионов водорода. Для формирования кристаллов кварца второго – четвертого типов характерна менее щелочная (возможно нейтральная), но не кислая среда.

На примере изученных образцов из месторождений Памира и Урала установлена отчетливая связь между характером окраски и типом ИК-спектра. Был статически обобщен материал по ИК-спектрам кристаллов кварца, имеющих различную окраску, и рассчитаны площади полос, а также отношения коэффициентов поглощения полос 3385 и 3487 см$^{-1}$.

Для кристаллов кварца с радиационной дымчатой окраской установлены наиболее простые спектры поглощения, состоящие из трех OH(Al) полос в области 3320, 3385 и 3440 см$^{-1}$. Наиболее характерная и постоянно фиксируемая OH (Al) полоса 3385 см$^{-1}$ имеет небольшую интенсивность, а OH (Al–Li) полоса 3487 см$^{-1}$, как правило, отсутствует во всех кристаллах этого типа.

Основные характеристические параметры для ИК-спектров кристаллов кварца данной группы (коэффициенты поглощения D_1, D_2, параметр ΔS, отношение $K = \frac{D_1}{D_1 + D_2}$) уменьшаются вместе с уменьшением степени интенсивности окраски (табл. 37). Однако резкого отличия в

Таблица 37. **Основные параметры ИК-спектров пропускания кристаллов кварца различной окраски Памира и Урала**

Характер окраски	Интенсивность цитриновой окраски	Полосы, $см^{-1}$								K
		3385		3487		3410	3440	3520	3320	
		D_1	ΔS	D_2	ΔS_1	D_3	D_4	D_5	D_6	D_1/D_2
Дымчатая (природная или наведенная гамма-облучением)	1. Интенсивная (8)	0,64	3,0	–	–	–	0,53	–	0,60	0,54
	2. Средняя (6)	0,39	3,0	–	–	–	0,39	–	0,41	0,55
	3. Слабая (7)	0,58	2,9	–	–	–	0,53	–	0,58	0,53
	4.Коричневая (7)	0,62	19,5	0,35	1,2	–	0,49	–	0,48	0,61
Дымчато-цитриновая (наведенная гамма-облучением)	5. Желто-коричневая зональная (21)	0,85	38,5	0,53	5,7	–	0,60	–	0,58	0,63
Цитриновая природная и наведенная гамма-облучением	6. Интенсивная (до зеленой) (6)	1,95	71,4	1,65	22,3	1423	1,63	1328	1,37	0,53
	7. Средняя (2)	1,19	46,7	0,72	12,8	–	0,85	–	0,78	0,63
	8. Слабая (4)	0,72	20,0	0,37	1,4	–	0,44	–	0,43	0,66
Аметистовая	9. Средняя (1)	0,93	5,0	–	–	–	–	–	0,93	0,50
Бесцветные кристаллы (зоны) до и после гамма-облучения	10. Бесцветные зоны среди дымчатой (5)	0,62	1,0	–	–	–	–	–	0,62	0,53
	11. Бесцветные зоны среди цитриновой (5)	0,48	4,0	–	–	–	–	–	0,40	0,59

Примечание. В скобках указано число определений ИК-спектров.

значениях параметров ΔS и коэффициента K не неблюдается. В целом кристаллы кварца с дымчатой окраской имеют сравнительно низкую концентрацию водорода. Вмещающими породами для дымчатых кристаллов кварца служат зеленые хлоритовые сланцы, амфиболиты. Вторая разновидность окраски (дымчатая и желто-дымчатая) является переходной между дымчатой и цитриновой. Эти кристаллы кварца содержат большое число полос в ИК-спектре и значительно больше водорода, что отражается в высокой интенсивности полосы в области 3385 $см^{-1}$. Помимо интенсивных OH (Al) полос, присутствует OH (Al– Li) полосы. Основным отличием характеризуемых кристаллов кварца является значительно большая интенсивность площади кривой – параметр ΔS – для спектров поглощения в области 3385 $см^{-1}$ в 7–10 раз выше, чем для кристаллов, имеющих дымчатую окраску. Вмещающими породами для дымчато-цитриновых кварцев являются мраморы, граниты и кварциты.

Желтые (цитриновые) кристаллы кварца широко развиты на территории Памира. Среди них наиболее четко выделяются цитрины с интенсивной желто-зеленой окраской. В этих образцах наблюдается шесть полос (3320, 3385, 3487, 3520, 3540, 3600 $см^{-1}$) поглощения максимальной интенсивности, а коэффициент K равен 0,53. Параметр ΔS достигает высоких значений во всех перечисленных разновидностях кварца, а максимальное составляет 71,4. Кристаллы кварца со средней и слабой интенсивностью желтой окраски несколько отличаются от названных выше. Они имеют меньшее значение коэффициента поглощения в области 3200–3600 $см^{-1}$, хотя в них и присутствует большое число различных OH-полос, в том числе связанных с примесью лития. В них увеличивается значение коэффициента K до 0,66–0,63. Между интенсивностью цитриновой окраски и значениями параметров ΔS и ΔS_1, наблюдается прямо пропорциональная зависимость. Различный характер ИК-спектров обусловлен вариациями содержания структурных примесей алюминия, лития и водорода. При значительно большем содержании таких структурных примесей, как литий, наблюдается цитриновая окраска высокой интенсивности. Известно, что образование цитриновой окраски обусловлено наличием дырочных алюминиевых центров, в которых компенсаторами являются одновременно литий и водород. В отличие от обычных центров дымчатой окраски в этом случае при гамма-облучении литий, связанный с протоном, не отходит от алюминиевого центра, что приводит к сдвигу полосы оптического поглощения в область 400 нм для цитринов по сравнению с 450 нм для дымчатых кварцев.

Для кристаллов кварца с фиолетовой (аметистовидной) окраской характерны ИК-спектры поглощения с одной полосой в области 3585 $см^{-1}$ довольно большой интенсивности, что свидетельствует о наличии в них OH (Al) -дефектов. Полос, связанных с присутствием лития и натрия, не наблюдается. При гамма-облучении кристаллов аметиста окраска в них не изменяется. В аметистах из ряда рудных месторождений после гамма-облучения наблюдалась дымчато-фиолетовая окраска,

что свидетельствует об образовании их при повышенной концентрации в растворах алюминия и щелочных элементов.

В неокрашенных зонах кристаллов кварца наблюдаются только слабые полосы поглощения в области 3320 и 3385 $см^{-1}$. Некоторые оптические радиационно-устойчивые разновидности кристаллов кварца формировались в условиях пониженных концентраций в растворе алюминия. Бесцветные зоны кристаллов кварца среди основной массы цитриновой окраски, видимо, формировались в нейтральных растворах.

Известно, что в процессе роста кристаллов кварца в связи с изменением условий образования (температуры, скорости роста, кислотности, щелочности растворов) наблюдается неравномерное распределение примесей по зонам роста. Результаты статистической обработки основных параметров ИК-спектров в разных типах кристаллов кварца по зонам роста (основание, центральная зона, головная часть), приведены в табл. 38. Для кристаллов первого типа с радиационной окраской концентрация ОН (Al) центров при общем их небольшом содержании постепенно изменяется от ранних зон роста к поздним довольно плавно. Значения коэффициента K по зонам роста очень близкие и колеблются от 0,56 до 0,58, а коэффициенты поглощения в области 3385, 3440 и 3320 $см^{-1}$ возрастают на несколько десятков. Такая же тенденция характерна для параметра ΔS. Числовые параметры ИК-спектров (ΔS, I) для основания кристаллов и головок примерно одинаковы. В кристаллах высокого качества наблюдается одинаковая и равномерная окраска по зонам роста кристаллов кварца и соответственно одинаковый тип ИК-спектров поглощения. В кристаллах кварца второй разновидности, локализующихся в кварцитах, наблюдается цитриновая и дымчато-цитриновая окраска. Среди изученных 15 пластин кварца в головной части шести из них наблюдаются однородная цитриновая, а в девяти цитриновидно-дымчатая окраска. В средних зонах кристаллов кварца и в основании наблюдается дымчато-цитриновая окраска. По данным ИК-спектров для этих кристаллов кварца от ранних зон роста к поздним коэффициенты поглощения D_1, D_2, D_4 и D_6 увеличиваются (среднее из 27) (см. табл. 38). Площадь полосы поглощения 3387 $см^{-1}$ (параметр ΔS) в основании и средних зонах кристаллов примерно одинаковая, значительное увеличение данного параметра наблюдается в головной части кристаллов. Параметр ΔS для ОН (Al–Li)-полосы поглощения в области 3487 $см^{-1}$ увеличивается от ранних зон кристаллов к поздним.

Для кристаллов кварца третьего и четвертого типов все основные параметры ИК-спектров увеличиваются от ранних зон к поздним. Отличительная особенность характеризуемых кварцев – присутствие полос поглощения в области 3410 и 3520 $см^{-1}$ в средней и головной частях монокристаллов. Для кварцев высокого качества всех типов типичны небольшие изменения основных параметров ИК-спектров в пределах одного и того же кристалла, что говорит о стабильных условиях их образования.

Приведенный фактический материал свидетельствует о том, что

Таблица 38. ИК-спектры поглощения из различных зон кристаллов кварца

Зоны кристалла	Типы спектров поглощения	Число образцов	Полосы, $см^{-1}$				
			3385			3487	3410
			D_1	ΔS	D_2	ΔS_1	D_3
Головная часть	1	3	0,54	4,2	–	–	–
То же	2	14	0,94	30,7	0,59	6,5	–
"	3–4	8	14,3	78,9	1,1	7,6	16,3
Средняя (центральная) часть	1	7	0,62	9,3	–	–	–
То же	2	10	0,74	19,0	0,60	4,5	–
"	3–4	9	0,89	30,0	0,81	18,3	1,16
Основание	1	2	0,54	2,3	–	–	–
"	2	3	0,69	20,0	0,28	0,6	–
"	3–4	2	0,77	25,5	0,41	1,8	–

Продолжение табл. 38

Зоны кристалла	Типы спектров поглощения	Число образцов	Полосы, $см^{-1}$			K_O
			3440	3520	3320	
			D_4	D_5	D_6	D_1/D_2
Головная часть	1	3	0,55	–	0,47	0,56
То же	2	14	0,80	–	0,66	0,61
"	3–4	8	1,07	1,51	0,94	0,60
Средняя (центральная) часть	1	7	0,51	–	0,56	0,58
То же	2	10	0,53	–	0,52	0,59
"	3–4	9	0,78	1,04	0,70	0,58
Основание	1	2	0,44	–	0,53	0,58
"	2	3	0,39	–	0,51	0,63
"	3–4	2	0,48	–	0,47	0,64

основным фактором, определяющим характер ИК-спектров поглощения кристаллов кварца, является состав вмещающих пород. Дымчатая окраска кристаллов и соответственно первый тип ИК-спектров поглощения характерны для кварца из гнезд, локализующихся в различных сланцах; цитриновая и дымчато-цитриновая – для кварца из жил, локализующихся в кварцитах, мраморах и гранитах.

Наряду с химической обстановкой, обусловленной составом вмещающих пород, основной физико-химической предпосылкой для миграции элементов являются также эволюция температурных условий минералообразования и тектоническая обстановка. Один из определяющих факторов – температурные условия минералообразования, в свою очередь, обусловливающие направление изменений кислотности – щелочности

растворов. Общая тенденция в изменении кислотности – щелочности углекислых и хлоридных растворов (их основной геохимический фон) заключается в смещении функции кислотного потенциала (pH) – от более щелочных (при 350–400° С) до менее щелочных (при 200–300° С) и после прохождения минимума до нейтральных [30]. Остывание эндогенных постмагматических флюидов приводит к закономерной смене кислотно-основных свойств, совпадающей с последовательностью, полученной при обобщении данных ИК-спектров поглощения кристаллов кварца. Наблюдается уменьшение плотности окраски от нижних горизонтов жил к верхним при параллельном увеличении концентрации водородных дефектов при локализации хрусталеносных жил в сланцах или смеиой дымчатой окраски на дымчато-цитриновую и затем цитриновую, когда вмещающими породами являются кварциты.

В условиях, близких к нейтральным (верхнерудные зоны), формируются практически не окрашивающиеся (при облучении) кристаллы кварца, что также свидетельствует об уменьшении относительной щелочности растворов в вертикальном направлении в результате уменьшения температуры минералообразования.

На фоне единой волны кислотно-щелочной эволюции, связанной с постепенным охлаждением растворов, локальные изменения давления при тектонических подвижках приводят к флуктуации режима кислотности, повторному увеличению щелочности, временному голоданию растворов. Падение давления ведет к возрастанию щелочных свойств растворов за счет изменения плотности флюида и потери им углекислоты, причем эти изменения в реальных природных условиях, которые носят как дискретный, так и непрерывный характер, могут возникать неоднократно на фоне постепенной температурной эволюции [22, 30]. Это проявляется в зональности и секториальности окраски кварца зон регенерации, растворения, а также в изменении параметров ИК-спектров поглощения по объему кристаллов. Последние из гнезд, формирующиеся в относительно спокойных тектонических условиях, имеют однородное строение и лучшее качество. Изучение ИК-спектров кристаллов кварца, в отличие от рудных полезных ископаемых, позволяет с большой наглядностью и объективностью судить о температурной эволюции и изменении давления в конкретных условиях субстрата. Совместный анализ этих данных лишний раз подтверждает существование противоречия между эволюционными и пульсационными теориями рудообразования.

Анализ приведенных данных позволяет высказать ряд определенных выводов об условиях образования высококачественных кристаллов кварца. Последние образуются в конечные стадии гидротермальной деятельности в довольно узких пределах малых пересыщений. Наиболее благоприятные условия для образования неокрашивающихся при радиационном воздействии кристаллов создаются в верхних горизонтах жильных тел, в менее щелочных условиях. В верхних горизонтах значительно больше кислотных компонентов (водород, литий), меньше пересыщение растворов кремнеземом и меньше скорости роста. Особенно велика роль лития. Эти данные свидетельствуют о том, что присутствующие ионы

лития в определенных условиях препятствуют вхождению воды в кристаллы.

Известен способ уменьшения концентраций ОН-дефектов примеси алюминия, путем добавления в раствор солей лития, снижающих концентрацию алюминия [11].

Высокие концентрации водорода в верхних горизонтах жильных жил обусловливает формирование в этих зонах неокрашивающегося при облучении кварца. Кроме того, в кварцевых жилах верхних горизонтов возрастает вероятность равномерного распределения примесей в кварце за счет более низкого содержания алюминия в хрусталеобразующих растворах. Ранее уже отмечалось, что в щелочных растворах наблюдается большая растворимость SiO_2, при этом происходит эволюция координационно-ненасыщенных комплексов, устойчивость которых больше в растворах Na_2CO_3. Поэтому в содовых растворах в верхнерудных зонах, отличающихся повышенными концентрациями за счет присутствия CO_2, имеют место сравнительно небольшие температурные перепады (градиенты при образовании кристаллов кварца).

Таким образом, метод ИК-спектроскопии (с использованием ионизирующего облучения) можно непосредственно применять для выявления кристаллов кварца высокого качества, оценки продуктивности зон минерализации, определения уровня эрозионного среза и возможного вертикального размаха минерализации. При этом следует иметь в виду, что при поисках месторождений таких полезных ископаемых, как золото и горный хрусталь редкоземельной минерализации, связанных с кварцевыми жилами, изучение геохимических ореолов затруднено ввиду их небольших размеров и слабой контрастности. Наряду с этим применение ИК-спектроскопии позволяет более объективно судить о геохимических условиях эндогенного минералообразования.

Глава 6
ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КВАРЦА КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В современной минералогии интенсивно развивается учение о типоморфизме минералов. Данные по изучению типоморфных особенностей кварца можно использовать при решении некоторых теоретических вопросов минералогии, а также прикладных целей, прежде всего в поисковой минералогии.

Типоморфные особенности кварца — это в первую очередь (по значению и объективности) структурные дефекты, электронно-дырочные центры и связанные с ними спектры электронного парамагнитного резонанса, термолюминесценции, оптические свойства, отражающие изменение температуры, кислотности—щелочности, состава среды минералообразования и посткристаллизационных преобразований.

Еще совсем недавно кварц ввиду стабильности его кристаллической

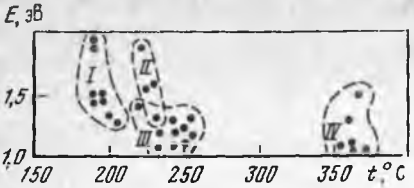


Рис. 27. Зависимость расчетных значений энергии термической активации *E* от температуры нагрева в кристаллах кварца (естественное состояние).
Типы кварца (вмещающие породы): *I* (кварциты); *II* (мраморы); *III* (сланцы); *IV* (пегматиты)

структуры и небольшого содержания примесей считался „немым" минералом с точки зрения его типоморфных свойств.

В связи с применением в минералогии современных физических методов в кварце удалось установить ряд примесей. При изучении типоморфизма структуры и состава кварца особого внимания заслуживают элементы-примеси, а также вариации реальной структуры, связанные с дефектами и электронно-дырочными центрами. Оказалось, что кристаллы кварца, формирующиеся в неравновесных условиях, содержат дефекты, природа и концентрация которых характеризуются определенными отклонениями системы от равновесия. Вхождение примесей (с точки зрения типоморфизма наиболее информативны Al-центры, водородные дефекты, Ti-, Ga-, Ge-, Fe-, *E*-центры в кварце) отражается на окраске кристаллов, термолюминесценции, оптических свойствах.

Валентные состояния примесей, как уже было подчеркнуто, распределение их по различным положениям, отличающимся кристаллографически, а также по способам компенсации зарядов также отражают условия образования кварца.

Прежде всего в природном кварце фиксируются точечные дефекты, которые нарушают симметрию кристаллической решетки. Кроме того, в них фиксируются электронно-дырочные центры в связи с тем, что за время, прошедшее с момента их формирования в природных условиях, они подвергаются ионизирующему облучению. Сравнение экспериментальных данных по синтезу кварца, учет влияния температуры, кислотности—щелочности среды на дефекты позволяют осуществлять расшифровку процессов природного минералообразования.

Типоморфизм кварца может быть использован для разработки и внедрения специальных минералогических методов поисков, основанных на том, что кристаллы различного генетического типа отличаются по условиям формирования. Кварц, развитый вокруг рудных зон, ввиду термических (рис. 27), радиационных и гидротермальных воздействий, отличается от кварца, обнаруживаемого за пределами месторождений.

Применение физических методов исследования кварца позволяет проводить однозначную трактовку тех или иных типоморфных признаков различных физико-химических условий кристаллизации. Высокая чувствительность и информативность таких методов как ЭПР и ИК-спектроскопия значительно увеличивают эффективность поисково-разведочных работ.

При проведении поисковых и оценочных работ с использованием типоморфных особенностей кварца можно решать следующие задачи:

– определение генетического и формационного типа месторождений или рудопроявлений, оценка потенциальной рудоносности гранитов и пегматитов по кварцу из свалов, валунов, обломков;

– установление конкретных зон и участков, перспективных для постановки поисковых работ; выделение рудных метасоматитов, разбраковка кварцевых жил;

– выявление надрудных и подрудных зон.

ЗОНАЛЬНО-СЕКТОРИАЛЬНАЯ ОКРАСКА КВАРЦА И СИНХРОНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Одна из характерных особенностей кристаллов кварца – зональность, которая наиболее четко проявляется в дымчато-цитриновых разновидностях. Ширина зон варьирует от микроскопических размеров до миллиметра и более. В кристаллах из хрусталеносных жил, размещенных в сланцах, амфиболитах, эффузивных породах, обычно устанавливается секториальная, пятнистая, струйчатая или равномерная дымчатая окраска. В кристаллах из жил, локализующихся в кварцитах, гранитах, мраморах, обычно зонально-секториальная, реже равномерная дымчато-цитриновая и цитриновая окраска. В большинстве объектов Памира ранние зоны кристаллов имеют цитриновый цвет, в средней части преобладает дымчато-цитриновая или цитриновая окраска. Заключительные стадии роста кварца сопровождались образованием цитриновой окраски. Различия в облике окраски и ее ритмичная зональность отражают смену состава хрусталеобразующих растворов во времени. При постепенной смене дымчатой и цитриновой окраски без резких скачков (явлений гетерометрии) кристаллы характеризуются высоким качеством. Наличие зональной окраски в большинстве кристаллов Памира, Урала, Алдана свидетельствует о неустойчивых условиях их роста. Изучая строение и свойства кварца после облучения, удается восстановить сложную динамику изменений условий минералообразования за определенный период времени. В пределах Алдана, Западного Памира преобладают цитриновые и дымчато-цитриновые кварцы. Однородно-дымчатые характерны для месторождений Восточного Памира и Урала. Кристаллы кварца в гнездах, залегающих в различных типах вмещающих пород, существенно различаются по характеру окраски. В кристаллах из хрусталеносных жил, размещенных в сланцах, амфиболитах, эффузивных породах, наблюдается дымчатая окраска. В горном хрустале из жил, локализующихся в кварцитах, гранитах, мраморах, обычно устанавливается дымчато-цитриновая и цитриновая окраска.

В объектах, где были интенсивно проявлены процессы околognездовой серицитизации (Памир, Урал), в большинстве кристаллов более ранние зоны кристаллов бесцветны или окрашены в цитриновый цвет. Для средней части кристаллов характерны зоны с дымчатой окраской, чередующиеся с цитриновыми или бесцветными зонами. Вершины кристаллов обычно дымчатые. Заключительные стадии роста кристаллов сопровождались образованием цитриновой окраски. В кристаллах кварца из гидротермаль-

ных хрусталеносных жил, сопровождаемых карбонатизированными породами, такая последовательность смены окраски нередко нарушается. При развитии процессов хлоритизации обычно наблюдается однородная или пятнистая дымчатая окраска. Зоны роста фиолетового (аметистового) цвета независимо от процессов гидротермального изменения вмещающих пород являются наиболее поздними и, как правило, наблюдаются в головках кристаллов.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что зональность – характерное свойство кристаллов кварца. В кристаллах дымчатой окраски наблюдаются три основных варианта ее распределения: а) дымчатые зоны от основания к головке сменяются бесцветными, б) дымчатые зоны в центре кристаллов сменяются дымчатыми с меньшей плотностью окраски по периферии, в) частое чередование дымчатых зон. Обычно бо́льшая плотность дымчатой окраски приурочена к пирамидам нарастания граней ромбоэдра и обусловливает визуализацию секториальности. Большая плотность окраски характерна также для начала каждой новой зоны.

На рис. 28 приведен пример зонального дымчато-цитринового кварца, при облучении которого наиболее интенсивно окрашивается внутренняя зона кристаллов, менее интенсивно – средняя, а во внешней наблюдается чередование тонких окрашенных и неокрашенных зон. Самая внешняя зона обычно бесцветна. Границы между зонами четкие, резкие. Отмечаются индивиды кварца, в которых плотность окраски увеличивается.

На рис. 29 приведен пример секториального бесцветно-дымчатого и бесцветно-цитринового кристалла кварца. Пирамиды нарастания разных граней имеют неодинаковую плотность окраски. Как правило, более интенсивно окрашен основной положительный, реже отрицательный ромбоэдр. Более слабо окрашены пирамида $\{10\bar{1}1\}$, а пирамиды нарастания грани трапецоэдра бывают бесцветными. В одинаковых секторах роста наиболее интенсивно окрашенными в дымчатый цвет являются самые ранние зоны. Более поздние зоны обычно бесцветны. На рис. 30 приведен пример кристаллов кварца с равномерной дымчатой цитриновой окраской.

Таким образом, в кристаллах встречаются следующие разновидности зональной окраски: 1) равномерная, характерная для оптического кварца, свидетельствующая о стабильности условий роста; 2) с постепенно увеличивающейся плотностью к концу роста кристаллов (подобное распределение дымчатой окраски указывает на возрастание щелочности хрусталеобразующих растворов); 3) с плавно уменьшающейся плотностью к головной части кристаллов, для кварца дымчатой окраски – это обусловливается понижением температуры при стабильном составе растворов; 4) ритмически чередующаяся грубо- и тонкополосчатая, свидетельствующая об изменении кислотности–щелочности растворов и поступлении примесей во времени, струйчатая, пятнистая, которая характерна для свилеватых и сдвойникованных кристаллов.

Зональность является определяющим фактором в оценке качества кристаллов. Стабилизация процесса выращивания, подбор растворов,

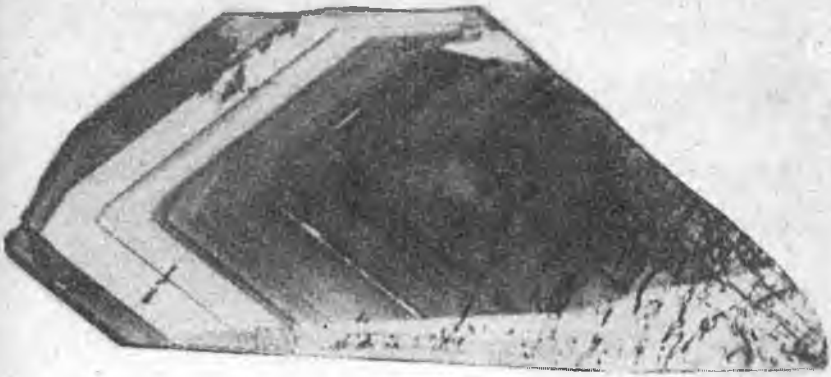


Рис. 28. Распределение дымчато-цитриновой окраски в кристаллах кварца. Внутренние слои окрашены интенсивнее наружных

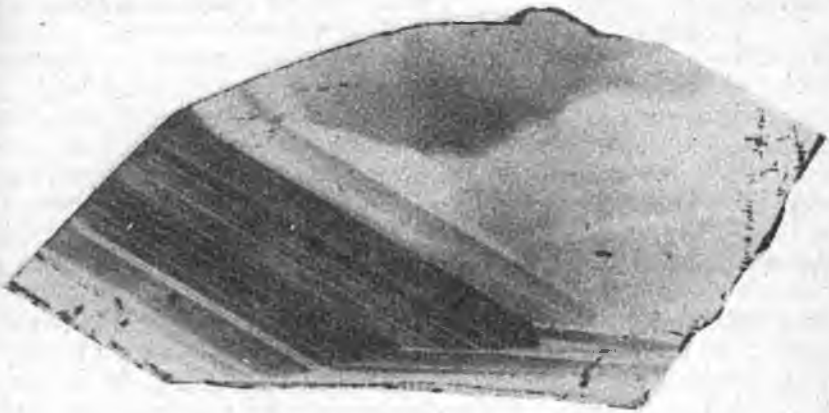


Рис. 29. Зональная окраска облученных кристаллов кварца

использование бездефектных затравок уменьшает вероятность образования дислокаций и способствует образованию высококачественных кристаллов.

Длительность процессов природного минералообразования колеблется в широких пределах. В кварце закодирована информация об условиях роста, проявляющаяся в секториальности и зональности. Указанные свойства кристаллов кварца отражают изменения условий их формирования во времени и пространстве. Это особенно важно в связи с тем, что использование минералов для определения возраста физическими методами невозможно, а решение вопроса о метрической одновременности минералообразования затруднено. При соприкосновении минеральных индивидов данные об относительном возрасте основываются на изучении границ их срастания. Между тем, в природных объектах минеральные

Рис. 30. Секториальная дымчатая окраска кристаллов кварца

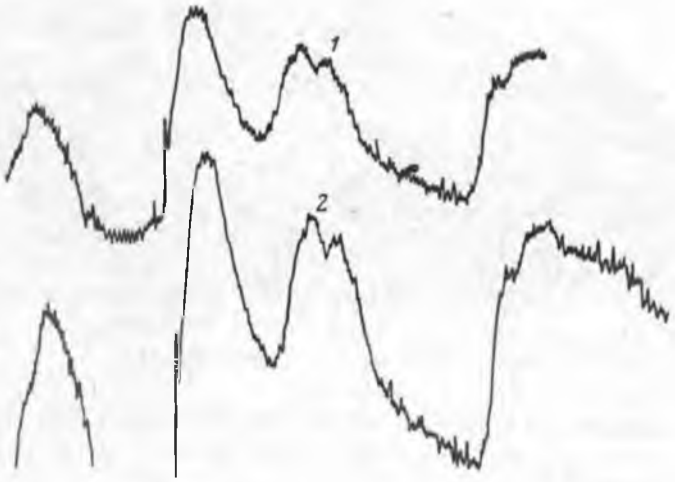


Рис. 31. Фотограмма плотности дымчато-цитриновых (*1*) и цитриновых (*2*) кристаллов кварца из одного гнезда

фазы обычно пространственно разобщены – несоприкасающиеся индивиды одного кристалла, минералы в разных гнездах одной жильной зоны.

Синхронизацию можно изучать в пределах одного месторождения (минералы разных жил в пределах одного объекта), а для разных месторождений изучать синхронизацию минералов неправомочно, ибо они представляют собой различные системы. Метод гамма-облучения, позволяющий фиксировать облик радиационной окраски, помогает устанавливать одновременность пространственно-разделенных образований и, тем самым, судить об относительной синхронности роста минералов с позиций физической одновременности. Однотипную зональность и правильное чередование дымчатых цитриновых зон можно интерпретировать как

Рис. 32. Фотограмма плотности дымчато-цитриновых (*1*) и цитриновых (*2*) кристаллов кварца в пределах одного региона

признак одновременной их кристаллизации. Так, в одной друзе кварца в кристаллах различной величины наблюдаются одинаковые характер окраски, величина их интенсивности, положения и порядка чередования относительно маркирующих горизонтов окраски. Фиксация зональности помогает устанавливать синхронизацию процессов и для раздельно образованных минеральных фаз. Сопоставление особенностей роста разных кристаллов в одной жиле обычно проводят по зональности пирамид нарастания граней одинаковых форм. Для некоторых объектов отмечается совпадение лишь общей тенденции синхронности образования при определенных отличиях в ходе процесса. В работе [12] показана возможность изучения синхронности роста частей одного кристалла, кристаллизацию разных минералов в одном гнезде и в разобщенных в пространстве гнездах. Зональность здесь использовалась как признак, в виде которого „закодирована" на минералах информация о синхронизации процессов кристаллизации. В генетическом отношении наиболее важны вопросы времени возникновения элементов неоднородности и синхронности их образования в разных зонах месторождений.

Наиболее наглядно синхронизация роста разных частей одного кристалла устанавливается по зональности пирамид нарастания при помощи определения плотности окраски с помощью фотометра и анализа графиков распределения окраски. На фотограммах разных пирамид нарастания минерала отчетливо прослеживается обратный или одинаковый ход изменения интенсивности окраски. На рис. 31, 32 показаны синхронные участки: слабого изменения интенсивности окраски в средней части кристалла; колебаний средней интенсивности на периферии минерала; резких колебаний в основании кристалла.

Синхронизацию минералов можно определить как понятие одновозрастности на разных уровнях — от слоев и зон роста минералов до минеральных ассоциаций разных зон.

Кварц, образовавшийся в одном месторождении, но различными путями (отложение в открытых трещинах, метасоматические образования), принадлежит к одной генерации. В пределах одного месторождений окраска в пирамидах нарастаний разных граней кристаллов кварца отличается по интенсивности и цвету. Показательно, что в кристаллах кварца из разных гнезд одной и той же жильной зоны наблюдается однотипный облик радиационной окраски, это свидетельствует о синхронизации процессов минералообразования. Наоборот, фотограммы плотности окраски в кристаллах из разных объектов существенно различаются.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКОГО И ФОРМАЦИОННОГО ТИПА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО ТИПОМОРФИЗМУ КВАРЦА

Эта задача решается на основе минералогических исследований кварца, основанных на типоморфизме окраски, водородных дефектов и вариаций в содержании Al-центров, морфологии кристаллов и двойников. Плотность дымчатой окраски кварца при его облучении уменьшается в ряду его генетических разновидностей: магматический→грейзеновый→пегматитовый→гидротермальный. Такая особенность обусловливается прямой зависимостью содержания структурной примеси алюминия от температуры образования минерала. В гранитах, эффузивных образованиях колебания в содержании Al-центров отражают главным образом изменение температуры формирования, кислотность–щелочность среды и концентрацию летучих компонентов. Потенциально рудоносные разновидности гранитоидов, характеризующиеся повышенным содержанием летучих компонентов, содержат индивиды кварца, обогащенные водородными дефектами. В то же время в процессе метасоматического преобразования гранитов и развития в них зон перекристаллизации (грануляции) кварца концентрация $[AlO_4]^{3-}$-дефектов уменьшается [21].

Разупорядоченное распределение структурной примеси алюминия, интенсивности спектров ЭПР, Ti-центров окраски отражает температуру кристаллизации (прямая зависимость) и устанавливается в генетических разновидностях кварца, образованного при температуре более 400 °С. Обычно такие индивиды окрашены в розовый цвет и наблюдаются в кварце из пегматитов. В последних отмечаются морионы. Кроме того титановые центры характерны для синих кварцев (чарнокиты) из интенсивно метаморфизованных пород.

Наличие в кристаллах "сотовых зон" указывает на то, что они сформировались при температуре более 573 °С. Чередование таких зон с дымчатыми – признак дискретного изменения условий минералообразования в высокотемпературной области.

В качестве индикатора генетической и формационной принадлежности кварца может быть использована температура инверсии; последняя зависит от содержания примесей в кварце.

Кварц из эффузивных пород (риолитов), гранитов, гидротермальных жил и гнезд образует обособленные поля, что указывает на типоморфное значение $\alpha \longleftrightarrow \beta$-перехода.

Важным критерием для расчленения гранитов является разница в температурах $\alpha \longleftrightarrow \beta$-превращения кварца при нагревании и охлаждении (ΔT), вариации которой связываются с наличием структуры примесей, а также твердых и жидких включений в кварце.

При температуре около 573 °С (давление 0,1 МПа) наблюдается переход кварца в высокотемпературную модификацию, характеризующуюся гексагональной сингонией и гексагонально-трапецоэдрическим классом симметрии.

Температура $\alpha \longleftrightarrow \beta$-перехода – достаточно важный геологический параметр. Между тем с понижением температуры и, в частности, в гипергенных (поверхностных) условиях β-кварц преобразуется в α-кварц и поэтому определение его первичного происхождения затруднено: в ряде гидротермальных месторождений наблюдаются наложенные процессы, изменяющие его первоначальный облик.

Для суждения о первичной природе кварца используют также косвенные данные. К последним относят: границы дофинейских двойников (в низкотемпературном кварце отчетливы и относительно правильны); наличие "сетчатого кварца", обусловленного растрескиванием вследствие $\alpha \longleftrightarrow \beta$-перехода; структурные соотношения кварца с другими минеральными фазами; локализация призматических кристаллов кварца в кальците, биотите. Для выделения генетических разновидностей кварца можно использовать табулированные величины по плотности насыщения дымчатой окраски, возникающей в кварце при его облучении. Плотность дымчатой окраски в кварце при облучении пород дозой $0{,}7 \cdot 10^2$ Кл/кг возрастает в следующей последовательности (усл. ед.): дациты 80, риолиты 73, граниты 50, грейзены 40, пегматиты 30, гидротермальные образования 20–10.

В качестве индикатора формационной и генетической принадлежности кварца в первую очередь может быть использована структурная примесь алюминия. В работе [2] приведены данные о связи температуры образования от количества алюминия, основанные на экспериментальных результатах роста кристаллов кварца при синтезе (от 20 до 400 °С). Взаимосвязь между температурой образования и содержанием алюминия в кварце выражается уравнением [21]: $T° = 3{,}6\ (\pm 0{,}7)\ C_{Al} + 33\ (\pm 3)$. На эмпирической кривой содержание алюминия на 1 °С изменяется на $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ %.

Для определения генетических разновидностей кварца изучаются особенности аномального плеохроизма дымчатой окраски.

Поскольку аномальный плеохроизм не наблюдается в кристаллах кварца, выращенных при температуре выше 400 °С, рекомендуется использовать этот факт для определения генетических разновидностей природного кварца. Оценка аномального плеохроизма осуществляется измерением интенсивности групп линий в спектрах ЭПР и расчетом отношений максимальной (I_{max}) и минимальной (I_{min}) интенсивностей Al-центров. По мере интерпретации результатов при изучении природных кварцев необходимо учитывать тот факт, что аномальный плеохроизм зависит также от скорости роста кристаллов и снимается при отжиге

образцов при температуре выше 570 °С. Отметим, что интенсивность линий ЭПР пропорциональна концентрации парамагнитных дефектов, связанных со структурной примесью алюминия, и температуре. Поэтому при определении относительных температур образования кварца за меру аномальности принимается отношение интенсивностей самой высокой и самой слабой групп линий ЭПР I_{max}/I_{min}. При сопоставлении интенсивностей групп линий в спектре ЭПР можно оценить концентрацию дырочных центров, приуроченных к дефектам, обусловленным примесью алюминия. Аномальный плеохроизм отчетливо проявляется при визуальном просмотре облученных пластин и нередко наблюдается в низкотемпературных наружных зонах и отсутствует во внутренних. Как отмечалось выше, в генетических разновидностях кварца изменяется отношение концентраций OH (Al – Li)- и OH (Al)- дефектов, что оценивается отношением площадей названных полос. При увеличении температуры минералообразования отношения площадей полос OH (Al – Li) к OH (Al) уменьшается. В работе [21] предложен способ определения первичной модификации кварца, основанный на различии в них дефектов структур путем определения интенсивности по оси ИК-поглощения в области 2900–3900 $см^{-1}$. Увеличение количества воды наблюдается в низкотемпературных индивидах: ИК-спектры магматического кварца отличаются широкой диффузной полосой слабой интенсивности в области 3100–3800 $см^{-1}$, из пегматитов – большей интенсивностью и разнообразием полос (большая водонасыщенность кварца). ИК-спектры поглощения средне- и низкотемпературных- кварцев характеризуются большей интенсивностью и более широкой полосой поглощения в области 3000–3600 $см^{-1}$ с максимумом в области 3450, 3500 $см^{-1}$.

Кроме названных способов различия генетических разновидностей кварца, используются другие примеси, в том числе фтор, титан, а также присутствие E и Fe-центров. Фтор обнаруживается только в пегматитах, в условиях с высокой концентрацией этого элемента (наличие полос поглощения в области 3600–3650 $см^{1}$). Такие пегматиты перспективны на берилл и топаз.

В природных условиях отмечается определенная эволюция габитусов кристаллов и характера его двойникования от низкотемпературных к высокотемпературным. Этот факт отражает изменение соотношения скоростей роста различных граней по мере уменьшения температуры кристаллизации, растворимости кварца и степени пересыщения раствора кремнеземом.

Влияние температуры кристаллизации на облик кварца особенно отчетливо проявляется в высокотемпературной области. В этих условиях формируются индивиды β-кварца в виде изометричных индивидов и бипирамидального габитуса. При переходе к низкотемпературным (и даже холодноводным) условиям образуются также изометричные кристаллы, но обычно призморомбического и ромбического габитуса и скипетровидных форм. По данным В.И. Павлишина, в гидротермальных образованиях Донбасса среди кристаллов "нерудоносного" кварца широко развиты индивиды тригонального облика. Для рудоносных жил такой

кварц не типичен. Степень внешней "тригонизации" кристаллов отражает характер пересыщения, обусловленного уменьшением температуры в результате тектонических нарушений (приоткрывание трещин). Преимущественному росту кварца по оси L_3 способствует повышение степени пересыщения.

В пределах Памирской провинции высокотемпературные кристаллы кварца (400 °С) характеризуются короткопризматическим обликом с развитием граней призмы и ромбоэдров. Другие формы граней редки. Типичны дофинейские двойники. Среднетемпературные кварцы (320 °С) отличаются обелисковидными формами с развитием граней острейших ромбоэдров и довольно частыми гранями тригональных трапецоэдров, тригональной дипирамиды. Низкотемпературные кристаллы (200 °С) отличаются короткостолбчатым и удлиненным габитусом.

Из других свойств кварца выступает типоморфизм двойников этого минерала. Наибольший интерес при изучении кварца имеют дофинейские двойники – двойники прорастания. В природных условиях они возникают при росте низкотемпературного кварца, превращении магматического высокотемпературного кварца в низкотемпературный, а также в результате воздействия тектонических процессов. Дофинейские двойники относительно легко изменяют свои границы при воздействии механических напряжений.

По сравнению с дофинейскими бразильские двойники имеют более правильные очертания, обычно они представлены тонкими пластинками или небольшими телами правильной геометрической формы. Бразильские двойники срастаются по плоскости $\{ 11\bar{2}0 \}$ и характеризуются разным типом энантиоморфизма. Оси кристаллов параллельны, однако полярность электрических зарядов осей обратная.

Бразильские двойники обычно первичны и типичны для низкотемпературного кварца. Двойники роста считают первичными, если они возникли при $\alpha \longleftrightarrow \beta$-превращениях кварца, или вторичными, если они образовались в результате проявлений тектонических напряжений.

Исследование двойников позволяет различать обломочный низко- и высокотемпературный кварц в осадочных формациях. У кристаллов, образованных при температуре выше 573 °С, мелкие двойниковые поля имеют неправильные очертания.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что по типоморфным признакам (окраска, содержание алюминия, фтора, радиационных центров) можно выделять кварц различных генетических типов, что в свою очередь облегчает поиски месторождений полезных ископаемых. Рудоносные минеральные комплексы с генетически однотипными полезными ископаемыми характеризуются присутствием кварца с близкими типоморфными особенностями.

Изучение типоморфных особенностей кварца позволяет выявлять минералогические критерии поисков и оценки разнообразных рудных и нерудных полезных ископаемых (золото, вольфрам, олово, горный хрусталь, кварц для спецплавки и плавки, цветные камни), генетически связанных с гранитоидами. При оценке рудоносности последних можно

использовать предложенный В.И. Павлишиным [21] показатель $pH = \frac{Al\ IV\ (Mg - Fe_{слюда})}{Al\text{-центры (кварц)}}$: чем выше его значение, тем интенсивнее проявлена кислотная стадия преобразования гранитов и тем более вероятной оказывается рудогенерирующая способность интрузивов. Этот показатель позволяет устанавливать фазы и стадии формирования гранитов.

Геологические данные свидетельствуют о том, что образование некоторых оловорудных месторождений происходило непосредственно после кристаллизации гранитов. На таких объектах отмечен кварц, претерпевший инверсию. Травлением жильного кварца (в HF) установлено, что индивиды ранних стадий минерализации сдвойникованы по дофинейскому закону, расположение которых указывало об инверсии кварца. Кварц поздних стадий образования сдвойникован по бразильскому закону. Неоднородность агрегатов жильного кварца проявляется при воздействии на него гамма-излучения. Различие в концентрации структурных примесей кварца и степени катаклаза и пористости отразилось на его физических свойствах (величина пьезомодулей). Наиболее высокие значения пьезоэлектрических модулей типичны для кварца первой стадии из месторождений касситерит-полешпат-кварцевой формации (5,5–37,5 % от эталонного пьезоэлектрического модуля d_{11} кварца x-среза) и для кварца первой стадии минерализации объектов касситерит-кварцевой формации (от 5 до 53,6 °С). Пьезоэлектрические модули безрудного гребенчатого кварца из этих же месторождений значительно меньше (1,5–2 %), так же, как и у кварца из месторождений касситерит-сульфидной формации (1,0–0,8 %). По названным физическим свойствам и особенностям состава кварца удается из большого числа рудопроявлений выделить наиболее перспективные для постановки разведочных работ, в частности, рудоносные тела из сотен пегматитов, образующих крупное пегматитовое поле. Критериями оценки продуктивности камерных пегматитов по типоморфным признакам кварца являются [21] : призматический габитус кристаллов, наличие низкотемпературного кварца, низкое содержание ОН групп в дымчатых зонах кварца, соотношения интенсивности ИК полос поглощения ОН (Al) / ОН (Al – Li) < 1, интенсивная термолюминесценция при 260–280 °С, слабая при 330 °С.

Типоморфизм кварца используется в практике поисковых работ. Это основано на том, что кварц вокруг рудных месторождений отличается от кварца, развитого на удалении от рудных тел. В первом случае на кварц воздействует поле радиоактивного облучения (уран), наложенные гидротермальные растворы вдоль ослабленных контактовых жильных зон. Результаты этого воздействия определяются методами ЭПР, ИКС и при изучении газожидких включений в кварце.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ – ЩЕЛОЧНОСТИ РАСТВОРОВ ПО ОСОБЕННОСТЯМ ДЕФЕКТОВ КВАРЦА

Одна из важных причин закономерного поведения элементов в пространстве – изменение режима кислотности – щелочности эндогенных растворов, который тесно связан с температурными условиями минералообразования. Экспериментальные исследования показали, что поведение многих элементов в сложных по составу растворах чувствительны к изменению их кислотности – щелочности. Наиболее удобным для изучения характера изменения кислотности растворов является кварц. Работы по синтезу кварца, широко распространенного минерала месторождений различных генетических типов, позволили уточнить многие вопросы взаимосвязи их конституции и свойств с условиями формирования, что предопределяет возможность использования особенностей конституции и свойств кварца для расшифровки условий минералообразования. Кристаллы кварца содержат различные дефекты, природа и концентрация которых определяются конкретными условиями отклонения системы от равновесия. Применение современных физических методов позволяет точно диагностировать эти дефекты как в качественном (ионизирующее облучение и визуальный просмотр кварца), так и в количественном отношениях (изучение спектров ИК-поглощения и ЭПР). В свою очередь это дает возможность изучать геохимические особенности формирования кварца в природных условиях.

Об изменении кислотности – щелочности растворов в процессе роста кристаллов можно судить по концентрации в них водородных дефектов, имеющих кислотное происхождение. По данным ИК-спектроскопии, в цитринах и радиационноустойчивых кристаллах кварца устанавливаются максимальные концентрации водорода, что может свидетельствовать о том, что они образовались в менее щелочных системах, чем кристаллы дымчатой окраски. Образование радиационноустойчивых кристаллов происходило, видимо, в нейтральных растворах, поэтому по характеру окраски можно судить об изменении кислотности – щелочности растворов при формировании кристаллов. На относительно более щелочные условия указывает дымчатая и дымчато-цитриновая окраска, на менее щелочные и нейтральные – цитриновая окраска и бесцветные зоны. Кристаллы кварца Восточного, Юго-Восточного Памира, Восточного Урала образовывались в относительно более щелочных алюминийсодержащих растворах. Формирование кристаллов кварца в щелочных растворах происходило на Западном Памире, Алдане, Западном Урале. Разнообразные условия формирования характерны для аметистов. Обычно он образует самые поздние зоны роста на полизональных кристаллах кварца. Аметисты из хрусталеносных месторождений (Памир) после гамма-облучения не изменяют свою фиолетовую окраску. Кристаллы аметиста из рудных месторождений после облучения окрашиваются в дымчатый цвет. Такой же оттенок наблюдается у кристаллов искусственного аметиста, выращенного в щелочных средах с примесью алюминия [25]. Исследование спектров ЭПР аметистов с дымчатым оттенком свидетельствует

об образовании в них, помимо центров аметистовой окраски, также алюминиево-щелочных дефектов [26]. Появление дымчатой окраски у кристаллов аметиста при гамма-облучении может указывать на присутствие в растворе таких компонентов, как алюминий, натрий и, кроме того, характеризовать кислотность – щелочность минералообразующей среды.

Соотношение щелочных ионов-компенсаторов и водорода в кварце и в других минералах является функцией кислотности – щелочности среды минералообразования и может быть использовано для ее оценки. Целесообразно условия минералообразования характеризовать параметрами, отражающими их реальный химический состав, что позволяет привлекать количественные данные. Степень кислотности – щелочности можно охарактеризовать отношением площадей OH (Al)-полос к общей площади полос OH-дефектов, а также отношением OH(Al – Li) и OH (Al)-дефектов.

При помощи метода ЭПР можно выявлять относительное содержание алюминия, идентифицировать природу водородсодержащих дефектов и определять их концентрацию. Характерна отчетливо выраженная тенденция к возрастанию содержания структурной примеси алюминия с увеличением щелочности минералообразующих растворов. В качестве количественного критерия изменения кислотности – щелочности растворов можно использовать отношение парамагнитных дефектов в кварце (Al-центры с различными компенсаторами), которое изменяется с увеличением щелочности среды минералообразования. Сведения об изменении концентрации парамагнитных дефектов в кварце из разных зон месторождения Урала приведены в табл. 39. По данным табл. 39 можно сделать вывод об увеличении щелочности минералообразующих растворов при переходе от третьего к первому участку месторождения. Таким образом, после облучения кристаллов на первом этапе по характеру окраски их можно разделить на определенные группы по условиям образования и стадийности: нейтральные растворы (кварц не окрашивается, отмечается цитриновая окраска, в аметистах дымчатый оттенок не проявляется после облучения), щелочные (индивиды с дымчато-цитриновой, дымчатой окраской, появление дымчатого оттенка в аметистах), сильно щелочные (морионы).

Таблица 39. Изменение концентрации структурной примеси алюминия в разных зонах месторождения

Участки месторождения	Число определений	Данные ЭПР		Отношение $[AlO_4]^{3-}$ / $[AlO_4]^{3-}$ + LiH
		$[AlO_4]^{3-}$, усл. ед.	$[AlO_4]^{3-}$ + LiH, усл. ед.	
1	120	29,3	7,6	0,26
2	90	24,2	4,8	0,20
3	110	8,1	1,4	0,18

При исследовании малопрозрачных образцов, порошков, а также поликристаллических агрегатов может применяться метод термолюминесценции (ТЛ). Для этих целей определяется зависимость интенсивности ТЛ от поглощенной дозы радиации, обычно при дозах : $n \cdot 10^3$ Кл/кг светосумма достигает максимума и пропорциональна концентрации предцентров. Дальнейший рост дозы облучения снижает светосумму ТЛ. Тем самым, с помощью ТЛ анализа определяется концентрация алюминиевых дефектов, скомпенсированных щелочными ионами (по максимально достижимой под действием ионизирующей радиации светосумме ТЛ при 180 и 280 °С), а при изучении образцов ИК-спектроскопией оценивается концентрация групп ОН и водородных дефектов. По данным [30], кварцы со слабой интенсивностью ТЛ образовались в нейтральных условиях, а с сильной – в щелочных. По соотношению интенсивностей ТЛ- и ИК-спектров поглощения оценивается направление изменения кислотности среды на разных стадиях процесса минералообразования. Отжиг кварца на воздухе усиливает и сдвигает ТЛ в коротковолновую область за счет диффузии кислорода в решетку; при этом появляется излучение с максимумами 300, 315, 335 и 400 нм [30]. Прокаливание в вакууме в восстановительной среде не вызывает появления УФ свечения. Спектр коротковолновой ТЛ кварца определяется наложением УФ, голубого свечения и искажением его неоднородным поглощением, вызываемым радиационным окрашиванием. По характеру коротковолновой ТЛ можно судить об относительной окисленности среды образования минералов. Тип окраски кварца, его изменение, а также данные ЭПР, ТЛ, ИК-спектроскопии можно использовать для оценки тенденций изменения кислотности – щелочности и окислительно-восстановительного потенциала растворов.

Для халцедоновидного кварца из эффузивов, сформировавшихся в слабо щелочной среде, установлены наиболее низкие значения отношения интенсивностей ТЛ и ИК-спектров; в ходе пегматитового процесса наблюдается увеличение щелочности [21]. Изучение соотношений интенсивностей линий ЭПР, вызванных наличием $[AlO_4]^{3-}$ + LiH и $[AlO_4]^{3-}$-дефектов и площадей ИК-спектров поглощения ОН (3600) к ОН (Al), позволило выделить три стадии формирования кристаллов на объектах горного хрусталя.

1 стадия. Окраска кристаллов природная и выявляющаяся гамма-облучением – дымчатая. Выделяются фация окрашивающихся кристаллов и фации устойчивых к радиационному окрашиванию кристаллов. Распределение окраски секториальное, струйчатое, редко проявляется зональность. Щелочность растворов высокая. Плотность окраски контролируется степенью пересыщения растворов кремнеземом, наличием Al, скоростью роста. Устойчивые к радиационному окрашиванию кристаллы кварца формируются в условиях небольшого пересыщения растворов кремнеземом. Формирование кварца происходило стабильно. Тектонические подвижки незначительные и характеризуются локальностью проявления.

2 стадия. Окраска дымчато-цитриновая. Выделяются фации окраши-

вающихся при облучении кварцев и устойчивых к радиационному окрашиванию кристаллов. Распределение окраски секториально-зональное. Зональность выражена чередованием существенно цитриновых и дымчато-цитриновых полос. Весьма характерно проявление в кристаллах актов растворения – регенерации. В кварце устанавливаются Al- и Li-дефекты. Минералообразующие растворы отличались в целом незначительной степенью пересыщения кремнеземом, что определило невысокую скорость роста кристаллов. Характер растворов менее щелочной, чем в первой стадии (близнейтральный). Плотность окраски контролируется степенью пересыщения растворов кремнеземом (скоростью роста). Характерная особенность условий формирования кристаллов – значительные флуктуации физико-химического состояния среды. Отмечались резкие и периодические изменения давления, pH и степени пересыщения растворов кремнеземом. Происходит одновременное и параллельное изменение параметров: с падением давления возрастает степень пересыщения и щелочности растворов; с возрастанием давления происходит понижение щелочности и степени пересыщения растворов.

Наиболее значительные перепады физико-химических параметров отвечают периодически сменяющим друг друга процессам растворения и кристаллизации кварца. Изменение физико-химических параметров определяется проявлением тектонических подвижек (об этом свидетельствует зональность в окраске).

3 стадия. Кристаллы имеют аметистовую окраску либо бесцветны. При формировании кварца этой стадии возрастает окислительно-восстановительный потенциал среды, что при наличии в системе железа, привело к образованию аметистовой окраски. Проявление тектонических подвижек носило эпизодический характер. Снизу вверх наблюдалось уменьшение температуры. Давление было более динамичным. Изменение степени пересыщения растворов кремнеземом и их pH происходило синхронно.

Таким образом, изменение дефектного строения различных зон является следствием изменения кислотности – щелочности и окислительно-восстановительного потенциала растворов. Резкая смена дефектности наблюдается при переходе от одной зоны к другой.

На фоне единой волны кислотно-щелочной эволюции, связанной с постепенным охлаждением растворов и увеличением кислотности (снизу вверх), сопровождающейся образованием цитринов, наблюдается локальная пульсация растворов, обусловленная проявлением тектонических движений. При радиационном воздействии на минералы в них наблюдается окисление ионов и связанные с ними структурно-физические изменения.

Таким образом, к числу типоморфных особенностей минералов относятся вхождение примесей, дефекты реальной структуры, окраска. Многие из минералов, содержащие радиационные центры, являются распространенными минералами, что позволяет использовать электронно-дырочные центры для выделения генетических типов месторождений, проводить корреляцию горных пород. Типоморфные особенности минералов

определяются комплексом геологических и физико-химических факторов, действующих в период формирования минералов и при последующем их преобразовании (состав вмещающих пород, температура, давление, тектонические подвижки). Разнообразие центров в минералах, функционально зависящее от условий образования кристаллов и их последующего назначения, делает их реперами физико-химической обстановки реального минералообразования. С их помощью можно ориентировочно судить о температурах образования минералов, изменении кислотности – щелочности растворов во времени, проявлении перекристаллизации и регенерации минералов. При этом необходимо учитывать зональное строение минералов, ибо если пробы будут содержать минералы всех зон кристалла, то возникнут ошибки при выявлении их типоморфных свойств. Минерал после образования можно рассматривать как изолированную систему, в состав которой могут входить радиоактивные изотопы. Распад изотопов приводит к накоплению вторичных продуктов, изменению физических свойств, структурных особенностей, радиолизу и накоплению его продуктов. Симметрия, параметры элементарной ячейки, окраска – функции не только условий образования, но и существования минералов. Влияние на кристаллохимические характеристики минералов условий их существования отчетливо проявляется в нарушениях ближнего порядка в структуре при воздействии на минерал ионизирующего облучения, которое смещает атомы с мест их локализации. Выявлению таких нарушений способствует ИК-спектроскопия и ЭПР (определение валентного состояния элемента).

Наиболее эффективно комплексное изучение кристаллов при помощи гамма-облучения и физических методов исследований. Методы ЭПР, ИК-спектроскопии и ТЛ позволяют выявлять относительное содержание структурных примесей, идентифицировать природу водородсодержащих дефектов и определять их концентрацию.

Молочно-белый крупно- и гигантокристаллический жильный (непродуктивный) кварц содержит $[AlO_4]^{3-}$-парамагнитные дефекты (20 усл. ед.). Для него характерна простая по форме кривая ТЛ с одним высокотемпературным максимумом (120 усл. ед.). Кварц, измененный наложением более поздних процессов, содержит $[AlO_4]^{3-}$ + LiH-парамагнитные центры (6,0 усл. ед.), в нем усиливается интенсивность ТЛ в высоко- и низкотемпературной области (до 500 усл. ед) с появлением максимумов свечения, типичных для цитринов. Наиболее объективная характеристика ТЛ природного кварца может быть получена после предварительного облучения проб. При индуцированной ТЛ в рудоносном кварце устанавливаются три основных максимума свечения – 150–200, 200–220, 260–300 °С. Особого внимания заслуживает возможность определять относительную интенсивность процессов минералообразования, вызывающих изменения вмещающих горных пород (кварцитов). По мере приближения к гнездам с кристаллами кварца во вмещающих породах отмечается появление новообразований мельчайших кристалликов горного хрусталя, окрашивающихся при облучении в дымчатый и дымчато-цитриновый цвет. Интенсивность ТЛ пород резко возрастает.

Изучение спектров ЭПР кварца можно применять для выделения золотосодержащих и вольфрамоносных кварцевых образований рудных районов. Эта проблема имеет особую роль для оценки золоторудных месторождений в связи с выносом золота из кварцево-рудных тел в зоне гипергенеза, что искажает оценку их продуктивности. В золотоносных кварцевых жилах наблюдается высокая интенсивность центров $[AlO_4]^{3-}$, обусловленная формированием их в условиях повышенной активности щелочей (натрия) при невысокой температуре, когда Al^{3+} активно входил в структуру минерала, замещая Si^{4+} одновременно с компенсацией недостающего заряда натрием [24]. Несмотря на значительные вариации в концентрации Al-центров, в кварце наблюдается отчетливая прямая корреляция между количеством золота и содержанием алюминия. Содержащееся в гидротермальных растворах золото вместе с щелочными элементами могло захватываться в структурные каналы кварца в виде одновалентного катиона Au^{+}. В результате исследований кварца методом ИК-спектроскопии из некоторых золоторудных зон установлена зависимость интенсивности спектров, ответственных за концентрацию ОН-групп и воды от содержания золота. Согласно данным [21], содержание воды (коэффициент D) в незолотоносном кварце равно 2–4, в слабозолотоносном – 6–12, в высокопродуктивном – 4–9. Указанные зависимости могут быть использованы в качестве оценочно-поисковых критериев на золотое оруденение. При переотложении и миграции золота в жилах зон гипергенеза, когда традиционные методы анализа неэффективны, определение концентрации Al-центров в кварце можно использовать при прогнозной оценке объектов. Последнее имеет важное значение при анализе керна поисково-разведочных скважин, когда наблюдаются единичные пересечения жильных тел, характеризующихся резко неравномерным распределением золота. Обычно золотоносные кварцевые образования по сравнению с кварцем других рудных формаций характеризуются большей интенсивностью центров $[AlO_4]^{3-}$, что позволяет использовать этот признак в качестве поискового критерия при выделении золотоносного кварца на площадях, где имеется совмещение золоторудной и медно-молибденовой минерализации.

Результаты облучения разновидностей кварца, а также данные ЭПР о концентрации Al-центров в кварце различного генезиса могут служить: в качестве дополнительной информации об условиях образования кварцевых жил и их рудоносности; для оценки жильного кварца с целью выделения определенных сортов кварца для производства прозрачного радиационно-устойчивого кварцевого стекла. Признаками последнего являются отсутствие генерации окраски при облучении (качественная визуальная оценка) и небольшие концентрации парамагнитных алюминиевых центров (полуколичественные данные). Помимо этого, облучением кварца и путем измерения спектров ЭПР можно выделять зоны, перспективные на вольфрам и редкометальное оруденение.

При поисках редкометальных месторождений также можно использовать метод ЭПР для фиксации радиационных дефектов в природно-облученном кварце. На некоторых стратиформных редкометальных объек-

тах Средней Азии фоновые значения радиационных дефектов равны 1—3 усл. ед., а в зонах оруденения — 5—10 усл. ед.

Выявление коренных проявлений горного хрусталя по развалам кристаллов на поверхности более эффективно осуществлять при их облучении. По соотношению основных типов окраски можно судить о том, из какой зоны месторождения происходит снос кварца (цитриновые из полосы развития кварцитов, дымчатые в зоне локализации амфиболитов, сланцев).

Наиболее объективным и легко воспринимаемым визуально геохимическим следствием действия радиоактивных источников в природных условиях является окрашивание кварца. Различные типы излучений в природных условиях производят радиационные воздействия на кварц, обусловливают его изменение. Между тем в природных условиях радиационное воздействие на кварц не столь интенсивно и, зачастую может быть зафиксировано только по появлению радиационных дефектов с использованием метода ЭПР.

ОЦЕНКА УРОВНЯ ЭРОЗИОННОГО СРЕЗА И МАСШТАБОВ СКРЫТОГО ОРУДЕНЕНИЯ ПО КВАРЦУ

Для оценки эрозионного среза рудных тел можно использовать характер радиационной окраски и изучение ИК-спектров поглощения и кварца. В первом случае зональность обусловлена изменением типа окраски во времени и пространстве. Реконструкция облика окраски по наблюдениям в кристаллах свидетельствует о том, что первоначально кристаллы имели дымчатую окраску. В дальнейшем эта окраска в связи с восходящим характером миграции водорода и лития сменялась на дымчато-цитриновую, еще позднее — на цитриновую и радиационно-устойчивую. На основании вышеизложенного кристаллы кварца разделены на четыре типа, соответствующие четырем стадиям их роста: I тип — кристаллы дымчатой окраски; II тип — кристаллы дымчато-цитриновой окраски; III тип — кристаллы с однородно цитриновой окраской; IV тип — кристаллы, в которых окраска при воздействии ионизирующей радиации не возникает.

Установлено, что направленность в изменении окраски от I типа к IV не изменяется. Во всех случаях наблюдается отчетливое изменение разновидностей радиационной окраски в вертикальном разрезе жильных зон — смене дымчатой окраски на дымчато-цитриновую и цитриновую.

При изучении кварца с помощью ИК-спектроскопии и ЭПР для ранних стадий образования отмечается преобладание кристаллов I и II типа с минимальной концентрацией водорода и лития, а на поздних стадиях — III и IV типов.

Эволюция установлена в следующих направлениях: по восстанию — от нижних частей рудных тел к верхним; по простиранию — от флангов к гнездам; вкрест простирания.

Зональность в изменении облика окраски не зависит от абсолютных размеров месторождений. Установленная экспериментально и расчетными

данными корреляция содержания структурного алюминия в кварце с температурой его образования и глубиной указывает на проявление прямой зональности. Совместное присутствие центров дымчатой и цитриновой окрасок позволяет оценить уровень эрозионного среза, используя в качестве показателя изменения температурного градиента количество алюминиевых центров (увеличение содержания Al^{3+} с глубиной). Кислотность – щелочность, увеличивающаяся снизу вверх, определяется соотношением $[AlO_4]^{3-}$ + $LiH/[AlO_4]^{3-}$-дефектов (количественное соотношение интенсивностей линии).

При помощи ЭПР устанавливаются неодинаковые температуры образования жил в разных блоках месторождений, связанные с различным положением их в пределах кровли гранитного массива или положением тектонических блоков. Так, в районе одного из вольфрамовых месторождений оруденение, вскрытое по вертикали на 800 м, связано с кварцевыми жилами двух типов: серый молочно-белый кварц первого типа приобретает дымчатую окраску различной интенсивности, кварц второго типа окраски не меняет; количество структурного алюминия по вертикали изменяется от сотых долей единицы на верхних до десятых на нижних горизонтах.

Памир – весьма удобный полигон для разработки методики определения уровня эрозионного среза жильных тел в связи с прекрасной обнаженностью и расчлененностью рельефа, вскрытия жильных тел до 0,8 км и однородным характером субстрата (кварциты). В пределах названного интервала отмечается общая закономерность, характерная для месторождений в целом, а также вертикальная зональность в пределах отдельных жильных зон. В первом случае (интервал 0–800 м) снизу вверх наблюдается отчетливая смена кристаллов дымчатой окраски на дымчато-цитриновые и затем – цитриновые. В самых верхних горизонтах кристаллы под действием радиации не окрашиваются. Во втором случае (интервал 0–100 м) в пределах жильных зон в кристаллах наблюдается уменьшение оптической плотности окраски (400–450 нм). Аналогичные закономерности установлены на объектах Урала. Так, на одном из месторождений, локализующемся в кварцитах, в более глубоких горизонтах жильных тел кристаллы имеют однородную дымчатую окраску. Снизу вверх происходит смена дымчатой окраски в кварце на дымчато-цитриновую и однородно-цитриновую.

Еще более отчетливо вертикальная зональность в изменении окраски и различных дефектов в кварце устанавливается при рассмотрении изменений их ИК-спектров поглощения. На месторождениях независимо от характера вмещающих пород отчетливо проявляется вертикальная зональность в изменении ИК-спектров полос поглощения.

Для изучения изменения характера окраски кварца были отобраны кристаллы из различных участков вертикального разреза хрусталеносных зон Памира. Наблюдаются существенные различия в облике радиационной окраски кварца из нижних кварцполевошпатовых жил и верхних – пластовых согласных. Дымчатая окраска снизу вверх сменяется дым-

Таблица 40. Вертикальная зональность в изменении оптической плотности окраски кристаллов кварца Памира

Объекты (число определений)	Абсолютные отметки, м	Оптическая плотность D, $см^{-1}$		
		λ=450 нм	λ=620 нм	λ=400–430 нм
		Месторождение 1		
Участок 1 (16)	3000	1,050	0,940	
Жила 35 (6)	3200	0,790	0,800	2,000
Жила 29 (12)	3400	0,450	0,500	
Жила 6–36 (15)	3800	–	0,935	1,205
		Месторождение 2		
Штокверк (10)	4000	–	0,680	0,916
Жила 33 (6)	4900	–	0,570	0,775

чато-цитриновой и цитриновой. Визуальные наблюдения изменения характера окраски дополнялись исследованием их оптической плотности (табл. 40).

Приведенные в табл. 40 данные показывают, что снизу вверх в последовательном ряду в кристаллах кварца из хрустальных гнезд происходит постепенное уменьшение оптической плотности окраски (в интервале 400–450 нм). Характерно, что на месторождении снизу вверх в кристаллах происходит смена дымчатой окраски (поглощение на волне λ = 450 нм) на дымчато-цитриновую и цитриновую. Еще более отчетливо вертикальная зональность в изменении окраски и различных дефектов в кварце устанавливается при рассмотрении изменений их ИК-спектров поглощения. С увеличением температуры кристаллизации (нижние горизонты жил) изменяются отношения концентрации OH(Al – Li)- и OH (Al)-дефектов. Относительная интенсивность диффузионной полосы увеличивается пропорционально скорости роста, что можно оценить отношением площадей диффузионной полосы к общей площади OH-дефектов. В свою очередь, степень кислотности – щелочности растворов, как выше отмечалось, можно охарактеризовать отношением площадей OH (Al) полос к общей площади полос OH-дефектов. Эта методика количественной оценки особенностей ИК-спектров была применена для изучения вертикальной зональности геохимических условий формирования кристаллов.

Из табл. 41 видно, что для дымчатых кристаллов кварца нижних горизонтов жильных зон характерно небольшое содержание водородных дефектов и лития, что свидетельствует об образовании их при более высоких температурах, чем цитриновые. Это подтверждается экспериментами по выращиванию синтетических кристаллов.

Для цитриновых кристаллов наблюдается уменьшение значения отношения площадей полос OH(Al)/OH(Al–Li) снизу вверх. Это, очевидно, находится в соответствии с уменьшением температуры образования кристаллов кварца в этом направлении.

Таблица 41. **Вертикальная зональность в изменении отношения площадей основных полос ИК-спектров поглощения кристаллов кварца Памира**

Абсолютные отметки, м (число определений)	Окраска кристаллов	Жильная зона	Отношение площадей		
			OH (Al – Li) / OH (Al)	OH (3600) / OH (Al)	$(OH)_{диффф}/(OH)_{общ}$
		Месторождение 1			
3400 (14)	Дымчатая	8,29	0,013	0,26	0,92
3800 (22)	"	7,36	0,016	0,15	0,80
3400 (20)	Цитриновая	8,29	0,24	0,32	0,76
3800 (17)	"	7,36	0,47	0,26	0,75
		Месторождение 2			
4000 (12)	Дымчатая	Нижняя	0,022	0,14	0,85
4900 (12)	"	Верхняя	0,022	0,14	0,83
4000 (12)	Цитриновая	Нижняя	0,20	0,12	0,92
4900 (12)	"	Верхняя	0,30	0,10	0,82

Отношение площадей полос поглощения OH (3600) / OH (Al) уменьшается снизу вверх, что свидетельствует об относительном уменьшении щелочности гидротермальных растворов в этом направлении. По облику окраски кварца можно заключить, что снизу вверх имеет место восходящий характер изменения концентрации водорода и нисходящий для алюминия и натрия. По мере продвижения гидротермальных растворов в верхние горизонты щелочность их постепенно уменьшалась. Об этом может в частности свидетельствовать смена альбитизации вмещающих пород серицитизацией в верхних горизонтах жильных зон. В условиях, близких к нейтральным, образовывались практически не окрашивающиеся при облучении кристаллы кварца.

Использование ИК-спектроскопии позволяет оценить характер изменения условий образования кристаллов кварца (относительная температура, кислотность – щелочность среды, скорость роста). При этом различия в условиях роста кристаллов по месторождениям могут быть охарактеризованы определенными количественными значениями.

Как видно из табл. 40, 41, применение метода ИК-спектроскопии позволяет определять уровень эрозионного среза и глубину образования кварцево-жильных тел. Для этого можно использовать отношение полос поглащения $\frac{OH\ (3600)}{OH\ (Al)}$ и $\frac{OH\ (AL - Li)}{OH\ (Al)}$ путем сравнения названных табулированных показателей с эталонными месторождениями.

Остывание эндогенных растворов приводит к закономерной смене их кислотно-основных свойств, совпадающей с последовательностью, полученной при обобщении данных ИК-спектров поглощения. Устанавливается универсальная закономерность уменьшения плотности окраски от нижних горизонтов жил к верхним при параллельном увеличении концентрации водородных дефектов. На фоне единой волны кислот-

но – щелочной эволюции, связанной с постепенным охлаждением растворов в верхнерудных зонах, локальные изменения давления (дискретные или непрерывные) при тектонических подвижках приводят к флуктуации режима кислотности, повторному увеличению щелочности, временному голоданию растворов. Это проявляется в наличии зон регенерации и растворения в кварце, а также изменении параметров ИК-спектров поглощения по объему кристаллов.

При изучении вертикальной зональности кварцево-жильных тел выделяют два этапа: 1) полевой, когда отбирают целые кристаллы кварца, а также обломки жильного кварца и подвергают их гамма-облучению (доза облучения 10^4 Кл/кг). Данный метод очень высоко производителен, не требует больших материальных затрат и поэтому должен широко использоваться в практике геологоразведочных работ. При этом проводится визуальная общая характеристика типов радиационной окраски и ее изменение в пространстве; 2) камеральная обработка собранного материала, когда осуществляется систематическое изучение пластин кварца методом гамма-облучения и измерение полос поглощения ИК-спектра. При этом получают количественные характеристики спектров поглощения.

Для определения уровня эрозионного среза жильных тел и их оконтуривания отбирают пробы жильного кварца и кристаллов. В районах плохой обнаженности, т.е. если кристаллы визуально не фиксируются, отбирают пробы гидротермально измененных пород массой 5 кг и промывают их до серого шлиха. Шлихи изучают в полевых условиях с помощью бинокулярной лупы, отбирают кристаллы кварца с сохранившейся огранкой. Кристаллы кварца (крупные) и полученные из шлихов, а также жильный кварц подвергают гамма-облучению (доза 10^3 Кл/кг, набираемая в течение 72 ч).

Кварц в зависимости от характера окраски разделяют на четыре группы по типу радиационной окраски: дымчатая (I); дымчато-цитриновая (II); цитриновая (III); бесцветная (IV). Для выявления закономерностей изменения радиационной окраски рассчитывают частоты встречаемости кварца с определенным цветом и подсчитывают число кристаллов в каждой группе. Результаты такого опробования заносят в таблицу по форме, приведенной в табл. 42.

Полученные данные наносят на планы и разрезы и выделяют конкретные зоны, перспективные на глубину.

В камеральный период проводят более тщательную обработку собранного материала. Для этих целей из кварца вырезаются 2–3 пластины толщиной 3 мм, которые пришлифовываются с обеих сторон. Одна из пластин остается в качестве эталона для сравнения, другие покрываются алюминиевой фольгой и подвергаются гамма-облучению источником Co^{60} (дозы облучения $0{,}7–1{,}5 \cdot 10^3$ Кл/кг при 20 °С). Визуально оценивается характер радиационной окраски. Для получения количественных данных проводится изменение оптической плотности возникшей окраски на спектрофотометре СФ-4 в диапазоне длин волн от 200 до 650 ммк. Замеры спектров оптического поглощения осуществляются

Таблица 42. **Результаты гамма-облучения кварца (вмещающие породы, кварциты)**

Номер проб	Тип кварца	Число образцов	Содержание разновидностей кварца, %			
			I	II	III	IV
45 (интервал 0–5 м)	Жильный	5	2	10	56	32
55 (интервал 0–5 м)	Кристаллический	10	0	14	60	26

в локальных частях, лишенных включений и трещин, зонах кристаллов. Определяется доза насыщения. Составляют шкалу плотности окраски по пятибалльной системе (толщина образцов приравнивается к 1 см): 1 балл – оптическая плотность (в $см^{-1}$) при 620 нм составляет 0,0–0,2; 2 балла – 0,2–0,5; 3 балла – 0,5–1,0; 4 балла – 1,0–2,0; 5 баллов – более 2,0. Определение плотности дымчатой окраски проводят в случае локализации кварцевых жил в диабазах, кварцево-хлоритовых сланцах. Используя эти данные, зональность по плотности радиационной окраски выражают градиентом изменчивости в баллах. При этом в плоскости рудных тел строят карту изолиний балльности. Опыт показывает, что при обобщении результатов разведочных работ достаточно исследовать 12–20 проб, отобранных равномерно по каждому сечению для суждения о глубине оруденения и характере выклинивания рудного тела.

Наиболее отчетливо вертикальная зональность в изменении облика окраски и примесных дефектов устанавливается при изучении кристаллов при помощи метода ИК-спектроскопии. Образцы приготавливаются в виде плоскопараллельных пластин толщиной 2–5 мм, которые вырезаются из кристалла преимущественно перпендикулярно к оси L_3 кварца. Пластины также подвергаются предварительному гамма-облучению (источник Co^{60}, доза $0{,}7 \cdot 10^2$ Кл/кг при 20 °С) с целью идентификации секториальнозонарного строения. Из разных зон одного кристалла ИК-спектры снимаются раздельно.

При интерпретации результатов дынных ИК-спектроскопии проводятся измерения интегральных площадей основных характеристических полос поглощения с максимумами, соответствующими 3320, 3385–OH (Al), 3487, 3510–OH(Al– Li) и 3600–O(Si) $см^{-1}$, а также диффузной полосы 3400 $см^{-1}$.

Для определения уровня эрозионного среза жильных тел используют показатели: отношение площадей полос поглощения OH (Al – Li)/ OH (Al) и OH(3600) / OH (Al), отношение парамагнитных дефектов.

Для суждения о глубине оруденения и характере выклинивания рудных тел названные выше параметры площадей полос поглощения сравнивают с эталонными месторождениями. При более сложном характере минерализации или при поисках в новых районах, где отсутствуют све-

дения об эталонных объектах, составляют шкалу содержания лития и водорода, исходя из отношения площадей полос поглощения OH (Al – Li) / OH (Al) и OH (3600) / OH (Al).

При этом процентное содержание кристаллов I типа, характеризующих нижнюю часть рудных тел и образовавшихся в ранние периоды, берется с отрицательным знаком, а содержание кристаллов III и IV типов, образовавшихся в поздние периоды, берется с положительным знаком; содержание кристаллов II типа принимается нейтральным и в расчетах не участвует.

Процентные содержания кварца ранних и поздних типов алгебраически складываются. Соотношения типов кристаллов будут укладываться в пропорции (+ 100) ± (–100) %. Используя эти данные, зональность в характере окраски выражают градиентом изменчивости в баллах. При этом в плоскости кварцево-жильных тел строят план изолиний бальности, которые могут быть проведены через 10 или 20 баллов.

При количественной интерпретации данных, учитывающих характер радиационных дефектов в пространстве, проводится прогнозирование глубины залегания и масштабов скрытого оруденения. В минералообразующих растворах происходит разделение элементов на две группы – элементы с положительным геохимическим градиентом, содержание которых увеличивается снизу вверх (H, Li, Ge), и элементы с отрицательным геохимическим градиентом, содержание которых уменьшается в этом направлении (Al, Na). Выявленная закономерность распределения элементов в кварце в вертикальном разрезе хрусталеносных тел позволяет устанавливать вертикальную протяженность скрытых тел. Изменение содержаний и отношений элементов-антагонистов на 0,1 км глубины в вертикальном направлении в пределах одного месторождения (или кулисообразных жил, составляющих единую зону), можно назвать геохимическим градиентом Q, а величины отношений противоположных элементов – геохимическими коэффициентами (K_1, K_2, K_3)

$$K_1 = \frac{OH(Al - Li)}{OH\ (Al)}\ ;\ K_2 = \frac{OH(Al)}{OH(3600)};\ K_3 = \frac{[AlO_4]^{3-} + LiH}{[AlO_4]^{3-}}\ .$$

Определение уровня среза можно осуществлять по формуле

$$H = \frac{a - в}{Q}\ 100,$$

где H – разница эрозионного среза; a – значение максимального содержания OH(Al – Li), $[AlO_4]^{3-}$ + LiH или величины одного из коэффициентов; $в$ – то же, минимального; Q – геохимический градиент.

Пример. При расчете по градиенту OH(Al – Li) имеем $a = 0{,}74$ (первая зона), $в = 0{,}70$ (верхний срез второй зоны), $Q = 0{,}30$. Разница в глубине эрозионного среза составляет $\frac{0{,}74 - 0{,}70}{0{,}30} = 13$ м. Аналогичный расчет по данным ЭПР дает 14 м.

Вычислив величину градиента для конкретной рудной зоны, установим вертикальные зоны, к каким принадлежит анализируемое сечение. Тем самым определяется протяженность невскрытой или уничтоженной части

рудной зоны. Можно также определить вероятный уровень эрозионного среза рудного тела.

При помощи ЭПР и ИК-спектроскопии можно устанавливать содержание алюминия в кварцевых жилах зон в зависимости от расположения от зон разломов. При этом делают выводы о температурах образования месторождений, положении жил относительно кровли гранитных массивов, различиях в относительном положении тектонических блоков.

Применение ионизирующего облучения и изучение ИК-спектров кристалла позволяет с достаточной объективностью получать информацию об уровне эрозионного среза жильных тел.

Большое практическое значение зональности заключается в том, что с ее помощью удается решить одну из наиболее важных задач геохимических поисков – определение положения аномалий относительно жильных тел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в работе данные позволяют выделить ряд положений, определяющих типоморфизм кварца.

1. Реальная структура кварца характеризуется разнообразными дефектами и нарушениями, обусловленными физико-химическими условиями кристаллизации. Индикаторами различных процессов являются состав, структура, морфология и связанные с ними свойства.

2. Зональное строение кристаллов кварца позволяет установить, что их рост в меняющихся условиях происходил ритмично. Грубая зональность фиксирует резкие флуктации растворов и условий кристаллизации, тонкая, проявляющаяся в чередовании зон с различным строением субиндивидов и неодинаковым количеством газожидких включений, отражает незначительные, более мелкие изменения условий минералообразования.

3. Неоднородное распределение примесей в кварце выражается в неоднородности физических свойств по зонам роста (ЭПР, ИКС, ТЛ), что позволяет выявлять зональное строение, прослеживать структуры роста, историю образования кристаллов.

4. Для наиболее высококачественных кристаллов кварца характерно равномерное и плавное распределение примесей по зонам роста.

5. Состав кварца определяется многими факторами, из которых главными являются концентрация элементов в минералообразующей среде, температура и скорость кристаллизации минерала.

6. Методами оптической спектроскопии, ЭПР, ИКС и термолюминесценции установлено, что основная масса центров окраски имеет электронно-дырочную природу (они связаны с электронами или дырками, локализованными на точечных примесных дефектах). Путем определения реальной структуры кварца, деталей локальных нарушений общей симметрии устанавливают условия образования месторождений.

7. Для кварца характерна аномальная дымчатая и аметистовая окраска, обусловленная понижением симметрии коэффициентов поглощения света. Пирамиды роста с такой окраской обладают аномальным плеохроизмом, который можно использовать для установления верхней температурной границы кристаллизации кварца.

8. Вхождения примесей как в структурной, так и в неструктурной формах приводят к изменению многих физико-технических характеристик кварца (например, таких, как параметры элементарной ячейки, упругие и пьезоэлектрические характеристики, оптическое поглощение в различных диапазонах).

Высокая чувствительность и информативность методов ЭПР и ИК-спектроскопии позволяют значительно расширить наши представления о типоморфных признаках кварца. Данные ИКС важны для оценки температур образования кристаллов, определения кислотности – щелочности растворов, изучения скоростей роста, оценки водонасыщенности среды минералообразования.

9. Зависимость состава, структуры и других особенностей кварца от условий минералообразования позволяет уточнить и дополнить геолого-петрологические данные об условиях образования месторождений. Информация, получаемая при изучении типоморфизма кварца, может быть использована не только для расшифровки физико-химических условий образования месторождений, но и для повышения эффективности поисково-оценочных работ.

Изменение кварца при рудных процессах фиксируется в изменении дефектности структуры кварца. Развитие многообразных примесей (в том числе увеличение концентрации водородных, литиевых дефектов) служит прямым доказательством промышленной ценности жильных тел, метасоматитов. При поисках разнообразных полезных ископаемых (олово, золото, горный хрусталь, цветные камни) разбраковке кварцевых жил и отыскании скрытых коренных рудных тел используются типоморфные особенности кварца.

10. Кварц чувствителен к изменениям физико-химических условий и даже в пределах одного месторождения в вертикальном разрезе по мере перехода от подрудных к надрудным зонам удается прослеживать закономерные изменения типоморфных особенностей (число OH (Al)-дефектов), что представляет интерес для оценки параметров месторождения на глубину.

Перспективными на глубинное оруденение (малый эрозионный срез) считаются зоны с преобладанием кристаллов цитриновой окраски и высокими концентрациями водородных дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Айлер Р.К.* Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959.

2. *Аномальная* оптическая симметрия кварца с радиационной дымчатой окраской / Л.И. Цинобер, М.И. Самойлович, Л.А. Гордиенко, Л.Г. Ченцова – Кристаллография, 1966, т. 12, № 1, с. 65–69.

3. *Балицкий В.С.* О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия. – Минералогический сборник Львовского ун-та, 1966, № 20, вып. 3, с. 430–434.

4. *Балицкий В.С.* Структурно-морфологические особенности кристаллов кварца как индикаторы физико-химических условий минералообразования. – В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., 1972, с. 128–142.

5. *Балицкий В.С., Самойлович М.И., Цинобер Л.И.* Вхождение структурных примесей галлия в кристаллах кварца. – Геохимия, 1969, № 4, с. 421–425.

6. *Балицкий В.С.* Экспериментальное изучение геохимических условий формирования кристаллов кварца. Автореф. док. дис. М, ИГЕМ, 1972.

7. *Брэгг У., Кларингбул Г.* Кристаллическая структура минералов. М., Мир, 1967.

8. *Буканов В.В., Маркова Г.А.* К вопросу о дымчатой и цитриновой окраске природного кварца. – Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 3, с. 645–647.

9. *Буканов В.В., Юшкин Н.П.* Кристалломорфология шеелита из хрусталеносных кварцевых жил. – Минералогический сборник Львовского ун-та, 1969, вып. 2, № 17, с. 138–145.

10. *Булдаков И.В.* Влияние условий образования на количество структурных примесей на параметры элементарной ячейки кварца. – В кн.: Минералогия и геохимия, Л., 1968, т. 3, с. 37–46.

11. *Влияние* примесей лития на механические свойства кварца / С.В. Кузьмина, А.А. Фотченков, М.Г. Бондаренко, М.В. Лелекова – В кн.: Электронная техника. Серия IX. Радиокомпоненты, 1971, вып. 6, с. 127–130.

12. *Григорьев Д.П.* Онтогения минералов. Львов, изд-во Львов. ун-та, 1961.

13. *Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К.* Система минералогии. Минералы кремнезема. М., Мир, 1966.

14. *Каменцев И.Е.* О влиянии температуры кристаллизации на вхождение примеси в структуру природного кварца. – Геохимия, 1965, № 3, с. 366–367.

15. *Каменцев И.Е.* О положении примесей в структуре кварца. – Записки Всесоюзного минералогического общества, 1965, вып. 6, № 94, с. 687–691.

16. *Крейскоп В.Н., Цинобер Л.И.* Некоторые особенности инфракрасных спектров пропускания кристаллов искусственного кварца в области 3 мк. – ТрВНИИСИМС, 1962, т. 6, с. 149–155.

17. *Кэди И.* Пьезоэлектричество и его применение. М., Изд-во иностр. лит., 1969.

18. *Лущик И.Б.* Исследование центров захвата в щелочногалоидных кристаллофосфорах. – Тр. ИФ АН ЭССР, 1955, т. 3, с. 198 – 212.

19. *Некоторые* особенности структуры и роста обелисковидного кристалла кварца / В.Т. Ушаковский, К.Ф. Кашкуров, Л.Н. Черный и др. – В кн.: Вопросы оптики и молекулярной спектроскопии. Л., 1968, вып. 1, с. 82–88.

20. *О структурных* типоморфных особенностях кварца / Н.Ф. Картенко, Г.А. Сидоренко, С.Г. Соломкина, А.С. Дудыкина. – Минералогический сборник Львовского ун-та. 1967, т. 21, № 2, с. 124–135.

21. *Павлишин В.И.* Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях. Автореф. докт. дис. Л., Горный ин-т, 1980.

22. *Применение* ИК и ЭПР спектроскопии к изучению геохимических особенностей формирования кристаллов кварца / И.Л. Комов, Л.И. Хетчиков, Л.И. Цинобер, М.И. Самойлович. – В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М., 1975, с. 222–228.

23. *Природа* дефектов в α-кварце /Л.И. Цинобер, В.Е. Хаджи, Л.А. Гордиенко, М.И. Самойлович. – В кн.: Рост кристаллов. М., 1965, вып. 4, с. 22–36.

24. *Радиационные* эффекты в кварце /Ш. Вахидов, Э. Гасанов, М.И. Самойлович, Я. Яркулов. Ташкент, Фан, 1975.

25. *Самойлович М.И.* Исследование радиационных дефектов и центров окраски в облученных кристаллах методом ЭПР. Автореф. докт. дис. Казань, Казанский ун-т, 1973.

26. *Самойлович М.И., Цинобер Л.И.* Центры окраски в кварце. – В кн.: Итоги науки. Сер. геохимия, минералогия, петрография. М., 1969, с. 118–128.

27. *Смирнов В.А.* Об ореолах выщелачивания вокруг хрусталеносных гнезд Приполярного Урала. – Тр. ВНИИП, 1968, т.2, вып. 1, с. 81–91.

28. *Смагин А.Г., Ярославский М.И.* Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. М., Энергия, 1970.

29. *Тагиров Т.Н., Соколов Я.Н.* Систематика кварцевых жил хрусталеносных районов Памира. Душанбе, Изд-во АН Тадж ССР, 1976.

30. *Физические* исследования кварца, М., Недра, 1975.

31. *Франк-Каменецкий В.А., Каменцев И.Е.* Микроизоморфизм и условия образования кварца. – В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л., 1967, с. 55–71.

32. *Франк-Каменецкий В.А.* Природа структурных примесей в минералах. Л., Изд-во ЛГУ, 1964.

33. *Хетчиков Л.Н.* Включения минералообразующей среды в кристаллах, выращенных в различных условиях. – Докл. АН СССР. Сер. геол. 1977, № 6, с. 93–103.

34. *Хлапова А.Н.* Рентгенографические данные о фазовом переходе α в β-кварц. – Кристаллография, 1962, т. 7, вып. 4, с. 568–575.

35. *Хрущов М.М., Беркович Е.С.* Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость. М., Изд-во АН СССР, 1950.

36. *Цинобер Л.И., Ченцова Л.Г., Штернберг А.А.* Рост кристаллов. т. 2, М., Изд-во АН СССР, 1959.

37. *Яковлев К.П.* Математическая обработка результатов измерений. М., Изд-во АН СССР, 1953.

38. *Шубников А.В.* Кварц и его применение. М., Изд-во АН СССР, 1940.

39. *Griffiths J. H. E, Owen J, Ward JM.* ESR in smoky guartz. Nature, 1954, 6, 4401, p. 439–440.

40. *Kats A.* Hydrogen in α-guartz. Philips Res. Repts., 1962, v. 17, N 1–2, p. 133–168.

41. *Siever R.* Silica solubility, 0 –200 °C, and the diagenesis of silicions sediments. J. Geol., 1962, 70, N 2, p. 127–150.

42. *O'Brien M.C.M.* Proc. Roy. Soc., 1955, A 231, p. 404–414.

43. *Mackey I.* ESR study of impurity – related color centers in germanium defect guartz. J. Chem. Phys., 1963, 33, p. 63–69.

44. *Muttale R.H.D., Weil I.L., Clarige R.E.* Donbee – hole aluminium anter in α; guartz. Sol. State Commun., 1976, 19, N 2, p. 141–142.

45. *Weeks R.A.* Paramagnetic resonance of centers in crystalline guarts. Phys. Rev., 1963, 130, p. 570–574.

46. *Weil I.A., Huang C.V., Davis P.H.* Solid State Commun., 1978, 27, N 12. p. 1263–1264. Paramagnetic Ag/ AlO in α-guartz.

47. *Feigl F.I., Anderson I.H.* Defects in crystalline guartz electron paramagnetic resonance of E vacancy center associated witn germanium impurity. J. Phys. Chem. Sol., 1976, 31, N 4, p. 575–596.

48. *Ochida* Yoshishade. ESR studies of phoshorium centers in – guartz. J. Phys. Soc. Japan, 1977, 42, N 6, p. 1937–1941.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава 1. Минералого-геохимические особенности месторождений горного хрусталя. 5

Глава 2. Кристаллохимические характеристики кварца. 13

Кристаллическая структура. 13
Параметры элементарной ячейки 14
Элементы-примеси 17
Включения 26
Морфологические особенности. 32
Растворимость 38
Твердость и некоторые другие свойства 40

Глава 3. Кристаллофизические характеристики кварца. 43

Упругие и термические характеристики 43
Пьезоэлектрические и диэлектрические характеристики 46
Кристаллооптические константы, теплопроводность и теплоемкость . . . 48

Глава 4. ЭПР и оптическая и инфракрасная спектроскопия структурных дефектов кварца. 50

ЭПР и оптические характеристики Al-центров. 51
Активные центры в кристаллах с примесью германия и фосфора. 56
Исследование структурной примеси железа 61
Изучение парамагнитных центров в кристаллах с примесью галлия, вольфрама, магния, кальция и титана. 65
Радиационные дефекты в кварце непримесной природы 69
Инфракрасные спектры поглощения (основные колебания) 72

Глава 5. Применение ИК-спектроскопии в области 3200–3650 $см^{-1}$ для изучения условий роста кварца. 77

Водородсодержащие дефекты 77
ИК-спектры и условия роста 79
Влияние химического состава и окраски на особенности ИК-спектров . . 86

Глава 6. Типоморфные особенности и реальная структура кварца как индикатор условий образования месторождений 93

Зонально-секториальная окраска кварца и синхронизация процессов минералообразования 95
Определение генетического и формационного типа месторождений по типоморфизму кварца 100
Определение кислотности – щелочности растворов по особенностям дефектов кварца 105
Оценка уровня эрозионного среза и масштабов скрытого оруденения по кварцу 111

Заключение 119

Список литературы 121

ПРИРОДНЫЙ КВАРЦ
И ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Редактор издательства Н.В. Венгерцева
Обложка художника В.Б. Строганова
Художественный редактор Г.Н. Юрчевская
Технический редактор Л.Н. Фомина
Корректор Т.В. Чирикова
Операторы Е.Р. Левочкина

Н/К

Подписано в печать 23.07.85. Т–14766 Формат $60 \times 90^{1}/_{16}$. Бумага офсетная № 1. Набор выполнен на наборно-пишущей машине. Гарнитура „Пресс–роман" Печать офсетная. Усл.печ.л. 8,0. Усл.кр.-отт. 8,25. Уч.-изд. л. 9,0. Тираж 500 экз. Заказ 2408 /12668-2 Цена 50 коп. Заказное.

Ордена "Знак Почета" издательство "Недра",
103633, Москва, К–12, Третьяковский проезд, 1/19

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва Ж-33, Волочаевская, 40.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!
В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НЕДРА"
ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ НОВЫЕ КНИГИ

ВАСЮТИНСКИЙ Н.А. Стехиометрия горных пород. 1986. – 15 л., – 2 р. 30 к.

Обобщены сведения стехиометрии горных пород Земли, Луны, метеоритов и их искусственных аналогов. Установленные стехиометрические закономерности увязаны с минеральным составом пород и диаграммами состояния различных окисных и силикатных систем, распространены на земную кору и мантию. Описана классификация горных пород, основанная на их стехиометрии, рассмотрены вопросы происхождения горных пород, механизм магматической дифференциации. Существующие представления о происхождении Земли и ее горных пород дополнены установленными закономерностями стехиометрии.

Для научных работников – геологов, минералогов, петрографов.

ВОЙТКЕВИЧ Г.В., БЕССОНОВ О.А. Химическая эволюция Земли. 1986. – 18 л. 2 р. 90 к.

Изложены новые представления о возникновении и развитии Земли на основе современных данных геохимии и космохимии. Рассмотрены становление химического состава Земли, роль радиоактивных изотопов, возникновение сложных органических соединений, дифференциация мантии и образование первых магматических пород, а также химическая эволюция биосферы, океана и атмосферы. Вопросы химической эволюции земной коры и отражение ее в эволюции металлогении изложены с использованием последних данных геохимии изотопов и химической термодинамики.

Для научных работников – геологов и геохимиков.

КОГАН Р.И. Интервальные оценки в геологических исследованиях: Справочное пособие. 1986. 13 л. – 65 к.

Приведено систематизированное описание построения доверительных интервалов (интервальных оценок) для средних значений как одномерных геологических переменных (содержаний полезных и вредных компонентов в рудном теле, элементов-индикаторов в геохимическом ореоле, мощности разведуемых объектов, ширины эндогенных ореолов), так и многомерных (запасов руды, линейных продуктивностей ореолов, мультипликативных и аддитивных отношений элементов). Охарактеризованы эффективные статистические методы сравнения и классификации геологических объектов. Методика расчетов проиллюстрирована примерами решения типовых геологических задач.

Для специалистов, занимающихся применением современных математических методов в геологии.

КУЧАЙ В.К., ЧУЧАДЕЕВ Д.Н., КИМ А.Н. Вероятностный геологический прогноз по косвенным изображениям. 1986. – 18 л. – 1 р. 10 к.

Рассмотрены методы прогноза геологических явлений на основании аппарата распознования образов по косвенным изображениям. В основу положены байесовская стратегия принятия решений и идеи о распознавании сигналов на фоне помех. Приведены результаты практического применения разработанных методик при прогнозировании ряда месторождений, инженерно-геологическом и сейсмическом районировании конкретных территорий. Освещены методические вопросы краткосрочного пространственно-верменного сейсмического прогноза и вероятностного прогнозирования на основе аэрокосмической информации.

Для геологов производственных организаций, занимающихся применением математических методов для прогнозирования геологических явлений.

ЛЫСЕНКО М.П. Глинистые породы Русской платформы. 1986. – 20 л. – 1 р. 30 к.

Описаны глинистые породы различного геологического возраста (от докембрия до антропогена), встречающиеся на территории Русской платформы. Приведены основные сведения о распространении и мощности глинистых пород, их составе (химическом, минеральном, гранулометрическом), свойствах (физических, физико-химических, механических). Рассмотрено влияние тектонических, историко-геологических факторов и палеогеографических условий на состав, свойства глинистых пород и их эволюцию.

Для геологов, грунтоведов, инженеров-геологов и других специалистов, связанных с изучением глинистых пород.

МИНЕРАЛЫ благородных металлов: Справочник / Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н. и др. 1986. – 20 л. – 1 р. 40 к.

Изложены обобщенные данные о природных соединениях около 200 благородных металлов. Рассмотрены главные геохимические особенности благородных металлов. Подробно охарактеризованы химический состав, физические свойства и способы диагностики минералов благородных металлов. Приведено большое число новых микрозондовых и рентгеноструктурных анализов минералов, кривых дисперсий отражения (в том числе впервые для ультрафиолетовой области спектра). Составлены диагностические таблицы для ускоренного определения микровключений благородных металлов.

Для минералов и геохимиков, а также специалистов в области переработки и комплексного использования минерального сырья.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, или заказать через отдел "Книга-почтой" магазина
№ 17 – 199178, Ленинград, В.О., Средний проспект, 61.

Издательство "Недра"

50 коп.

НЕДРА