

т. 12

ГЕОЛОГИЯ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ



МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВНИИСИМС)

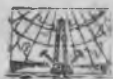
---

ТРУДЫ

ТОМ XII

# ГЕОЛОГИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЬЕЗОСЫРЬЯ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»  
Москва 1970 г.

**Геология и экспериментальные исследования.** М., изд-во «Недра», 1970, 164 стр.

XII том трудов ВНИИСИМС включает статьи, отражающие основные направления научных исследований, проводимых в институте в последние годы.

В нем рассматриваются вопросы геологического строения и формирования месторождений пьезооптического сырья, экспериментального моделирования процессов природного минералообразования и синтеза минералов. Широко освещаются вопросы геолого-структурных особенностей месторождений исландского шлата, геохимические исследования на кварцевых месторождениях из различных регионов Советского Союза.

Всеобразно решены вопросы оценки хрусталености пегматитов и кварцевых жил (использованы микроанализ химического состава водных вытяжек из кристаллов кварца и закономерности распределения в них полезного компонента). Большое внимание уделяется изучению газовой жидких включений как в естественных, так и в искусственных кристаллах, а также поведению водно-солевых систем при различных термодинамических параметрах.

Ряд статей посвящен синтезу минералов. Приводятся сведения получения блоков кристаллов фторфлогопита в условиях медленного охлаждения расплава, а также результаты исследований о влиянии степени переохлаждения расплава на формы роста кристаллов фторфлогопита.

В сборник включены также материалы, касающиеся геолого-экономической оценки месторождений пьезооптического сырья и рациональных методов их разведки.

Таблиц 37, иллюстраций 64, библиография — 221 название.

#### **РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:**

*В. П. Бутузов* (отв. редактор), *Л. Н. Хетчиков* (зам. отв. редактора), *И. Н. Аникин*, *В. С. Балицкий*, *Г. Н. Безруков*, *Н. П. Ермаков*, *Е. Я. Кивеленко*, *С. Н. Кондрашов*, *И. А. Островский*, *Л. И. Цинбер*, *С. С. Горюхов*, *И. И. Нестерова* (отв. секретарь)

# ГЕОЛОГИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И РАЗВЕДКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

---

УДК 553.3/9

*Н. И. Андрусенко*

## ГЕОЛОГО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА ДАЙКОВОГО ТИПА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Описываемое месторождение исландского шпата — одно из интереснейших месторождений оптических кристаллов.

Район его сложен преимущественно вулканогенно-обломочными образованиями кореучанской свиты нижнего триаса мощностью от 60 до 200 м с отдельными выходами пермских континентальных песчано-сланцевых угленосных отложений ереминской и стерлинской свит. На площади месторождения широко распространены интрузивные траппы, представленные главным образом мелкими секущими телами и реже — крупными пластообразными залежами долеритов.

Положение района вблизи восточного борта Тунгусской синеклизы обуславливает широкое развитие в нем дизъюнктивных нарушений, а также наличие пликативных структур высокого порядка в виде небольших куполовидных и валобразных поднятий с пологими крыльями (Андрусенко, Кузовкин, 1962).

Многочисленные разрывные нарушения, большей частью залеченные магматическими трапповыми телами, пересекают краевые части этих пликативных структур, реже они наблюдаются в их средних частях. Среди дизъюнктивных нарушений преобладают короткие (не более 1—2 км в длину), линейные и неправильные формы, крутопадающие разрывы северо-восточного и северо-западного направлений при подчиненном количестве субширотных и субмеридиональных нарушений. Кроме линейных разрывов часто встречаются полукольцевые и кольцевые структуры, а также приподнятые горстообразные блоки пермских пород с амплитудой вертикальных перемещений вдоль ограничивающих взбросов, достигающей 150 м. Контакты осадочных и вулканогенно-обломочных пород по границам этих структур сопровождаются брекчированием и проявлениями гидротермальной минерализации.

Подобные районы в пределах Тунгусской синеклизы, представляющие собой вулканотектонические узлы (Вязов, 1965; Касьян, 1961), перспективны на исландский шпат. Большой интерес представляют перспективные нарушения, одно из которых (называется Тунгусско-Мункамбинским разломом) контролирует описываемое месторождение. Разлом простирается в северо-восточном направлении почти на 200 км и имеет

кругое (70—85°) падение на юго-восток. Заполняющая нарушение серия кулисообразных трапповых даек длиной от первых десятков метров до 1 км и мощностью от 15 до 40 м образует в рельефе гряды с превышением от 1,5 до 10 м. Форма даек линзовидная с грубопараллельными контактами. В плане некоторые из них имеют извилистые очертания.

Трапповые дайки, как правило, интенсивно раздроблены и вмещают гидротермальную минерализацию, иногда со скоплениями исландского шпата.

Характеризуемое месторождение связано с зоной крупноглыбового дробления одной из таких трапповых даек. Открыто оно в 1959 г. Ф. П. Плакиным и впоследствии изучалось и разведывалось Р. М. Павелкиным, А. Н. Барановым, В. В. Дроновым, М. Е. Крековым, С. А. Кузовкиным, В. А. Семенюком и другими при участии автора.

Геологическая структура месторождения характеризуется следующими особенностями.

Круто падающая на юго-восток под углом 70—85° трапповая дайка длиной 550 м и мощностью 17—22 м залегает среди агломератовых туфов нижнекорвунчанской свиты нижнего триаса, сильно хлоритизированных, карбонатизированных и ожелезненных в ореоле до 100 м.

Дайка сложена порфировыми микродолеритами в краевых частях и мелко-среднезернистыми нормальными и лейкократовыми долеритами с участками миндалекаменной текстуры — в средних. В теле долеритов встречаются «ксенолиты» туфогенных пород размером до 6—7 м в поперечнике, являющиеся провесами кровли или тектоническими блоками, а также мощные (до 15 м) жилы кремнисто-карбонатных пород. Вдоль восточного и с перерывами — вдоль западного контактов повсеместно прослеживаются скарнированные маломощные зоны — от 20 см до 1—1,5 м.

Вся внутренняя часть дайки представляет собой зону интенсивно раздробленных и измененных пород, насыщенную выделениями гидротермальных минералов. В пределах зоны отмечаются участки крупноглыбового дробления долеритов, с которыми связаны промышленные скопления исландского шпата.

Шпатовая зона крупноглыбового дробления имеет линзовидную форму и вытянута по простиранию траппового тела. Местами, где дроблению подвергались и его боковые части, прямолинейный контур зоны несколько усложняется изгибами и раздувами. Характерно максимальное развитие крупноглыбового дробления у поверхности. На глубине 25 м и на флангах месторождения крупноглыбовое дробление сменяется мелкообломочным, и зона постепенно выклинивается.

Зона крупноглыбового дробления отличается мозаично-блоковым строением (рис. 1). Она состоит из отдельных дезориентированных блоков долеритов, промежутки между которыми заполнены кальцитом или брекчированной и перетертой вплоть до рыхлой массы гидротермально измененной породой (магнетито-долеритовой брекчией). Размеры блоков от 20—50 см до 3—4 м в поперечнике.

Крупные блоки мелкозернистых и миндалекаменных долеритов остаются сравнительно свежими. Гидротермальным перерождением (в основном скарнированием) захвачены только их краевые части мощностью до 10 см. Долериты во внутренних частях таких блоков лишь слабо затронуты хлоритизацией и карбонатизацией наиболее ранних стадий изменения.

Крупные блоки свежих пород сильно трещиноваты. По различию в ориентировке трещин, отдельности в блоках и в боковых перемещенных частях траппового тела можно судить о степени дезориентировки блоков и иногда о направлении перемещения. Некоторые блоки пересе-

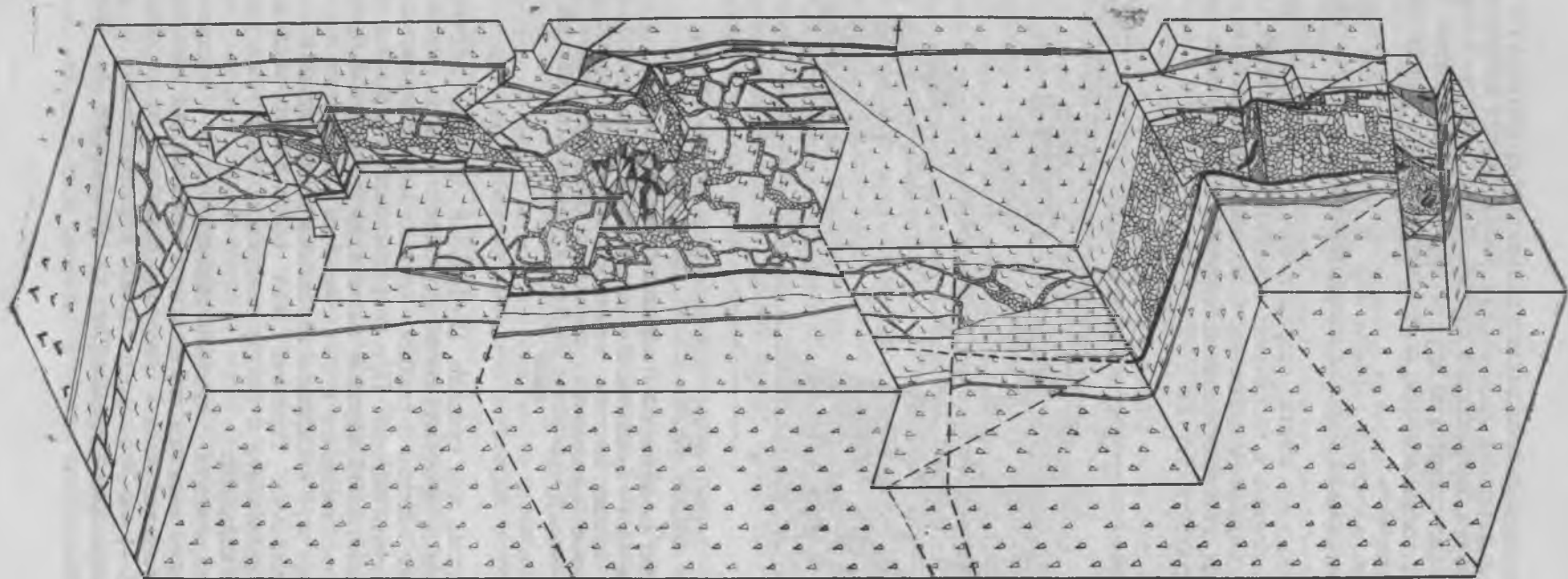


Рис. 1. Блок-диаграмма месторождения исландского шпата дайкового типа  
 1 — туф агломератовый; 2 — долерит тонко- и мелкозернистый, неизменный; 3 — долерит миндалекаменный мелко- и среднезернистый, слабо измененный; 4 — кремнисто-карбонатные породы; 5 — скарнированные породы; 6 — жилы магнетита, прослеженные и предполагаемые; 7 — жилы и гнезда кальцита; 8 — кристаллы исландского шпата; 9 — линии тектонических нарушений

чены тонкими вертикальными прожилками кальцита и цеолитов, а также горизонтальными кальцитовыми прожилками, являющимися апофизами мощных кальцитовых тел. Встречаются крупные блоки, которые в верхних частях зоны бывают оторгнуты друг от друга на расстояние до 3—4 м, а на глубине соприкасаются, постепенно сменяясь интенсивно трещиноватыми долеритами.

Трапповые блоки, кремнисто-карбонатные и рудные обломки, а также магнетито-долеритовая брекчия сцементированы жилами кальцита.

Скопления исландского шпата сосредоточены в пределах зоны крупноглыбового дробления в нескольких продуктивных участках, для которых характерно наличие мощных (до 6 м) многокамерных кальцитовых жил и крупных минерализованных погребов с гигантскими кристаллами исландского шпата (рис. 2).

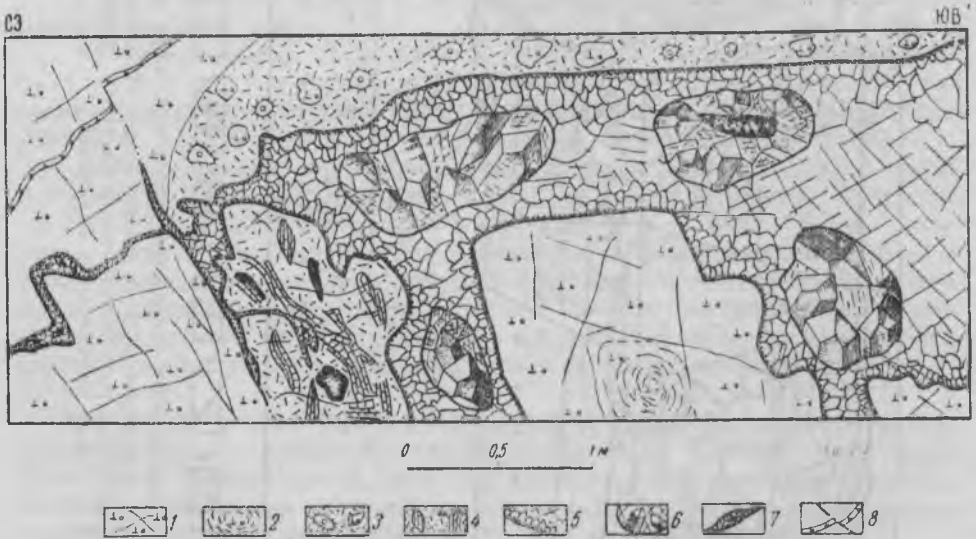


Рис. 2. Строение многокамерной П-образной кальцитовой жилы

1 — миндалекаменный долерит с трещинами; 2 — скорлуповатая отдельность; 3 — долеритовая брекчия; 4 — обломки магнетита и кремнисто-карбонатной породы; 5 — жильный кальцит; 6 — области с крупными кристаллами исландского шпата; 7 — гнезда и прожилки кальцита; 8 — смещение цеолитовых прожилков по сколовой трещине

Кальцитовые жилы, как правило, П-образной формы, подчиненной форме заполняемых промежутков между блоками пород; контакты между кальцитовыми жилами и глыбами крепких малоизмененных долеритов четкие и прямолинейные. При соприкосновении с рыхлой гидротермально переработанной породой (магнетито-долеритовой брекчией, сильно карбонатизированным и ожелезненным долеритом и т. п.) контуры кальцитовых жил становятся неровными и извилистыми.

Симметрично-зональное строение жил обусловлено последовательной сменой от зальбандов к центру следующих текстурных разновидностей жильного кальцита.

1. Мелкокристаллическая призальбандовая зона мощностью 0,5—1,5 см, сложенная мелкими шестоватыми кристаллами полупрозрачного и прозрачного кальцита I генерации величиной от нескольких миллиметров до 0,5—1 см. Эта зона нарастает непосредственно на ровную поверхность вмещающей породы или на облегающие ее тонкие десминовые корочки.

2. Зона индукционных шестоватых кристаллов II генерации мощностью от 20 см до 0,5—1 м развивается непосредственно за первой зоной после некоторого перерыва. Она представлена тесно сросшимися кристаллами грубоизометричной или удлинённой формы, изобилующими индукционными гранями, величина их от 1—1,5 см до 0,2—0,3 м. В местах неплотного соприкосновения индивидов развиваются ограниченные двойникованные формы, напоминающие кристаллы — «бабочки». Иногда в пределах этой текстурной зоны отмечается перерыв, фиксируемый тонким зияющим швом, изредка заполненным глинистым или мучнистым карбонатным материалом.

3. Зона развития крупных кристаллов стесненного роста, слагающих середину кальцитовых жил в их раздувах, наиболее поздняя по времени образования. Сложена она хорошо оформленными в головках грубопризматическими кристаллами III генерации, отвечающими стадии друзового роста жилы. Кристаллы тесно соприкасаются своими основаниями, но головки их резко индивидуализированы. Некоторые жилы «многокамерного» строения (см. рис. 2); в пределах сравнительно короткого отрезка (3—4 м) в них наблюдается несколько областей развития крупных кристаллов, которые располагаются как в середине жил, так и вблизи их зальбандов. Наличие нескольких камер в пределах одного жильного тела (при условии постепенного перехода между ними и предыдущей зоной шестоватых кристаллов) объясняется заполнением остаточных полостей. В редких случаях в таких крупнокристаллических обособлениях остаются небольшие пустоты (от 3 до 5 см), стенки которых покрыты мелкими кристаллами IV генерации с головками скаленоэдрического облика и искаженным призматическим основанием. Иногда остаточные полости или промежутки между головками крупных кристаллов бывают заполнены марганцовистыми темно-коричневыми сажистыми охрами, предохраняющими исландский шпат от разрушения. В других случаях между кристаллами находится мелоподобный порошковидный кальцит.

Крупные минерализованные полости (погребов) с кристаллами свободного роста располагаются в зоне крупноглыбового дробления и тяготеют к висячему боку траппового тела. Размеры их достигают 10—15 м в длину и 2—3 м в поперечнике. Они ориентированы в северо-восточном направлении и имеют субгоризонтальное залегание. Один из погребов был приурочен к выклинивающейся части крупной кальцитовой жилы, являясь ее продолжением на юго-восток. Из полости извлечено свыше 40 гигантских кристаллов исландского шпата. Другой крупный погреб залегал примерно в средней части мощной кальцитовой жилы, составляя большую ее часть.

Для минерализованных полостей-погребов характерно почти полное отсутствие жильного кальцита. Кристаллы исландского шпата растут лишь на дне полостей (рис. 3). Это, очевидно, связано не только с условиями роста (движение минералообразующих растворов шло преимущественно снизу), но и с широко проявленными процессами обрушения кровли погребов вместе с прикрепленными к своду кристаллами. Вследствие этого в погребов между вертикально ориентированными хорошо оформленными кристаллами встречаются обломки кристаллов кальцита, мелкие обломки пород кровли, а также рыхлая, иногда интенсивно карбонатизированная, обохренная и хлоригизированная дресвянистая масса.

Кристаллы свободного роста представлены двойникованными по викалоиду индивидами призматического габитуса и достигают в длину 2—3 м при ширине 60 см. Основные дефекты кристаллосырья — трещины, механические двойники и тонкая замутненность.

Образованию продуктивной минерализованной зоны крупноглыбового дробления предшествовал длительный период тектонического развития и гидротермальной деятельности, выразившейся в метасоматической переработке раздробленных пород и отложении комплекса минералов в тектонических трещинах и полостях.

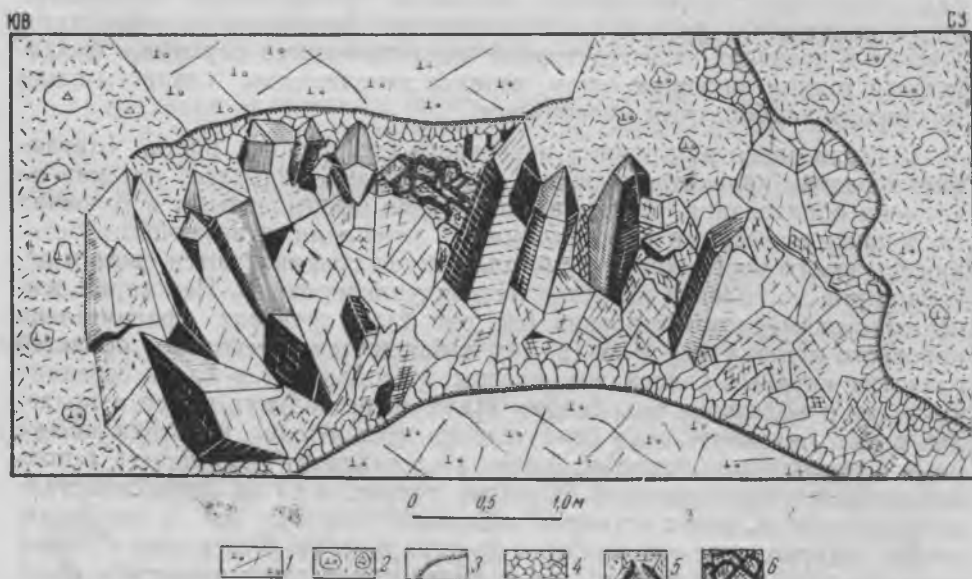


Рис. 3. Крупный минерализованный погреб с гигантскими кристаллами исландского шпата

1 — миндалекаменный долерит с трещинами; 2 — рыхлая долерито-туфовая брекчия; 3 — мелкокристаллический кальцит; 4 — шестоватые кристаллы; 5 — гигантские призматические кристаллы и блоковый кальцит; 6 — корка натечного кальцита на поверхности блокового кальцита

Детальное изучение структуры месторождения, проведенное нами вместе с А. Н. Барановым, В. В. Дроновым и О. М. Салтыковым, позволило установить четыре этапа его формирования: 1) доамагматический; 2) прототектонический; 3) постмагматический, или «рудный», в котором выделяется три стадии; 4) пострудный. Многоэтапность формирования обусловила мозаично-блоковую структуру месторождения.

В доамагматический этап определились главные направления трещиноватости. Установлено (рис. 4), что еще в этот этап возникла ослабленная зона северо-восточного направления. Вдоль нее произошло образование Тунгусско-Мункамбинского разлома глубокого заложения, в который затем внедрилась трапповая магма. Древними по возрасту являются также трещины северо-западного простирания (азимут падения  $235-245^\circ$ ,  $\angle 85-90^\circ$ ), вмещающие интрузивные тела.

В прототектонический этап в процессе сжатия в трапповой дайке образовались трещины отдельности и котракционного отслоения, а также ослабленные зоны.

Для шпатовосного интрузива характерны параллелепипедальные формы отдельности, сменяющиеся в эндоконтактовых частях и по границам разновидностей долеритов плитчатой отдельностью. Трещины, образующие плитчатую отдельность, обычно не минерализованы; реже они выполнены кальцитом и десмином.

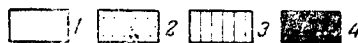
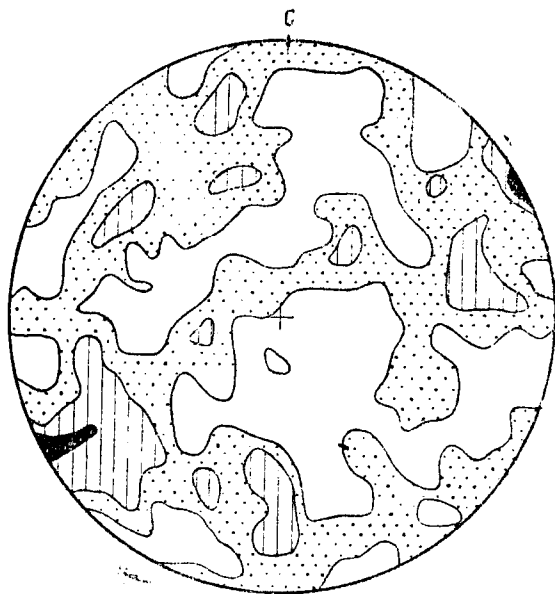


Рис. 4. Круговая диаграмма ориентировки трещин в туфах (271 замер)  
 1 — 0,0—0,6%; 2 — 0,6—3%; 3 — 3—6%; 4 >6%

Параллелепипедальная отдельность часто переходит в скорлуповатую, особенно широко развитую в миндалекаменных долеритах центральной части интрузива. На круговой диаграмме (рис. 5) изображена ориентировка трещин отдельности в трапповой дайке.

В результате сокращения объема при консолидации дайки вдоль контактов с вмещающими туфами и между текстурными разновидностями долеритов внутри дайки образуются трещины отслоения северо-восточной ориентировки, обусловившие возникновение ослабленных зон. Позднее вдоль них происходила циркуляция остаточных позднемагматических растворов, сопровождавшаяся выполнением миндалин и автометасоматозом зернистых долеритов. Развитие ослабленных зон было наиболее интенсивным со стороны висячего бока, в результате чего в дальнейшем здесь образовались крупные шпатоносные полости.

Постмагматический, или рудный, этап характеризуется проявлением интенсивных тектонических напряжений, оказавших основное влияние на формирование структуры месторождения. Он сопровождался гидротермальным изменением пород и рудоотложением, протекавшими в три стадии.

*В первую стадию* происходило скарнообразование и выделение основной массы магнетита, здесь же отмечались тектонические импульсы, ведущие к приоткрыванию ранее заложенных трещин и развитию процессов брекчирования.

Наиболее ранними являются взбросо-сбросовые подвижки по контактам долеритов и туфов и продольные разрывы в средней части траппового тела. Следующие по времени — взбросо-сдвиги субширотного и субмеридионального простирания, круто падающие на юго-восток и юго-запад. Они вызвали незначительные смещения контактов трапповой дайки (амплитуда не превышает 1—1,5 м) и обусловили вдвигание блоков туфогенных пород в боковые части долеритового тела. По плоскостям смещения наблюдаются глина трения и зеркала скольже-

ния. Взбросо-сдвиговые нарушения, образующиеся в условиях непрерывного растяжения, но меняющегося плана деформаций, вызывали растрескивание жестких блоков долеритов и их брекчирование.

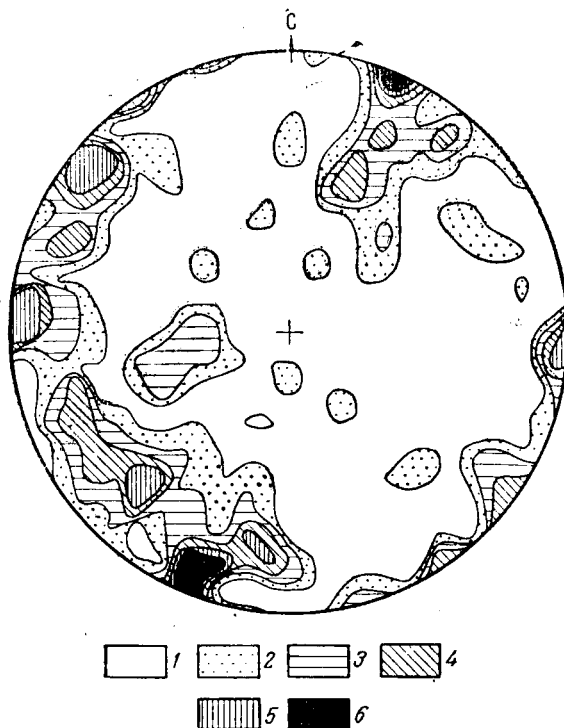


Рис. 5. Круговая диаграмма ориентировки трещин отдельности в трапповых дайках (113 замеров)

1 — 0—1%; 2 — 1—2%; 3 — 2—3%; 4 — 3—4%; 5 — 4—5%; 6 >5%

Гидротермальная деятельность этой стадии протекала в определенной последовательности. Вначале происходила карбонатизация в экзо-контактных частях дайки, распространившаяся во вмещающие туфы по многочисленным трещинам домагматического этапа на расстояние до 100 м. Затем под воздействием высокотемпературных растворов, проникавших по ослабленным приконтактным швам, образовались скарнированные приконтактные зоны. На векторной диаграмме ориентировки контактов трапповых тел с вмещающими туфами (рис. 6) показано одновременно и направление скарнированных зон. Скарны, кроме того, окаймляют тектонические блоки туфов в висячем или лежащем боках дайки и распространяются по трещинам отдельности во внутренние части интрузивного тела.

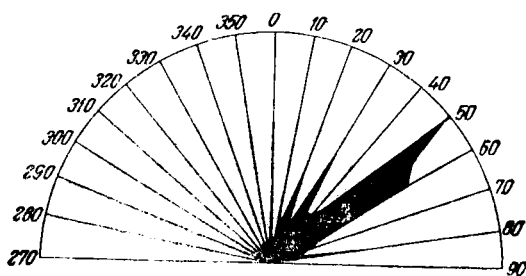


Рис. 6. Роза-диаграмма простирания контактов трапповых тел

В конце этой стадии выделялась основная масса магнетита, выполняющего протяженные трещины северо-восточного простираения внутри дайки и параллельно ее контактам (рис. 7, б). В эту же стадию началось образование сильно хлоритизированной магнетито-долеритовой брекчии.

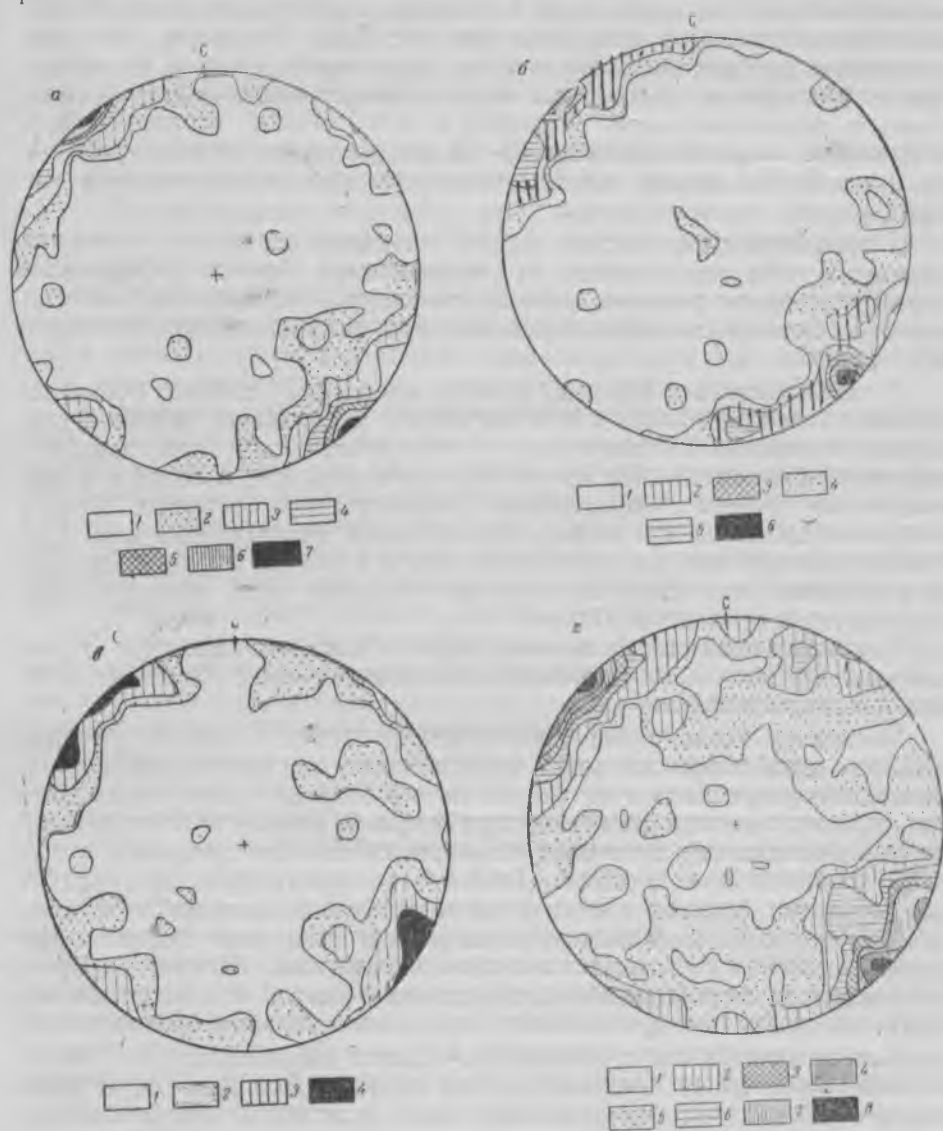


Рис. 7. Круговые диаграммы ориентировки минерализованных трещин в трапной дайке:

*а* — кремнисто-карбонатные жилы (109 замеров): 1 — 0—0,9%; 2 — 0,9—3%; 3 — 3—6%; 4 — 6—9%; 5 — 9—12%; 6 — 12—15%; 7 — >15%; *б* — магнетитовые жилы (82 замера): 1 — 0—1,2%; 2 — 3—6%; 3 — 9—12%; 4 — 1,2—3%; 5 — 6—9%; 6 — >12%; *в* — десминовые прожилки: 1 — 0—0,7%; 2 — 0,7—3%; 3 — 3—6%; 4 — >6%; *г* — малоомощные жилы и прожилки кальцита: 1 — 0—0,4%; 2 — 1,2—2,4%; 3 — 3,6—4,8%; 4 — 6—7,2%; 5 — 0,4—1,2%; 6 — 2,4—3,6%; 7 — 4,8—6%; 8 — >7,2%

*Вторая стадия* — промежуточная. Она характеризуется тектоническими движениями типа сбросов с незначительными амплитудами. Этот процесс сопровождался повторным приоткрыванием приконтактовых трещин и дроблением долеритовой брекчии, местами превращенной в рыхлую рассланцованную массу. Внутри трапной дайки происходило значительное приоткрывание трещин северо-восточного направления с

частичным обрушением обломков туфогенных пород в местах прогиба кровли траппового тела. В конце стадии трещины северо-западного направления, пересекающие контакты трапповых тел, обновлялись.

Этот период характеризуется интенсивной карбонатизацией раздробленных пород вплоть до полного замещения их кальцитом, а также отложением мощных (до 5—6 м) карбонатных тел линзовидной формы, ориентированных вдоль интрузива (см. рис. 7, а). Растворы при этом выносили из долеритов большую массу кремнезема, который отлагался в порах и кавернах карбонатных пород. Следует подчеркнуть, что деятельность гидротермальных растворов в этот период ограничивалась центральной полостью (ширина 10—15 м) северо-восточного простирания, заключенной между двумя параллельными магнетитовыми жилами.

В приконтактных частях дайки направленность тектонических нарушений тоже унаследована от предыдущих этапов деформаций. Здесь происходили разрывы сплошности скарпированных зон с образованием маломощных карбонатных жил и прожилков северо-восточного простирания.

С третьей стадией крупноглыбового дробления связано образование мощных кальцитовых жил и погребов с исландским шпатом, разрывных нарушений близширотного и меридионального простирания с незначительным смещением контактов трапповых даек, а также широкое развращение трещин с обрушением и перемещением жестких блоков долеритов, дроблением и разворотом обломков магнетитовых жил. Дроблению подвергались центральная полоса и особенно висячий бок дайки, вследствие чего здесь образовалась большая часть полостей—кристаллизаторов исландского шпата.

Подвижки этой стадии носили взбросо-сдвиговый характер с амплитудой вертикальных перемещений не более 1—3 м; боковые перемещения достигали 6 м.

Поскольку экранирующие магнетитовые жилы в стадию крупноглыбового дробления оказались нарушенными, гидротермальные растворы могли устремляться по трещинам и в боковые части траппового тела, проникая иногда во вмещающие туфы. В начале этой стадии растворы, обогащенные щелочами, отлагали по мелким трещинам и пустотам докальцитовые цеолиты. Наиболее распространены крутопадающие прожилки десмина северо-восточного и северо-западного простирания (см. рис. 7, в). Фиксируется несколько генераций десмина, разделенных интерминерализационными перерывами. Наличие борозд скольжения на десмине и кальците указывает на то, что активные тектонические подвижки продолжались до конца минералообразования.

Кальцитовые жилы с исландским шпатом пересекают все минеральные образования предшествующих стадий. Большая часть маломощных кальцитовых жил и прожилков выполняет подновившиеся крутопадающие трещины северо-восточного направления. Реже встречаются сравнительно пологие ( $\angle 44\text{—}50^\circ$ ) кальцитовые жилы близширотного направления (азимут простирания  $50\text{—}70^\circ$ ) и еще реже — субширотные крутого ( $\angle 75\text{—}90^\circ$ ) падения (см. рис. 7, г). Ориентировка мощных кальцитовых тел зависит от формы промежутков между дезориентированными блоками долеритов.

К тектоническим движениям пострудного этапа относятся разрывные нарушения взбросо-сдвигового типа, секущие поперек трапповую дайку в близширотном и близмеридиональном направлении, продольные трещины сколового типа северо-восточного направления, наблюдаемые в боковых частях дайки и пересекающие мощные кальцитовые жилы, а также субгоризонтальные сколовые трещины. Свидетельством проявления пострудной тектоники являются также широко рас-

пространенные в кристаллах исландского шпата трещины и механические двойники.

Пострудные перемещения характеризуются тем же планом тектонических напряжений и в основном совпадают с дорудными тектоническими швами. Исключение составляют лишь пологопадающие трещины, которые появляются только в пострудный этап, вероятно, в связи с уплотнением и проседанием пород, разрыхленных на глубине под влиянием гидротермально-метасоматических процессов в предшествующие этапы.

Приведенная характеристика геолого-структурных особенностей месторождения позволяет сделать следующие выводы.

1. Месторождение дайкового типа контролируется региональным разломом, с которым пространственно совпадают проявления магматизма и гидротермальной деятельности.

2. Структура месторождения формировалась в течение четырех последовательных этапов, характеризующихся единым планом деформаций с преобладанием нарушений северо-восточного направления. При этом весьма характерна унаследованность плана деформаций.

3. Развитие структуры месторождения характеризуется преобладанием в начальные этапы небольших по мощности разрывов северо-восточного направления при подчиненном значении трещиноватости иных направлений. В последнюю стадию рудного этапа наряду с продолжавшимися движениями вдоль разлома северо-восточного простирания приобрели значительный размах поперечные разрывы, нарушившие контакты траппового тела и вызвавшие образование зоны крупноглыбового дробления с перемещением блоков долеритов.

4. Зона крупноглыбового дробления контролирует наиболее позднюю кальцитовую минерализацию. Промышленная ценность шпатоносных тел зависит от степени дробления отдельных участков рудной зоны и определяется в основном их масштабом.

5. Образование крупных полостей с исландским шпатом происходило в условиях процесса приоткрывания трещин, сопровождающегося обрушением пород и их выщелачиванием. Подвижки, вызывавшие приоткрывание, были незначительными по силе и не сопровождалась дроблением.

6. Месторождения дайкового типа имеют большое практическое значение и в зонах дробления трапповых даек могут быть обнаружены в других районах Сибирской платформы. Перспективны для поисков области сгущения мелких разрывных нарушений с куполовидными, горстообразными и кольцевыми структурами в пределах развития вулканогенно-обломочных образований нижнекорвунчанской свиты нижнего триаса.

Контролирующими являются протяженные на 100—200 км разломы, заполненные кулисообразными трапповыми дайками.

#### ЛИТЕРАТУРА

Андрусенко Н. И. Геолого-генетические особенности формирования месторождений исландского шпата в интрузивных траппах Сибирской платформы (автореф. диссерт.) М., 1965.

Андрусенко Н. И., Кузовкин С. А. Роль структурных факторов в размещении месторождений исландского шпата в интрузивных траппах Сибирской платформы. Тр. ВНИИСИМС, т. 7, 1962.

Вязовов Ю. С. О кольцевых структурах в пределах Тунгусской синеклизы в связи с вопросами прогнозирования. Тр. Всесоюз. об-ва естествоиспыт. природы, т. 40, вып. 9, 1965.

Касьян Ю. Я. О поисковых предпосылках и признаках месторождений исландского шпата вилюйского типа на Сибирской платформе. Тр. ВНИИП, т. 5, 1961.

## О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРУСТАЛЕННОСТИ ПЕГМАТИТОВ И КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ ПО ХИМИЧЕСКИМ АНАЛИЗАМ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ КВАРЦА

Рост кристаллов кварца в хрусталеносных полостях происходит из гидротермальных или пневматолитовых растворов различной концентрации в широком диапазоне температур и давлений, что устанавливается при изучении газово-жидких включений. Поскольку хрусталеобразование зависит от состава растворов, то можно выявить и закономерную связь между этими процессами и количеством тех или иных элементов, входящих в гидротермы.

Качественный и количественный состав растворов в газово-жидких включениях приблизительно может быть определен химическими анализами водных вытяжек, получаемых из кристаллов различных минералов и пород.

Выражая результаты анализов в миллиграмм-эквивалентах или в виде солевых составов, нельзя количественно сравнивать данные одного анализа с данными другого, так как из различных образцов может быть получено неодинаковое количество растворов. Так, в 100 г образца кристалла кварца, интенсивно насыщенного газово-жидкими включениями, раствора будет значительно больше, чем в 100 г кристалла кварца, менее пораженного включениями. В результате в одном растворе будет зафиксировано, например, 3 мг  $\text{Na}^{1+}$  на 100 г образца, а в другом — 1 мг  $\text{Na}^{1+}$  тоже на 100 г образца даже при одинаковом относительном количестве  $\text{Na}^{1+}$  как в одном, так и в другом растворах.

Для сравнения анализов водных вытяжек содержание ионов в растворах принято обычно выражать в относительных величинах — процентах или процент-эквивалентах (ПЭ) отдельно для анионов и катионов. В данной статье пересчет химических анализов произведен на ПЭ не раздельно для катионов и анионов, а для всех ионов, которые наиболее часто и в значительных количествах обнаруживаются в водных вытяжках из кварца:  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ ,  $\text{F}^{1-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^{1-}$ . При пересчете сумма миллиграмм-эквивалентов принимается за 100 ПЭ, а ПЭ для каждого иона легко определяется как частное от деления количества миллиграмм-эквивалента соответствующего иона на сумму миллиграмм-эквивалентов (табл. 1).

Пересчет микрохимического анализа пробы из кварцевых жил Урала

Содержание	K <sup>1+</sup>	Na <sup>1+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>1-</sup>	F <sup>1-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>1-</sup>	Сумма
мг/100 г	1,53	11,29	—	2,04	21,3	0,72	0,18	—	
мг-экв × 1000	39,1	491	—	102	602	37,9	2,8	—	127,
ПЭ	3,1	38,5	—	8,0	47,2	3,0	0,2	—	100

В статье приведены лишь средние значения ПЭ по кварцам отдельных месторождений и провинций (табл. 2).

При изучении вопроса о роли тех или иных элементов в процессе хрусталеобразования установлено: из восьми ионов (K<sup>1+</sup>, Na<sup>1+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>1-</sup>, F<sup>1-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>1-</sup>) K<sup>1+</sup> и Na<sup>1+</sup> наиболее активны, способствующие растворению кварца (Бутузов, Брятов, 1957; Хитаров, 1952). Cl<sup>1-</sup> и F<sup>1-</sup>, по данным И. Г. Ганеева (1963), удерживают кремнезем в растворе. Кристаллы кварца хорошего качества в пегматитах образовались в существенно натриевых хлоридных растворах (Ермаков, 1960; Захарченко, 1960). Увеличение концентрации СаО в растворах резко снижает концентрацию кремнезема (Бабушкин, Матвеев, Мчедлов-Петросян, 1965), а следовательно, наличие кальция, а также магния и некоторых других элементов в гидротермальных растворах понижает способность их к хрусталеобразованию.

Исходя из указанных предпосылок, для характеристики хрусталеносности кварцевых жил и пегматитов вводятся два коэффициента — K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub>.

Коэффициент K<sub>1</sub> представляет собой отношение суммы ПЭ ионов Mg и Са к сумме ПЭ анионов:

$$K_1 = \frac{\text{ПЭMg}^{2+} + \text{ПЭCa}^{2+}}{\text{ПЭCl}^{1-} + \text{ПЭF}^{1-} + \text{ПЭSO}_4^{2-} + \text{ПЭHCO}_3^{1-}}$$

Этот коэффициент характеризует количественное взаимоотношение Mg и Са с анионами и влияние их на хрусталеобразование. Таким образом, K<sub>1</sub> — коэффициент способности гидротермальных растворов к хрусталеобразованию. При меньших значениях его существует большая вероятность образования кристаллов кварца в природных условиях, так как в этом случае калий и натрий легче заимствуются из вмещающих пород, а кремнезем удерживается в растворах.

Коэффициент K<sub>2</sub> равен сумме ПЭ ионов щелочных металлов и анионов Cl<sup>1-</sup> и F<sup>1-</sup>: K<sub>2</sub> = ПЭK<sup>1+</sup> + ПЭNa<sup>1+</sup> + ПЭCl<sup>1-</sup> + ПЭF<sup>1-</sup>. Данный коэффициент указывает на относительное содержание отмеченных ионов в растворах, на продолжительность процесса хрусталеобразования (растворение и переотложение кремнезема). Следовательно, K<sub>2</sub> — коэффициент масштаба хрусталеносности. Высокие его значения предполагают значительные проявления хрусталеносности.

Необходимо отметить, что по вычисленным коэффициентам определяется только относительная способность гидротермальных растворов к хрусталеобразованию и возможная продолжительность этого процесса, так как при этом не учитываются геолого-структурная обстановка, масштабы гидротермальной деятельности и термодинамические условия во время формирования пегматитов и кварцевых жил.

Прежде чем сопоставить коэффициенты различных месторождений, следует сравнить значения коэффициентов K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub> для хрусталеносных пегматитов Западного Тарбагатая.

Средние значения ПЭ химических анализов растворов из макровключений и водных вытяжек и значения коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$ 

Место взятия пробы	Пробы	ПЭ ионов								Коэффициенты		
		KI+	NaI-	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	ClI-	FI-	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Сумма	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
Пегматиты Украины	Кристаллы кварца (макровключения)	0,4	27,2	2,9	25,8	13,9	—	10,8	19,0	100	0,66	41
Пегматиты Украины	Кристаллы кварца	0,2	7,6	5,5	36,8	15,4	0,1	14,7	19,7	100	0,86	23
	Кварц «ядерный»	2,4	33,8	3,7	12,6	22,1	2,1	10,2	13,1	100	0,34	60
Пегматиты гранитного массива Кент	Кристаллы кварца	6,0	29,0	1,6	14,6	38,7	0,1	3,4	6,6	100	0,33	74
	Кварц «ядерный»	8,7	32,1	0,4	11,4	41,0	0,4	3,7	2,3	100	0,25	82
Пегматиты Западного Тарбагатая	Кристаллы кварца из хрусталеносных пегматитов	2,0	36,9	—	9,0	39,9	0,1	4,4	7,7	100	0,17	79
	Кварц «ядерный» из хрусталеносных пегматитов	0,6	38,9	0,3	9,7	39,6	—	3,6	7,3	100	0,2	79
	Кристаллы кварца из всех групп пегматитов	0,7	36,8	0,5	17,6	27,0	1,6	7,5	8,3	100	0,41	66
	Кварц «ядерный»	0,2	29,1	0,7	22,2	23,5	0,9	11,2	12,2	100	0,48	54
Пегматиты Майдантала	Кристаллы кварца	0,8	33,4	0,1	14,2	38,7	2,0	2,0	7,9	100	0,28	76
	Кварц «ядерный»	—	42,4	—	10,0	41,9	—	1,6	4,1	100	0,3	84
Кварцево-полевошпатовые жилы Майдантала	Кристаллы кварца	—	25,1	—	29,3	22,0	13,0	1,8	8,8	100	0,64	60
	Кварц жильный	—	29,7	—	26,3	23,7	—	3,8	16,5	100	0,6	53
Пегматиты массива Кенколь	Кристаллы кварца	1,9	17,2	0,2	29,5	40,6	—	2,4	8,2	100	0,58	60
	Кварц «ядерный»	1,0	19,7	0,4	29,0	45,8	—	1,2	2,9	100	0,59	66
Пегматиты Камба	Кристаллы кварца	1,8	22,4	0,3	28,1	29,7	0,1	9,3	8,3	100	0,6	54
	Кварц «ядерный»	1,0	26,7	2,2	19,2	28,0	7,3	7,1	8,5	100	0,42	62
Пегматиты Катбара	Кристаллы кварца	—	12,5	14,8	16,2	—	17,0	21,0	18,5	100	0,55	30
Пегматиты массива Бектау-Ата	Кристаллы кварца	0,2	2,4	—	52,2	18,9	3,2	23,1	—	100	1,16	25
	Кварц «ядерный»	—	—	—	73,7	19,8	2,0	4,5	—	100	2,8	22
Кварцевые жилы Урала I <i>Актюбинская</i>	Кристаллы кварца из жил в плагногранитах	4,4	25,0	4,1	22,5	27,2	0,7	7,3	8,8	100	0,6	57

	Кристаллы кварца из хрусталеносных жил . . . . .	3,7	40,8	0,1	7,3	37,8	2,1	1,4	6,8	100	0,16	84
Кварцевые жилы Урала I	Кварц из жил в плагногранитах . . . . .	1,8	39,8	0,4	14,7	34,4	0,7	2,8	5,4	100	0,35	77
	Кристаллы кварца из слабохрусталеносных жил . . . . .	4,7	19,2	11,5	26,7	18,2	—	11,5 <sup>?</sup>	8,2	100	1,01	42
Кварцевые жилы Урала II	Кварц жильный из слабохрусталеносных и нехрусталеносных жил . . . . .	2,2	19,9	2,8	27,6	22,7	2,3	5,0	17,5	100	0,64	47
	Кристаллы кварца . . . . .	0,5	22,7	—	26,4	30,8	—	—	19,6	100	0,52	54
Кварцевые жилы Восточной Сибири	Кристаллы кварца . . . . .	0,7	24,3	—	25,4	41,9	1,5	1,0	5,2	100	0,51	68
	Кварц жильный . . . . .	2,3	21,7	—	28,2	33,7	3,0	2,7	8,4	100	0,59	61
Кварцевые жилы Западного Казахстана	Кристаллы кварца . . . . .	2,0	21,8	6,6	18,9	33,3	—	0,5	16,9	100	0,51	57
	Кварц жильный . . . . .	1,0	19,5	5,4	33,7	13,7	—	9,0 <sup>v</sup>	17,7	100	0,96	34
Кварцевые жилы Верхне-Буренского района	Кристаллы кварца . . . . .	7,2	24,1	19,5	7,2	18,0	—	7,1	16,9	100	0,64	49
	Кварц жильный . . . . .	9,0	11,5	21,1	7,2	16,5	—	10,4 <sup>к</sup>	24,3	100	0,55	37
Кварцевые жилы Верхоянья	Кристаллы кварца . . . . .	—	10,8	6,7	33,5	6,8	—	—	42,2	100	0,82	18
	Кварц жильный . . . . .	—	13,7	—	38,6	9,0	—	7,4 <sup>v</sup>	31,3	100	0,81	23
Полиметаллическое месторождение Северо-Западного Кавказа	Кристаллы кварца . . . . .	—	4,4	10,9	35,3	3,8	—	8,1 <sup>v</sup>	37,5	100	0,94	19
	Кварц жильный . . . . .	—	23,2	14,0	28,7	10,7	—	5,5 <sup>v</sup>	17,9	100	1,25	34
Пегматиты и кварцевые жилы вышеречисленных месторождений	Кристаллы кварца из пегматитов . . . . .	1,3	23,6	1,7	26,3	25,0	1,5	9,6	11,0	100	0,6	51
	Кристаллы кварца из кварцевых жил . . . . .	2,8	21,8	5,9	23,5	26,5	0,3	4,6	14,6	100	0,64	51
	Кристаллы кварца из пегматитов и кварцевых жил . . . . .	1,9	22,8	3,5	25,2	25,7	1,0	7,4	12,5	100	0,62	51
	Кварц «ядерный» из пегматитов . . . . .	2,5	29,4	1,3	19,4	29,1	1,8	7,6	8,9	100	0,44	63
	Кварц жильный из кварцевых жил . . . . .	2,2	24,2	3,5	25,5	25,1	1,1	5,6	12,8	100	0,65	53
	Кварц «ядерный» и жильный из пегматитов и кварцевых жил . . . . .	2,4	26,8	2,5	22,3	27,2	1,5	6,5	10,8	100	0,54	58

K Mg Ca Cl F CaCO<sub>3</sub> HCO<sub>3</sub> Σ K<sub>2</sub> K<sub>2</sub>

Примечание: Химические анализы взяты из работ Ю. Н. Ануфриева, В. С. Аплонова, Л. Ш. Базарова, В. С. Балицкого, В. И. Бергеря, С. Н. Венедиктова, М. Г. Гуревича, А. И. Захарченко, Е. Д. Иньшина, В. А. Калюжного, А. Е. Лисицина, В. Н. Любофеева, А. А. Москалюк, И. М. Овчинникова, В. С. Польшковского, Л. А. Приказчикова, П. С. Пузанова, В. А. Смирновой, Я. Н. Соколова, В. Н. Труфанова.

На графике (рис. 1) отмечается уменьшение коэффициента  $K_1$  и соответственно увеличение  $K_2$  при переходе от хрусталеносных пегматитов, генетически связанных с гранитоидами главной фазы, к хрусталеносным пегматитам, родственным лейкократовым гранитам дополнительной фазы внедрения. Многолетние геологоразведочные работы подтверждают вывод, устанавливаемый по коэффициентам  $K_1$  и  $K_2$ . Характерен резкий скачок в значениях коэффициента  $K_1$  для высоко- и слабохрусталеносных пегматитов, генетически связанных с лейкократовыми гранитами, но залегающих в порфиритах. Причем высокохрусталеносный пегматит является непосредственным продолжением гранитной апофизы, а слабохрусталеносный почти целиком расположен в порфиритах, лишь пересекая маломощную гранитную дайку. Все это свидетельствует о том, что при помощи коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$  можно фиксировать и влияние вмещающих пород на способность гидротермальных растворов к хрусталеобразованию.

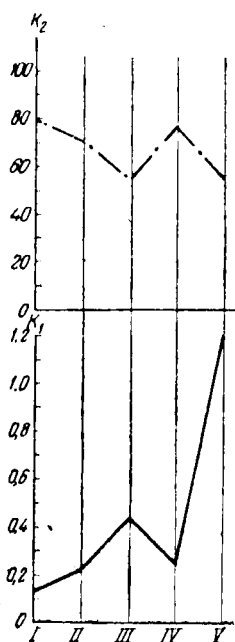


Рис. 1. Значения коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$  для кристаллов кварца пегматитов Западного Тарбагатая  
 I — высокохрусталеносные пегматиты в лейкократовых гранитах; II — менее хрусталеносные пегматиты в лейкократовых гранитах; III — хрусталеносные пегматиты в гранодиоритах; IV — высокохрусталеносный пегматит в порфиритах; V — слабохрусталеносный пегматит в порфиритах

Наименьшие значения  $K_1$  для жильного кварца и кристаллов кварца отмечаются для пегматитов Западного Тарбагатая, Кента и Майдантала, кварцевых жил Урала (см. табл. 2, рис. 2).  $K_1$  точек  $A_1$  и  $a_1$  вычислен по анализам водных вытяжек, полученных из кварцев хрусталеносных пегматитов,  $K_2$  по этим же анализам (точки  $A_2$  и  $a_2$ ) также имеет наилучшие значения.

Близкие значения коэффициентов для ядерного кварца и кристаллов кварца указывают на то, что растворы как при формировании кварцевых ядер пегматитов, так и при росте кристаллов кварца в полостях были идентичными.

Отчетливо заметна разница в значениях коэффициентов для кварцев хрусталеносных (точки  $B_1$  и  $b_1$ , рис. 2), менее хрусталеносных и нехрусталеносных кварцевых жил Урала. Значительные колебания наблюдаются в значениях  $K_1$  и  $K_2$  для жильного кварца и кристаллов кварца. Видимо, по мере формирования хрусталеносных кварцевых жил характер гидротермальных растворов менялся в результате заимствования Ca и Mg из вмещающих пород.

Для кварцевых жил Западного Казахстана характерно многостадийное образование, перекристаллизация раннего кварца и формирование минерализованных полостей в поздние стадии. Это находит отражение и в значениях коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$ . Так, для поздних кварцев

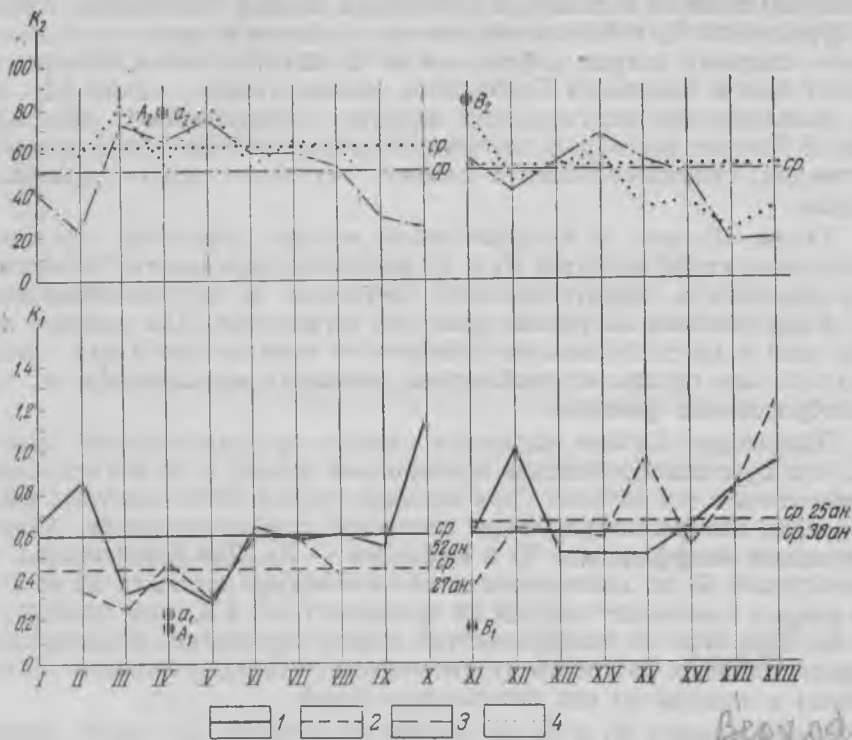


Рис. 2. Значения коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$  для кварцев различных месторождений горного хрусталя

Пегматиты: I — Украины (анализы растворов из макровключений), II — Украины (анализы водных вытяжек), III — массива Кент (Центральный Казахстан), IV — Западного Тарбагатая (Восточный Казахстан), V — Майдантала (Киргизия), VI — кварцевополевошпатовые жилы Майдантала; пегматиты: VII — массива Кенколь, VIII — Каиба (Центральный Казахстан), IX — массива Катбар (Центральный Казахстан), X — массива Бектау-Ата (Центральный Казахстан). Кварцевые жилы: XI — в плагиогранитах (Урал), XII — в гнейсах, песчаниках, различных сланцах (Урал); XIII — Урала, XIV — Алдана, XV — Западного Казахстана, XVI — Верхне-Буреинского района, XVII — Верхояния; XVIII — кварц из полиметаллического месторождения Северо-Западного Кавказа

1 —  $K_1$  для кристаллов кварца; 2 —  $K_2$  — для кварца жильного и «ядерного»; 3 —  $K_2$  — для кристаллов кварца; 4 —  $K_2$  для кварца жильного и ядерного

замечается резкое уменьшение значений  $K_1$  и увеличение  $K_2$  по сравнению с таковыми для ранних кварцев. Следовательно, подобные изменения значений коэффициентов могут свидетельствовать о наложенной хрусталености или о подтоке дополнительных гидротермальных растворов.

На рис. 2 показаны также коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  для кварцев одного из полиметаллических месторождений Северного Кавказа. По полученным значениям коэффициентов (для кристаллов кварца  $K_1=0,94$ ,  $K_2=19$ ; для жильного кварца  $K_1=1,25$ ;  $K_2=34$ ) установлено, что способность гидротермальных растворов к хрусталеобразованию исключительно низка, а масштабы хрусталености ничтожны.

Коэффициенты для кристаллов кварца Воьны равны:  $K_1$  0,66 и 0,86, а  $K_2$  — 23 и 41 (см. табл. 2 и рис. 2). По-видимому, анализируемый материал был получен в основном из вторичных включений. Судя по описанию включений (Приказчиков, 1966), они имели значительные размеры (до 20 см в длину) и находились вблизи залеченных трещин. Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$ , полученные по анализам водных вытяжек из самого позднего кварца кристаллов из пегматитов Кента, Майдантала, Бектау-Аты и Западного Тарбагатая, соответственно равны 1,23 и 42, что дополнительно подтверждает наличие во включениях кристаллов кварца Воьны растворов, которые по своему составу приближаются к растворам, существовавшим в момент затухания роста кристаллов кварца.

Таким образом, по предложенному методу пересчета анализов и вычисления коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$  возможно определять потенциальную способность гидротермальных растворов к хрусталеобразованию при формировании кварцевых жил или пегматитов. Для полного представления о хрусталеносности конкретного пегматитового или кварцевого тела или группы их необходимо учитывать все влияющие на хрусталеобразование факторы.

Полученные данные позволяют сделать предварительный вывод о том, что хрусталеобразование в кварцевых жилах и пегматитах может происходить в тех случаях (при наличии других благоприятных факторов), если минералообразующие растворы характеризуются низкими значениями коэффициента  $K_1$  и высокими —  $K_2$ . Для большинства месторождений  $K_1$  по химическим анализам водных вытяжек из кристаллов кварца и жильного кварца не превышает 0,7, а  $K_2$ , как правило, более 50. При этом по коэффициентам можно определять происхождение гидротермальных растворов (остаточные или дополнительные привнесенные) и влияние на них вмещающих пород.

Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  вычислены по средним значениям химических анализов водных вытяжек из кварцев по отдельным месторождениям, что повышает их достоверность. В дальнейшем для более надежного сопоставления результатов анализов, как справедливо отмечает Д. Н. Хитаров (1965), необходимо унифицировать условия получения водных вытяжек и повысить точность химического анализа. Особенно важно получать водные вытяжки отдельно из первичных и вторичных газовой-жидких включений (Ходаковский, 1965). Химические анализы такого материала позволили бы объективнее характеризовать природные минералообразующие растворы на различных этапах и стадиях формирования хрусталеносных тел.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Госстройиздат, 1965.
- Бутузов В. П., Брятов Л. В. Исследование фазовых равновесий части системы  $H_2O-SiO_2-Na_2CO_3$  при высоких температурах и давлениях. «Кристаллография», т. 2, вып. 5, 1957.
- Ганеев И. Г. О возможной форме кремнезема в гидротермальных растворах. «Советская геология», 1963, № 12.
- Ермаков Н. П. Гранитные пегматиты, силекситы и кварцолиты Казахстана. Докл. сов. геол. на XXI сессии Международн. геол. конгресса. Изд-во АН СССР, 1960.
- Захарченко А. И. Хрусталеносные пегматиты, кварцевые линзы и жилы Майдантала. В сб.: «Мат-лы по неметалл. полезн. ископ.», ВСЕГЕИ, № 2, 1960.
- Приказчиков Л. А. О химизме кварцобразующих растворов в пегматитах Воьны. Тр. ВНИИСИМС, т. IX, 1966.

Хитаров Д. Н. Изучение состава и других особенностей газовой-жидких включений в минералах на современном этапе. В сб.: «Минеральные микровключения». Изд-во «Наука», 1965.

Хитаров Н. И. Экспериментальная характеристика устойчивости кварца и миграция кремнезема в гидротермальных условиях. Тр. IV совещ. по эксперимент. петрогр. и минералог., вып. 2. Изд-во АН СССР, 1952.

Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газовой-жидких включений в минералах. В сб.: «Минералогическая термометрия и барометрия». Изд-во «Наука», 1965.

УДК 553.061.2:553.87(235.36)

*В. П. Петров*

## О ГЕНЕЗИСЕ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ АЛДАНА

Кварцевые жилы, широко развитые на Алдане, приурочены к кварцитовым толщам иенгрской серии, слагающим самые низы местных архейских отложений. Д. С. Коржинский (1936) относит эти толщи к наиболее глубинным ступеням метаморфизма — к так называемой безгроссуляровой фации. Метаморфизм резко сказался на минеральном составе этих пород. В связи с этим в толще иенгрских кварцитов постоянно встречаются биотитовые, гранатовые и турмалиновые разности, местами — прослойки силлиманита, изредка наблюдается ослоденение. Мощность кварцитовой толщи, по определению Е. М. Лазыко (1956), измеряется несколькими сотнями метров, в некоторых случаях достигает 1—2 км.

Кварцитовой иенгрской толще свойственна слоистость. Слагающие ее слои могут быть как тонкослоистыми, так и толстослоистыми; мощность в первом случае измеряется сантиметрами, во втором достигает 1 м. Слоистость видна как в чередовании слоев, несколько различающихся по составу, так и по прослойкам совершенно иного, не кварцитового состава. Весьма характерны в этом отношении тонкослоистые силлиманитовые кварциты, в которых прослойки кварцита (10—15 см) перемежаются с существенно силлиманитовыми породами (до 1 см).

Как кварциты, так и другие породы местного протерозоя прорваны многочисленными гранитоидными, аплитовыми и пегматитовыми жилами; реже встречаются крупные гранитные массивы. В крупных массивах и в большинстве жил состав гранитов обычный: три его главных минерала — кварц, калиевый и плагиоклазовый полевые шпаты составляют примерно по 30% породы каждый, остальные минералы не более 10%. Кроме нормальных гранитов, среди жильных пород встречаются и лейкократовые их разности, особенно обогащенные кварцем. Весьма распространена приуроченность таких жил к кварцитовым толщам; в других породах они встречаются только в том случае, если последние находятся в контакте с кварцитами. Структура лейкократовых гранитоидов равномернозернистая, состав кварцево-полевошпатовый, количество кварца достигает 60—80% от всей породы, остальные 20—40% породы составляет преимущественно калиевый полевой шпат. Несмотря на обогащенность породы кварцем явлений замещения им каких-либо первоначальных минералов породы не наблюдалось — все структурные признаки свидетельствуют о прямой кристаллизации минералов, слагающих породу,

Очень интересно обогащение кварцем некоторых пегматитовых жил. Примером их может служить жила одного из обнажений в местности Холодный. В правой стороне обнажения, изображенного на рис. 1, пересекающая её жила относительно мало мощная и сложена крупнозернистым лейкократовым гранитоидом; ближе к центру обнажения (с зарисовки) она имеет раздуд и приобретает характер зональной пегма-

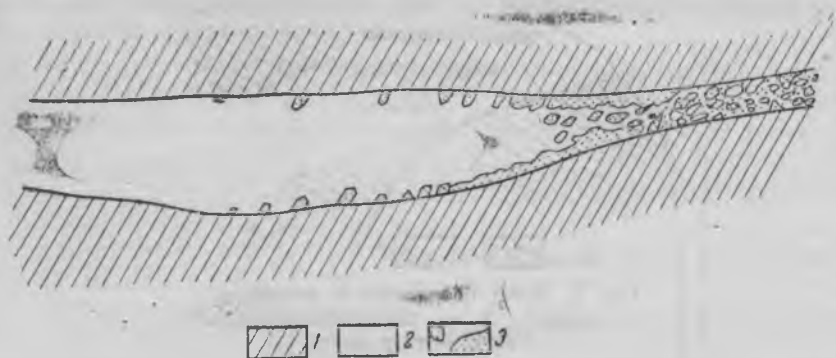


Рис. 1. Обнажения богатой кварцем пегматитовой жилы с кварцевым ядром, переходящим в «интрузивное» кварцевое тело  
1 — кварцит; 2 — кварцевое ядро; 3 — полево шпат

титовой жилы. По зальбандам здесь располагается калиево-полевошпатовая оторочка, состоящая из крупных кристаллов, выросших на вмещающий кварцит. Поверхность оторочки, обращенная в сторону мелкозернистого кварцевого ядра, занимающего центральную часть жилы, крустифицирована. Если проследить жилу влево, то видно, что полевошпатовых кристаллов в ней становится меньше, уменьшаются также мощность оторочки и число слагающих жилу кристаллов. Еще дальше оторочка начинает разрываться и, наконец, переходит в серию мелких кристаллов полевого шпата, нарастающих в зальбанде жилы на кварцит; в промежутке между этими кристаллами кварц «ядра» непосредственно налегает на вмещающий кварцит. В самой левой части обнажения полевого шпата в жиле уже нет: кварцит здесь сечется жилой мономинерального равномернозернистого кварца. Особенность этого обнажения заключается в том, что в нем на расстоянии нескольких метров можно наблюдать переход от гранитной жилы к жиле кварца. Последняя, правда, отличается характерной равномернозернистой структурой, не встречающейся в обычных гидротермальных кварцевых жилах.

Переходы гранитоидов в кварцевую жилу удается наблюдать не очень часто, но кварцевые жилы, сложенные массивным равномернозернистым (гипидиоморфнозернистым) кварцем, вполне тождественные жиле в левом краю описанного только что обнажения, встречаются на Алдане довольно часто. В качестве примера можно указать на одну из жил в местности Пустынный (рис. 2), для которой характерно кроме своеобразной структуры и массивности слагающего жилу кварца секуще залегание и наличие апофиз.

Описанные выше кварцевые жилы по структуре слагающего их кварца, его массивности и взаимоотношениям с жильными гранитоидами и вмещающими породами напоминают интрузивные магматические породы. Эта особенность жил была отмечена давно, и они неоднократно описывались как магматические образования. Е. М. Лазько (1945, 1956) в свое время такие массивные кварцевые породы считал магматическими и называл их кварцевыми анатектитами. По его же свидетельству, Д. П. Чернышкова описывала их как кварцолиты, т. е., существенно

кварцевые магматические породы. Магматическими же считал эти породы и В. И. Серпухов (Лазько, 1956), относя обогащенные кварцем гранитоиды, связанные с кварцевыми интрузивами, к ультракислым разностям гранитоидов типа норсфильдитов и арizonитов.

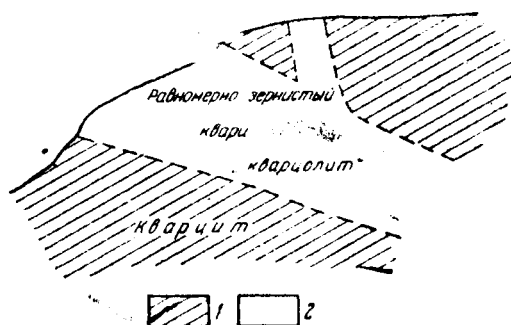


Рис. 2. Жила кварцолита в кварцитах  
1 — кварцит; 2 — равномернозернистый кварц — кварцолит

Об «интрузивных» взаимоотношениях кварцолитов — мономинеральных кварцевых пород равномернозернистой структуры и слоистых кварцитов для области распространения кварцитов на Полярном Урале упоминал А. Н. Алешков (1937). Однако термин кварцолит в последних своих работах А. Н. Алешков толковал очень широко, относя к кварцолитам не только кварцевые породы с интрузивным залеганием, но и те, которые некоторые исследователи считали типичными метаморфическими кварцитами. Впрочем и сам А. Н. Алешков (1937) различает собственно «кварцолиты — палингенные кварциты» и «кварцито-кварцолиты» — переходные породы между кварцолитами и кварцитами. По его мнению, внедрение кварцолитовых масс следовало за интрузией гранитной магмы. С этой же фазой магматизма он связывал и формирование жил горного хрусталя.

Взаимоотношения кварцитов и кварцолитов на Урале такие же, как у кварцитов и кварцевых анатектитов на Алдане. В обоих случаях наблюдается ассоциация массивных кварцевых пород с кварцитами и их генетическая связь с гранитоидными породами, т. е. эти термины синонимичны.

Следует отметить, что и Е. М. Лазько и А. Н. Алешков считали «палингенез» или «анатексис» (что, в сущности, одно и то же) ведущими процессами в образовании кварцевых пород (кварцолитов, кварцевых анатектитов).

Представление об интрузивной природе массивных кварцевых пород у большинства исследователей не нашло поддержки. Однако механизм образования и особенности так называемых интрузивных чисто кварцевых пород оставались непонятными.

Экспериментальная работа Д. Кеннеди (1962) и его сотрудников\* несколько уточняет данный вопрос. Авторы этой работы показали, что в условиях высоких давлений и температур пары воды обладают способностью растворять очень большое количество кремневой кислоты (кварца). В условиях, близких к критической точке в системе  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  (давление 9,7 кбар, температура 1080°C), летучая фаза на

\* Работа Д. Кеннеди и др. была выполнена в 1960—1961 гг. После ее выхода из печати было опубликовано еще несколько работ по тому же вопросу, в этих работах внесены некоторые поправки в цифры, полученные Д. Кеннеди, но основные ее положения в общем подтверждаются. Поскольку работа Д. Кеннеди наиболее общая, то в дальнейшем мы ссылаемся только на нее.

75% по весу состоит из кремневой кислоты и лишь на 25% из водных паров (рис. 3), причем растворение  $\text{SiO}_2$  идет очень быстро. Водные флюидные растворы, содержащие до 50%  $\text{SiO}_2$ , оказались достаточно подвижными, а более богатые  $\text{SiO}_2$  — очень вязкими.

Способность паров воды в условиях больших давлений быстро растворять огромные количества кремневой кислоты (в летучей фазе  $\text{SiO}_2$  по весу в три раза больше, чем их растворителя — паров воды!) может служить объяснением этому явлению.

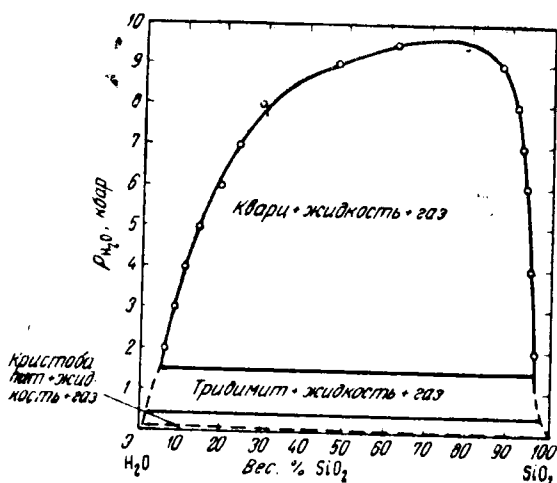


Рис. 3. Весовые проценты составов вдоль верхней трехфазной границы в системе  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  (по Д. Кеннеди, 1960з)

Как было отмечено, формирование всего алдано-слюдянского комплекса, в том числе и иенгрской кварцитовой толщи, шло на очень больших глубинах. О высоких температурах метаморфизма кварцитов свидетельствует также и наличие в породах иенгрской кварцитовой серии около пос. Суонтиита силлиманита устойчивой фазы, а в районе пос. Золотинка — и кианита. Это позволяет предположить, если принять схему Кларка (1961), что общие температуры метаморфизма в районе пос. Сонтиита превышали  $700^\circ\text{C}$ , а давление 10—15 кбар. Внедрение магматического расплава в кварциты и его кристаллизация приводили в этих условиях к освобождению водных паров и интенсивному дополнительному растворению кварца в них, чего не могло происходить на меньших глубинах (при меньших общих давлениях).

Следует отметить, что реакционный принцип Боуэна, рассматривающий возможность ассимиляционных процессов, не противоречит высказанным выше представлениям; кварц располагается в реакционном ряду ниже калиевых полевых шпатов, и поэтому кварцевый материал может растворяться в полевошпатовом расплаве.

Относительно богатый водой существенно кремневый флюид, образующийся при метаморфизме кварцевых пород, нельзя назвать магмой. Если сопоставить приведенные выше температуры и давления, преобладавшие при метаморфизме алданских кварцитов, то, по данным Д. Кеннеди, можно ожидать по весу в этом флюиде до 40% кремневой кислоты. Это типичный газовый раствор, но весьма концентрированный, поэтому и кристаллизация его дает полнокристаллические мономинеральные кварцевые породы. Понятна также и кристаллизация полевого шпата, если его вещество присутствует в растворе (полевой шпат, видимо, относительно менее растворим, чем кварц).

Наблюдаемые соотношения позволяют предположить, что в первые этапы внедрения гранитной магмы в кварциты, находившиеся в условиях высоких температур и давлений, могли кристаллизоваться только нормальные аплиты. Позднее, при остывании и обогащении остаточной магмы водной составляющей, насыщение последней кварцевым веществом, очевидно, могло происходить уже за счет интенсивного растворения материала кварцитов. Летучая фаза при этом оказывалась весьма концентрированным раствором кремнекислоты. Снижение температуры или давления вызывало кристаллизацию высококонцентрированных растворов; из них выпадало большое количество равномернозернистого мономинерального кварца, что вело к образованию кварцевых анатектитов — кварцолитов.

Следует отметить, что кварцолитовые тела обычно приурочены к тем же районам, где встречаются крустифицированные гидротермальные жилы. Как правило, последние в этом случае образуются после кварцолитовых тел. Особенности поведения кремнекислоты в водных растворах могут, по нашему мнению, объяснить и эту закономерность. Подъем местности и сопровождающее его снижение общего давления и температуры должны были привести, как это следует из данных Д. Кеннеди, к резкому снижению концентрации кремнекислоты в растворе до норм, обычных для водных растворов (из таких растворов могло выпасть относительно немного кремнекислоты), и формированию гидротермальных кварцевых жил, выполняющих самые поздние трещины.

Таким образом, становятся понятными не только форма и взаимоотношение массивных кварцевых тел — кварцолитов — с гранитоидами и кварцитами, но и территориальная приуроченность гидротермальных кварцевых жил к кварцитовым толщам, а также и другие особенности, отмечавшиеся упоминаемыми и другими исследователями. Во-первых, это одинаковый состав акцессорных минералов в кварцитах, кварцолитах и кварцевых гидротермальных жилах, а во-вторых, температурные взаимоотношения. Палеотермометрические измерения показали, что температура образования кварцевых кристаллов в гидротермальных жилах Алдана составляет 250—300°C, т. е. намного ниже температур, при которых формировались кварцолиты (это следует из приведенного выше кварц-кианит-силлиманитового равновесия).

Генезис, близкий к генезису кварцолитов, имеют, видимо, и многие другие кварцевые тела, сложенные равномернозернистым кварцем и лишенные пустот. Таковы, очевидно, «согласные жилы», описываемые на Полярном Урале. Можно предположить, что своеобразие их также связано с кристаллизацией из высококонцентрированных растворов, но более разбавленных, чем те, из которых образовались кварцолиты.

Можно сделать еще ряд интересных геологических выводов из установленного явления исключительно высокой растворимости кремнекислоты в водном паре при высоких температурах и давлениях. Д. Кеннеди указывал, что эта особенность может помочь правильно понять генезис кварцевых ядер в пегматитовых жилах. Выше была показана возможность по облику кварцевых тел судить об условиях их образования: равномернозернистые, массивные кварцевые тела могут возникать, по-видимому, только в условиях метаморфизма высоких ступеней, гидротермальные жилы, содержащие крустифицированные пустоты, — при метаморфизме низких ступеней. Исходя из этого, возрастную последовательность секущих кварцевых тел, залегающих среди Алданских кварцитов, можно объяснить только сменой ступеней метаморфизма. Таким образом, Алдан и Полярный Урал являются интересными примерами связи литологического состава материнских толщ, характера метаморфизма, магматизма и гидротермальной деятельности.

## ЛИТЕРАТУРА

Алешков А. Н. Геологический очерк района г. Неройки. В сб.: «Приполярный Урал», вып. 6. Изд-во СОПСА АН СССР, 1937.

Коржинский Д. С. Архейские мраморы Алданской плиты и проблема фаций глубинности. Тр. ЦНИГРИ, вып. 71, 1936.

Лазько Е. М. Кварциты и кварцевые анатектиты юго-западной части Алданской плиты. Изв. АН СССР, сер. геол., 1945, № 2.

Лазько Е. М. Геологическое строение западной части Алданского кристаллического массива. Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1956.

Griggs and Kennedy G. C. A simple apparatus for high pressures and temperatures. Am. J. Sci., 254, 722—735, 1956.

Kennedy G. C., Wasserburg C. J., Heard H. C., Newton. The upper three-phase region in the system  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ . Conference on Very High Pressure, № 4, 1960; Am. J. Sci., 260, № 7, 1962.

Clark S. P. A redetermination of equilibrium relations between kyanite and sillimanite. Am. J. Sci., 259, November 1961, 641.

## К ВОПРОСУ О ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВЕ МИНЕРАЛОВ

Пьезоэлектрический эффект, представляющий собой электризацию кристаллов при механических деформациях, имеет большое практическое значение как для кристаллографической диагностики (определение симметрии кристаллов), так и для современной техники. Пьезоэлектрические кристаллы используются в качестве стабилизаторов и фильтров радиотехнических частот, излучателей и приемников ультразвуковых колебаний, пьезометров, виброметров, звукозаписывающих устройств, модуляторов света и т. д.

Теоретически доказано, что пьезоэлектрические явления возможны лишь в кристаллах, лишенных центра симметрии, т. е. в кристаллах, относящихся к следующим 20 классам:

- $C_1$  (триклинная сингония);
- $C_2, C_s$  (моноклинная сингония);
- $C_{2v}, D_2$  (ромбическая сингония);
- $C_4, C_{4v}, S_4, D_4, D_{2d}$  (тетрагональная сингония);
- $C_3, C_{3v}, D_3$  (тригональная сингония);
- $C_6, C_{6v}, D_6, C_{3h}, D_{3h}$  (гексагональная сингония);
- $T_d, T$  (кубическая сингония).

Кристаллы кубического класса  $O$ , хотя и не имеют центра симметрии, обладают другими элементами симметрии, уничтожающими пьезоэлектрический эффект.

Пьезоэлектрический эффект обнаружен в кристаллах около 1700 соединений (Рез, 1960), однако в технике используется всего 10—12 веществ, из которых большинство представляет собой искусственные соединения органического или кристаллогидратного состава (дигидрофосфат аммония —  $NH_4H_2P_2O_4$ , сегнетова соль —  $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$  и др.). Из минералов и их синтетических аналогов широко используется кварц, значительно меньше — турмалин, цинкит и гринокит, причем последние два пьезоэлектрика обладают полупроводниковыми свойствами, что обуславливает специфику их применения.

Использование небольшого числа пьезоэлектриков объясняется тем, что техническое применение пьезоэлектрических кристаллов определяется не только величинами их электрических и упругих характеристик, но и другими факторами, из которых наиболее существенными являются: 1) возможность получения крупных монокристаллов; 2) стабильность пьезоэлектрических свойств во времени; 3) возможность использования кристалла при определенных температурах, механических нагрузках, вибрациях и т. д.; 4) химическая и механическая прочность материала (Копчик, 1952).

Потребность современной техники в разнообразных новых пьезоэлектрических материалах, а также разработка нового геофизического метода поисков полезных ископаемых, основанного на пьезоэлектрическом эффекте горных пород («Пьезоэлектрический метод разведки», 1964), повысили интерес к минералам-пьезоэлектрикам.

Несмотря на то, что со времени открытия пьезоэлектричества прошло много времени (1880 г.), в литературе отсутствуют сводки минералов-пьезоэлектриков. Сведения о пьезоэлектричестве минералов встречаются во многих обзорных работах по пьезоэлектричеству (Кэди, 1949; Мэзон, 1952; Копчик, 1952; Рез, 1960; Флинт, 1939; Bond, 1943), однако только в нескольких из них (Bond, 1943; Рез, 1960; Копчик, 1952) минералы выделены в самостоятельную группу. Наиболее полный список минералов-пьезоэлектриков, насчитывающий 68 названий, приведен И. С. Резом (1960).

Изучение данных литературы, а также результаты некоторых экспериментальных работ, полученных автором, позволили уточнить и дополнить список минералов, обладающих пьезоэлектрической активностью (см. таблицу). Число минералов-пьезоэлектриков (115) по отношению к общему количеству пьезоэлектрических веществ (1660) невелико и составляет всего 7%.

Величина пьезоэлектрического эффекта определена в 22 минералах из 115. Пьезоэлектрический модуль ( $d$ ) минералов, который является основной количественной характеристикой пьезоэлектрического эффекта и представляет собой коэффициент пропорциональности между электрическим зарядом и механическим усилием, возбуждающим заряд, колеблется от 0,6 до  $42 \cdot 10^{-8}$  ед. CGSE; лишь для пиролюзита он увеличивается до  $10^{-5}$  ед. CGSE.

Обращает на себя внимание тот факт, что в ряде случаев различные исследователи для одних и тех же минералов получали противоречивые результаты испытаний на пьезоэлектричество. К таким минералам относятся, например, алмаз, топаз, берtrandит, миметезит, сколецит и др. К сожалению, установить причину таких расхождений невозможно, так как исследователи очень скупо описывали изученные образцы, не указывая их химического состава, степени изменения, характера двойникования, местонахождения и т. д.

Исходя из стремления кристаллов к высшей симметрии, следует помнить о «большой наклонности многих кристаллических веществ к двойникованию и через последнее к миметированию (подражанию) более высоких степеней симметрии» (Белов, 1947). Не исключено поэтому, что для некоторых минералов симметрия завышена. В этой связи следует отметить существование пьезоэлектрического эффекта в пироморфите, миметезите, анальциме, стильбите, брюстерите, филлипсита, хабазите и в других минералах, которые в справочниках отнесены к centrosymmetric классам. Наличие в минерале пьезоэлектрического эффекта — серьезный довод в пользу нецентросимметричной структуры кристалла, поэтому, если имеющиеся сведения подтвердятся тщательной экспериментальной проверкой, возникает вопрос об уточнении данных рентгеноструктурных исследований этих минералов.

Все известные минералы-пьезоэлектрики принадлежат к 34 пространственным группам из 130 принципиально возможных, причем около 80% минеральных пьезоэлектриков относится к следующим 16 пространственным группам (в порядке убывания):  $C_{6v}^4$  —  $P6_3mc$ ;  $C_1^1$  —  $P1$ ;  $T_2^2$  —  $F\bar{4}3m$ ;  $D_3^4$  —  $P3_121$ ;  $D_3^6$  —  $P3_221$ ;  $D_{2d}^3$  —  $P4_21m$ ;  $C_2^2$  —  $P2_1$ ;  $C_2^3$  —  $C2$ ;  $D_2^4$  —  $P2_12_12_1$ ;  $C_5^4$  —  $Cc$ ;  $C_6^6$  —  $P6_3$ ;  $C_{2v}^{19}$  —  $Fdd2$ ;  $Td^2$  —  $P\bar{4}3n$ ;  $T^4$  —  $P2_13$ ;  $C_{3v}^6$  —  $R3c$ ;  $C_2^2$  —  $Pmc2_1$ .

## Минералы-пьезоэлектрики

№ п.п.	Название минерала и его химическая формула	Сингония или пространственная группа по X. Штрунцу (1962)	Максимальная величина пьезоэл. модуля ( $d$ ), ед. системы CGSE	Краткие сведения о материале, на котором был обнаружен пьезоэлектрический эффект	Ссылка на литературу по пьезоэлектричеству	Примечание
--------	--	---	---	--	--	------------

## I класс. Элементы, карбиды

1	Селен $\gamma - \text{Se}$	$D_3^4 - P3_121$ и $D_3^6 - P3_221$		Синтетические кристаллы	Рез, 1960; Шибаяева, 1964	
2	Теллур $\text{Te}$	$D_3^4 - P3_121$ и $D_3^6 - P3_221$		То же	Quentin, Thuillier, 1964.	
3	Алмаз* $\beta - \text{C}$	$O_7^4 - Fd 3m$		Кристаллы м-ний «Мир» и «Айхал» (Якутия, СССР)	Устное сообщение А. Ф. Константиновой (ЯФАН)	Данные сомнительны. Отрицательные результаты испытаний на пьезоэлектричество получены В. дер Вином (1913), Элингсом и Терпстра (1928) и другими
4	Муассанит $\alpha - \text{SiC}$	$C_{6v}^4 - P6_3mc$		Синтетический материал карборунд	Рез, 1960	

## II класс. Сульфиды, селениды

5	Сфалерит $\alpha - \text{ZnS}$	$T_d^2 - F4\bar{3}m$	$10,2 \cdot 10^{-8}$	Кристаллы из Сонора (Мексика)	Berlincourt. a oth., 1963.	
6	Шгиллеит $\text{ZnSe}$	$T_d^2 - F4\bar{3}m$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	Синтетические кристаллы	То же	
7	Тиманнит $\text{HgSe}$	$T_d^2 - F4\bar{3}m$		Мономинеральная порода неизвестного местонахождения	Bond, 1943	
8	Халькопирит $\text{Cu Fe S}_2$	$D_{2d}^{12} - I 4\bar{2}d$		Сведения отсутствуют	Greenwood, Tomboulia, 1932	Данные противоречивы. Гринвуд (1935) сообщает об отрицательных результатах испытаний на пьезоэлектричество
9	Вюрцит $\beta - \text{ZnS}$	$C_{6v}^4 - C6_3mc$	$9,7 \cdot 10^{-8}$	Природные кристаллы неизвестного местонахождения; синтетические кристаллы	Bond, 1943; Рез, 1960; Кобяков, 1966	

10	Гриннокит $\beta$ — CdS	$C_{6v}^4 - C_{63}mc$	$41,9 \cdot 10^{-8}$	Синтетические кристаллы, выращенные из газовой фазы и из расплава	Berlincourt a oth., 1963 Беляев и др., 1965	Искусственные монокристаллы и монокристаллические пленки CdS используются в технике
11	Хадмоселит $\beta$ — Cd Se	$C_{6v}^4 - C_{63}mc$	$31,5 \cdot 10^{-8}$	Синтетические кристаллы, выращенные из газовой фазы Сведения отсутствуют	Berlincourt a oth., 1963 Elings u. a., 1928	То же Отрицательные результаты испытаний на пьезоэлектричество получены Бондом (1943)
13	Полибазит* $8(Ag, Cu)_2S \quad Sb_2S_3$	$C_{2h}^2 - C2/m$		То же	Копчик и др., 1958	
14	Прустит $Ag_3AsS_3$	$C_{3v}^6 - R3c$		Кристаллы из Чаньярсилло (Чили)	Giebe u. a., 1925; Laue, 1926	
15	Пираргирит $Ag_3SbS_3$	$C_{3v}^6 - R3c$		Сведения отсутствуют	Hettich u. a., 1932	Гибе и Шейбе (1925), Лауэ (1926), Бонд (1943) сообщают об отрицательных результатах испытаний на пьезоэлектричество
16	Ульманит $NiSbS$	$T^4 - P2_13$		То же	Рез, 1960	Отрицательные результаты испытаний на пьезоэлектричество получены Гринвудом и Томбулианом (1932)
17	Молибденит* $MoS_2$	$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$		Синтетический сернистый молибден	Рез. и др., 1959	

### III класс. Галогениды

18	Нантоцит $CuCl$	$T_d^2 - F43m$		Синтетические кристаллы	Hettich u. a., 1927 (1928); Stokes, 1947; Egli, 1948; Рез и др., 1959	
19	Майерсит $AgI$	$T_d^2 - F43m$		То же	Рез и др., 1959	
20	Йодаргирит $AgI$	$C_{6v}^4 - P6_3mc$			Рез и др., 1959; Hettich u. a., 1932	Геттих и Шлииде (1928), Бонд (1943), Эгли (1948) сообщают об отрицательных результатах испытаний на пьезоэлектричество
21	Нашатырь $\alpha - NH_4Cl$	$T_d^4 - P43m$	$0,4 \cdot 10^{-8}$		Копчик и др., 1958; Кэди, 1949	

№ п.п.	Название минерала и его химическая формула	Сингония или пространственная группа по X. Штрунцу (1962)	Максимальная величина пьезоэлектр. модуля ( <i>d</i> ), ед. системы CGSE	Краткие сведения о материале, на котором был обнаружен пьезоэлектрический эффект	Ссылка на литературу по пьезоэлектричеству	Примечание
<b>IV класс. Окислы</b>						
22	Лед H <sub>2</sub> O	$C_{6v}^4 - P6_3 mc$	$5 \cdot 10^{-8}$	Синтетические кристаллы	Deubner и. а., 1960	
23	Куприт* Cu <sub>2</sub> O	$O_h^3 - Pn3m$		Сведения отсутствуют	Спр. «Минералы», 1965	
24	Бромеллит BeO	$C_{6v}^4 - P6_3 mc$	$0,7 \cdot 10^{-8}$	Синтетические кристаллы, выращенные из раствора в расплаве	Austerman а oth., 1963	
25	Цинкит ZnO	$C_{6v}^4 - P6_3 mc$	$36 \cdot 10^{-8}$	Синтетические кристаллы, полученные из газовой фазы	Hutson, 1960	Синтетические кристаллы используются в технике
26	Силленит $\gamma - \text{Bi}_2\text{O}_3$	$T_d (?)$		Искусственная модификация трехоксида висмута	Рез и др., 1959	
27	$\alpha$ -кварц $\alpha - \text{SiO}_2$	$D_3^4 - P3_121$ и $D_6^3 - P3_221$	$6,9 \cdot 10^{-8}$	Природные и синтетические кристаллы	Шубников, 1940; Кэди, 1949; Мэзон, 1952	Природные и синтетические кристаллы широко используются в технике
28	$\beta$ -кварц $\beta - \text{SiO}_2$	$D_3^4 - P6_322$ и $D_6^3 - P6_422$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	Природные кристаллы, нагретые до температуры 625°C	Cook а. oth, 1950	
29	Пиролозит* $\beta - \text{MnO}_2$	$D_{4h}^4 - P4_2/mnm$	$8,8 \cdot 10^{-8}$	Поликристаллические образцы природного пиролозита из Индии и Египта	Das, 1959; Jousef а. oth., 1965	
30	Касситерит* SnO <sub>2</sub>	$D_{4h}^4 - P4_2/mnm$		Сведения отсутствуют	Копчик и др., 1958	
31	Фергусонит $\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta}) \text{O}_4$	$C_2^3 - C2$		Природные метамиктные образцы при температуре 1200°	Рез, 1960	Бонд (1943). производивший определение пьезоэлектрических свойств природного фергусонита при комнатной температуре, получил отрицательные результаты
32	Стибноколумбит $\text{Sb}(\text{Nb}, \text{Ta}) \text{O}_4$	Ромбический		Сведения отсутствуют	Frondel, 1948	
33	Стибиотанталит $\text{Sb}(\text{Ta}, \text{Nb}) \text{O}_4$	$C_{2v}^2 - Pna2_1$		Метамиктные поликристаллические образцы из м-ния Гринбаш	Bond, 1943; Рез, 1960	

34	Ванадиевая охра* $V_2O_5$	$D \frac{1}{2} \frac{3}{4} - Pmmn$	Искусственная окись ванадия	Копцик и др., 1958
----	------------------------------	------------------------------------	-----------------------------	--------------------

## V класс. Нитраты, карбонаты, бораты

35	Эйтелит $Na_2Mg[CO_3]_2$	Гексагональный	Искусственное химическое соедине- ние состава эйтелита	Egli, 1948
36	Шортит $Na_2Ca_2[CO_3]_3$	$C \frac{1}{2} \frac{1}{2} - C2mm$	Сведения отсутствуют	Bond, 1943; Дэна и др., 1953
37	Термонарит* $Na_2CO_3 \cdot H_2O$	$D \frac{1}{2} \frac{1}{2} - Pmmm$	Искусственное химическое соедине- ние состава термонарита	Egli, 1948; Копцик и др., 1958
38	Пирсонит $Na_2Ca[CO_3]_2 \cdot 2H_2O$	$C \frac{1}{2} \frac{1}{2} - Fdd2$	Сведения отсутствуют	Egli, 1948
39	Анкилит* $Sr_3(Ce, La, Dy)_4$ $[(OH)_4/(CO_3)_7] \cdot 3H_2O$	$D 2h$	То же	Копцик и др., 1958
40	Еремеевит* $Al_6[(OH)_3/(BO_3)_5]$	$C \frac{2}{6} \frac{1}{6} - P6_3/m$	»	Дэна и др., 1953
41	$\alpha$ -борацит $\alpha - Mg_3[O/Cl(B_3^{[4]}B_3^{[3]}O_{12})]$	$C \frac{1}{2} \frac{1}{2} - Pca2_1$	$1,8 \cdot 10^{-8}$ Кристаллы из м-ния Зенде (Ганно- вер, ФРГ)	Curie и др., 1880; Кэди, 1949; Сонин и др., 1963
42	$\beta$ -борацит $\beta - Mg_3[O/Cl(B_3^{[4]}B_3^{[3]}O_{12})]$	$T \frac{5}{4} - F 43c$	$11 \cdot 10^{-8}$ (при 265°C) Природные кристаллы неизвестного местонахождения, нагретые до 265°C и выше	Сонин и др., 1963
43	Колеманит $Ca[B_2^{[4]}B_3^{[3]}O_4(OH)_3]$ $H_2O$	$C \frac{1}{2} - P2_1$ (ниже -7°C)	Синтетические кристаллы и природ- ные образцы из м-ний Аргентины и Калифорнии	Weider, 1960
44	Парахилгардит* $Ca_2[Cl/B_5O_8(OH)_2]$	$C \frac{1}{2} - P\bar{1}$	Сведения отсутствуют	Дэна и др., 1953
45	Стронциохилгар- дит $(Ca, Sr)_2[Cl/B_5O_8(OH)_2]$	$C \frac{1}{2} - P\bar{1}$	Кристаллы из шахты Кенигсхалль- Гинденбург (ФРГ)	Braitsch, 1959

№ д.п.	Название минерала и его химическая формула	Сингония или пространственная группа по X. Штрунцу (1962)	Максимальная величина пьезоэл. модуля ( $d$ ), ед. системы CGSE	Краткие сведения о материале, на котором был обнаружен пьезоэлектрический эффект	Ссылка на литературу по пьезоэлектричеству	Примечание
--------	--	---	---	--	--	------------

## VI класс. Сульфаты, молибдаты

6	Лангбейнит $K_2Mg_2(SO_4)_3$	$T^4-P2_13$		Сведения отсутствуют	Bond, 1943	Дэна (1953) сообщает об отрицательных результатах испытаний на пьезоэлектричество
47	Бонаттит $Su[SO_4] \cdot 3H_2O$	Моноклинный		Искусственное соединение состава бонаттита	Egli, 1948	
48	Ретгерсит $\alpha-Ni[SO_4] \cdot 6H_2O$	$D \frac{4}{2} - P4_12_12$ и $D \frac{8}{4} - P4_32_12$	$18 \cdot 10^{-8}$	То же	Мэзон, 1952; Spitzer, 1951	
49	Эпсомит $Mg[SO_4] \cdot 7H_2O$	$D \frac{4}{2} - P2_12_12_1$	$11,5 \cdot 10^{-8}$	Синтетические кристаллы, выращенные из водного раствора	Воронков, 1958	
50	Госларит $Zn[SO_4] \cdot 7H_2O$	$D \frac{4}{2} - P2_12_12_1$	$10,5 \cdot 10^{-8}$	Сведения отсутствуют	Spitzer, 1951	
51	Моренозит $Ni[SO_4] \cdot 7H_2O$	$D \frac{4}{2} - P2_12_12_1$	$9,6 \cdot 10^{-8}$	То же	»	
52	Сингенит $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$	$C \frac{3}{2} - P2_1$		» »	Горогоцкая, 1964	Данные противоречивы. Корацца и Сабелли (1966) приводят пространственную группу $P2_1m$
53	Вульфенит $Pb[MoO_4]$	$C_4$		Кристаллы из шахты Елена (Шварценбах, Югославия)	Hurlbut Cornelius, 1955	Эллингс и Терпстра (1928), Геттих и Шлиде (1928), Гринвуд (1935) пьезоэлектрический эффект не обнаружили

## VII класс. Фосфаты, арсенаты

54	Берлинит $Al[PO_4]$	$D \frac{4}{3} - P3_121$ и $D \frac{6}{3} - P3_221$	$10 \cdot 10^{-8}$	Синтетические кристаллы, выращенные гидротермальным методом	Мэзон, 1952	
55	Тилазит $CaMg[F/AsO_4]$	$C \frac{2}{2} - C2/c$ или $C \frac{4}{2} - Cc$		Кристаллы из Индии (штат Джабуа)	Дэна и др., 1953	Данные противоречивы. Отрицательные результаты испытаний на пьезоэлектричество получены Бондом (1943)

56	Пироморфит* $\text{Pb}_5[\text{Cl}/\text{PO}_4]_3$	$C_{6h}^2 - P6_3/m$	Образцы из м-ний Урала, СССР (Березовск, В. Уфалей) и ФРГ (Фридрихсеген близ Эмса; Баден-вейлер, Баден, Цшопау, Саксония)	Дэна и др. 1953; F rondel, 1948. Результаты испытаний автора**	Отрицательные результаты испытаний на пьезоэлектричество были получены Бондом [1943] и автором на кристаллах из Риддерского рудника (Алтай, СССР) и Баденвейлера (Баден, ФРГ)**
57	Миметезит* $\text{Pb}_5[\text{Cl}/(\text{AsO}_4)_3]$	$C_{6h}^2 - P6_3/m$	Кристаллы из Тсумеба (Юго-Западная Африка)	Дэна и др., 1953	
58	Струвит $\text{NH}_4\text{Mg}[\text{PO}_4]6\text{H}_2\text{O}$	$C_{2v}^3 - Pmc2_1(?)$	Сведения отсутствуют	Bond, 1943	
59	Брушит $\text{CaH}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C_{3i}^2 - A2$	То же	Terpstra, 1937	
60	Чильдренит (Fe, Mn)Al(OH) <sub>2</sub> /PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$C_{2v}^{17} - Bba2$	Кристаллы из Тавистока (Девоншир, Англия)	Barnes, 1949	

#### VIII класс. Силикаты

##### А. Островные силикаты с изолированными тетраэдрами SiO<sub>4</sub>

61	Эвкрипит* $\alpha\text{-ZrAl}[\text{SiO}_4]$	$C_{3i}^2 - R\bar{3}$	Сведения отсутствуют	Копчик и др., 1958	У В. А. Копчика [1958] для эвкрипитита указана симметрия $D_6^{4,5}$ , соответствующая высокотемпературной модификации $\beta\text{-LiAl}[\text{SiO}_4]$ как минерал не известной (Штрунц, 1962)
----	---	-----------------------	----------------------	--------------------	--

##### Б. Островные силикаты с добавочными анионами

62	Топаз* $\text{Al}_2[\text{F}_2/\text{SiO}_4]$	$D_{2h}^{16} - Pbnm$	Кристаллы из Могока, Бирма	Curie J, Curie P, 1880; Adams a oth., 1926	Существование в топазе пьезоэлектричества сомнительно. Отрицательные результаты испытаний получены Гринвудом (1935) и автором на кристаллах из м-ний СССР (Шерлова Гора, Забайкалье; Волянь, Ильменские горы, Шайтан, Липовая, Санарка, Урал; Нура-Талды, Акшатау, Бектау-Ата, Казахстан)**
----	--	----------------------	----------------------------	--	---

№ п.п.	Название минерала и его химическая формула	Сингония или пространственная группа по X. Штрунцу (1962)	Максимальная величина пьезоэол. модуля ( $d$ ), ед. системы CGSE	Краткие сведения о материале, на котором был обнаружен пьезоэлектрический эффект	Ссылка на литературу по пьезоэлектричеству	Примечание
63	Афвиллит $\text{Ca}_3[\text{SiO}_3\text{OH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C_2^4 - Cc$		Образцы из Скоут Хилла (Ирландия) и Кимберлея (Юж. Африка)	Megaw, 1952	
64	Бульфонтейнит* $\text{Ca}_2[\text{F}/\text{SiO}_3\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$C_2^1 - P1 (?)$		Кристаллы из Кимберлея (Юж. Африка)	Mc Iver, 1963	Судя по данным Мак Ивера [1963], результаты испытаний менялись от образца к образцу
65	Мурманит $\text{Na Ti}[\text{OH}/\text{SiO}_3]$	$C_2^1 - P1$		Кристаллы из нефелиновых снитов Кольского полуострова (СССР)	Халилов и др., 1965	
66	Ломоносовит $(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Ti}[\text{O}, \text{OH}]/\text{SiP} \text{O}_4]$	$C_2^1 - P1$		Сведения отсутствуют	Копчик и др., 1958	
67	Эпистолит $(\text{Na}, \text{Ca}), (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}) [\text{OH}]/\text{SiO}_4]$	$C_2^1 - P1$		Сведения отсутствуют	Халимов и др., 1965	
68	Иннэлит $\text{Ba}_4(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{Ti}_3$ $[(\text{O}, \text{OH})/\text{SiO}_4]_4^{\ddagger}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$C_1^1 - P1$		Образцы из пегматитов Инаглинского массива (Якутия, СССР)	Кравченко и др., 1961	

В. Островные силикаты сизолированными парами тетраэдров  $\text{Si}_2\text{O}_7$ 

69	Мелилит $(\text{Ca}, \text{Na})_2 (\text{Al}, \text{Mg})$ $[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$	$D_{2d}^8 - P4\bar{2}_1m$		Сведения отсутствуют	Рез, 1960	
70	Окорманит $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	$D_{2d}^8 - P4\bar{2}_1m$		То же	То же	

71	Гюгианит $\text{Ca}_2\text{Be}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	$D_{2d}^3 - P42_1m[64]$	Кристаллы из Гюгя (Китай)	Peng Chi-Jui a oth., 1962
72	Мелинофан $(\text{Ca}, \text{Na})_2 (\text{Be}, \text{Al})$ $[\text{Si}_2\text{O}_6]$	$D_{2d}^3 - P42_1m$ или —	Кристаллы из пегматитов Лангезунд- фиорда (Норвегия)	Elings u. a., 1928; Bond, 1943
73	Лейкофан $(\text{Ca}, \text{NaH})_2, \text{Be}$ $[\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})]$	$S_4^1 - P4$ $D_{2d}^3 - P2_12_1(1)$	То же	Bond, 1943; Абрашев, 1963
74	Велерит $\text{NaCa}_2 (\text{Zr}, \text{Nb})$ $[\text{F}/\text{OSi}_2\text{O}_7]$	$C_2^2 - P2_1(4)$	» »	Шибяева, Белов, 1962 Кравченко и др., 1960
75	Батисит $\text{Na}_2\text{BaTi}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$	$C_{2v}^{22} - i ma2'$	Кристаллы из щелочной провинции Центрального Алдана (СССР)	Curie I., Curie P., 1880; Elings u. a., 1928; Bond, 1943
76	Гемиморфит $\text{Zn}_4[(\text{OH})_2/\text{Si}_2\text{O}_7]$ $\text{H}_2\text{O}$	$C_{2v}^{20} - i mm2$	Сведения отсутствуют	
77	Клиноэдрит $\text{Ca}_2\text{Zn}_2[(\text{OH})_2$ $/\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$C_3^3 - Cc$	То же	Bond, 1943
78	Берtrandит $\text{Be}_4[(\text{OH})_2/\text{Si}_2\text{O}_7]$	$C_{2v}^{12} - Ccm2_1$	» »	Флинт, 1939; Соловьева, Белов, 1961
79	Барилит $\text{BaBe}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$	$C_{2v}^{18} - Pna2_1$	Кристаллы из Вишневых гор (СССР)	Абрашев и др., 1964
80	Зуннит $\text{Al}_{12}[\text{AlO}_4/(\text{OH},$ $\text{P})_{18}\text{Cl}/\text{Si}_5\text{O}_{16}]$	$F_d^3 - F43m$	Сведения отсутствуют	Bond, 1943

По данным Бонда (1943), пьезоэлектрический эффект в берtrandите отсутствует

#### Г. Кольцевые силикаты

81	Эвколит — $TP$ , содержащая разность эвдиана- лита $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{Zr}$ $[(\text{OH}, \text{Cl})/(\text{Si}_3\text{O}_9)_2]$	$D_{3d}^5 - R3m$	Образцы из пегматитов Хибинского щелочного массива (СССР)	Устное сообщение Б. Е. Боруцкого (ИГЕМ)
----	---	------------------	--	--

№ п.п.	Название минерала и его химическая формула	Сингония или пространственная группа по X. Штрунцу (1962)	Максимальная величина пьезоэл. модуля ( $d$ ), ед. системы CGSE	Краткие сведения о материале, на котором был обнаружен пьезоэлектрический эффект	Ссылка на литературу по пьезоэлектричеству	Примечание
82	Барсановит $(\text{Na,Ca})_9(\text{Mn,Fe})_2$ $(\text{Zr,Nb}_2)\cdot\text{Si}_{12}$ $(\text{O, Cl})_{37}$	$C \frac{3}{2} - C2$ или $C \frac{3}{2} - Cm$		То же	Дорфман и др., 1963	
83	Нептунит* $\text{Na}_2\text{FeTi}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$	$C2h$		Сведения отсутствуют	Копчик и др., 1958	
84	Турмалин — силикат сложного химического со- става	$C \frac{3}{2v} - R3m$	$10,9 \cdot 10^{-8}$	Кристаллы из Бразилии, Мадагаскара, Цейлона	Мэзон, 1952	Природные кристаллы используются в технике

## Д. Цепочные силикаты

85	Пектолит $\text{Ca}_2\text{Na}[\text{Si}_3\text{O}_8\text{OH}]$	$C \frac{1}{2} - P1$ или $C \frac{1}{2} - P1$		Сведения отсутствуют	Копчик и др., 1958	
86	Скотит $2\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинный		То же	То же	

## Е. Слоистые силикаты

87	Кронстедтит $\text{Fe}_2^{2+} \cdot \text{Fe}^{2+} + [(\text{OH})_8]$ $/\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	$C \frac{2}{1} + -R3$		» »	Bond, 1943	
----	--	-----------------------	--	-----	------------	--

Ж. Каркасные силикаты

88	Нефелин $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$	$C \frac{6}{8} - P6_3$	4 · 10 <sup>-8</sup>	Образцы мономинеральной породы с Кольского полуострова и Урала (СССР)	Копчик и др., 1958; Пархоменко, 1964, результаты испытаний автора**
89	Калиофилит $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$	$D \frac{6}{8} - P6_3 22$		Сведения отсутствуют	Копчик и др., 1958
90	Анальцит* $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$O \frac{10}{h} - I a 3 d$		То же	Ventriglia, 1955
91	Сирлезит $\text{Na}[\text{BSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$C \frac{2}{3} - P2_1$		Образцы из Вайоминга (США)	Fahey, Axelrod, 1950; Кравченко, 1964
92	Канкринит $(\text{Na}_2\text{Ca})_4[\text{CO}_3/(\text{H}_2\text{O})_0-3/(\text{AlSiO}_4)_6]$	$C \frac{8}{8} - P6_3$	27 · 10 <sup>-8</sup>	Образцы мономинеральной породы из Тувы и Урала (СССР)	Копчик, Кобяков, 1959, результаты испытаний автора**
93	Вишневат (сульфатная разность канкринита)	$C \frac{8}{8} - P6_3$		Голубой вишневат из Ильменских гор (Урал, СССР)	Результаты испытаний автора**
94	Натродэвин $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$	$C \frac{6}{6} - P6_3$		Искусственные кристаллы	Литвин, 1964
95	Содалит $\text{Na}_8[\text{Cl}_{1/2}(\text{AlSiO}_4)_6]$	$T \frac{4}{a} - P43n$	4,1 · 10 <sup>-8</sup>	Искусственные кристаллы, образцы из м-ний СССР (Ильменские горы, Урал; Ждановское м-ние, Украина; р. Чох, Туркестанский хребет; Горное озеро, Алдан)	Мельников, Литвин, 1965, результаты испытаний автора**
96	Гельвин $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})_8[\text{S}_2/(\text{BeSiO}_4)_6]$	$T \frac{2}{a} - P43n$		Сведения отсутствуют	Рез, 1960; Curie I., Curie P., 1880
97	Скаполит* Изоморфный ряд мариолита-мейонита	$C \frac{5}{4h} - 14/m$		Бесцветные кристаллы из Могока (Бирма)	Greenwood, 1935

Сведения противоречивы. Геттих и Штейнмец (1932) и Бонд (1943) пьезоэлектрического эффекта в скаполите не обнаружили. Отрицательные результаты испытаний были получены автором на образцах из м-ний р. Слюдянка (Южное Прибайкалье) и Питкяранта (Карелия)\*\*

№ п.п.	Название минерала и его химическая формула	Сингония или пространственная группа по X. Штрунцу (1962)	Максимальная величина пьезоэл. модуля ( $d$ ), ед. системы CGSE	Краткие сведения о материале, на котором был обнаружен пьезоэлектрический эффект	Ссылка на литературу по пьезоэлектричеству	Примечание
98	Уссингит $\text{Na}_2[\text{OH}/\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	$C \frac{1}{1} - P1$		Сведения отсутствуют	Копчик и др., 1958	
<b>Цеолииты</b>						
99	Натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C \frac{1}{2} V - Fdd2$		Образцы из м-ний СССР (Кольский п-ов, Ловозеро и Урал, Вишневые горы)	Ventriglia, 1955; результаты испытаний автора**	
100	Мезолиит $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$C \frac{3}{3} - C2$		Образцы радиально-лучистого мезолиита из м-ний Нижней Тунгуски (СССР)	То же	
101	Сколецит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$C \frac{4}{4} - Cc$		Образцы из Беруфиорда (Исландия) и м-ний Кавказа (СССР)	Elings u. a., 1928; Hettich u. a., 1932; Bond, 1943, результаты испытаний автора**	Гибе и Шейбе (1925), Лауэ (1926), Гринвуд и Томбулиан (1932) пьезоэлектрического эффекта в сколеците не обнаружили
102	Эдингтонит $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$D \frac{3}{2a} - P42_1 m$		Сведения отсутствуют	Bond, 1943; Ventriglia, 1955	
103	Жисмондин* $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$D \frac{1}{2h} Cmmm$ или $D \frac{3}{2h} - Ccca$		То же	Ventriglia, 1955	
104	Ломонтит $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$C \frac{3}{3} - C_2$ или $C \frac{3}{3} - Cm$		» »	То же	
105	Гейландит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$C \frac{1}{1} - P1$		Сведения отсутствуют	Ventriglia, 1955; Frondel, 1948	

106	Стильбит* Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>18</sub> ]. 7H <sub>2</sub> O	$C_{2h}^{\bar{3}}-C2/m$	Образцы из м-ний Нижней Тунгуски (СССР)	Ventriglia, 1955; результаты испытаний автора**
107	Эпистильбит* Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ]. 5H <sub>2</sub> O	$C_{2h}$	Сведения отсутствуют	Hettich и. а. 1927; Bond, 1943
108	Брюстерит* (Sr, Ba, Ca) [Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ].5H <sub>2</sub> O	$C_{2h}$	То же	Ventriglia, 1955
109	Филлипсит Kca [Al <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>16</sub> ] · H <sub>2</sub> O	$C_{2h}^2-P2_1/m$ или	Сведения отсутствуют	Ventriglia, 1955
110	Гармотом Ba[Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ]. 6H <sub>2</sub> O	$C_2^2-P2_1$ $C_2^3-P2_1$	Образцы из Андреасберга (Гарц, ФРГ)	Ventriglia, 1955; Iitaka, 1953
111	Гмеллинит* (Na <sub>2</sub> Ca)[Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ].6H <sub>2</sub> O	$D_3d$	Сведения отсутствуют	Ventriglia, 1955
112	Хабазит* (Ca, Na <sub>2</sub> ) [Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ].6H <sub>2</sub> O	$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	То же	То же

По данным Бонда (1943) пьезоэлектрический эффект в хабазите отсутствует

#### Группа неклассифицированных силикатов

113	Пренит Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> / Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]	$C_{2V}^1-Pma2$	Сведения отсутствуют	Копчик и др., 1958
114	Эльпидит Na <sub>2</sub> Zr[Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> ]. 3H <sub>2</sub> O	$C_{2V}^2-Pmc2_1$	То же	Неронова, Белов, 1963
115	Кинрит (Ba, H <sub>3</sub> O) <sub>100</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (O, OH) <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O		Образцы из Прибайкалья (СССР)	Кашаев, 1966

\* Минералы, обладающие, по Х. Штрунцу [1962], нецентросимметричной структурой.

\*\* Описание методики испытаний и подробные результаты будут приведены автором в отдельной статье.

Ни один из минералов-пьезоэлектриков, кроме кварца, не образует в природе крупных скоплений в виде бездефектных кристаллов большого размера. Более того, только в исключительных случаях в природе могут быть найдены отдельные прозрачные ограненные кристаллы того или иного минерала, позволяющие полностью охарактеризовать пьезоэлектрические, диэлектрические и упругие свойства и их температурные зависимости, необходимые для оценки применения вещества в какой-либо отрасли пьезотехники. Около 50% всех минералов-пьезоэлектриков встречается в природе очень редко. Находки, например, афвиллита, эпистолита; барилита, барсановита, непунита известны всего в одном-двух пунктах земного шара. Если к этому добавить, что некоторые минералы встречаются обычно в виде сплошных кристаллических или землистых масс и порошков, то станет ясной причина небольшого числа изученных минералов-пьезоэлектриков и вся важность вопроса синтеза их монокристаллов.

В заключение следует отметить, что проявление в минералах такого важного и интересного явления, как пьезоэлектричество, изучено недостаточно: многие минералы вообще не проверялись на пьезоэффект; в ряде случаев эффект был установлен только на искусственных аналогах минералов, а не на природных образцах; почти отсутствуют сведения о пьезоэлектричестве минералов из отечественных месторождений (за исключением кварца — наиболее важного из применяющихся в настоящее время пьезоэлектриков).

Не исключено, что детальное изучение пьезоэлектрического эффекта минералов позволит не только лучше разобраться в особенностях их кристаллического строения, но и приведет к открытию новых ценных пьезоэлектрических материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Абрашев К. К. О пространственной группе лейкофана. Тр. Минералог. музея АН СССР, вып. 14, 1963.
- Абрашев К. К., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура барилита  $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . «Кристаллография», т. 9, вып. 6, 1964.
- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
- Беляев Л. М., Гильварг А. Б., Панова В. П., Сильвестрова И. М., Смирнов С. П. Выращивание кристаллов  $\text{CdS}$  из расплава и исследование их свойств. В сб.: «Рост кристаллов», т. VI. Изд-во «Наука», 1965.
- Воронков А. А. Пьезоэлектрические, упругие и диэлектрические свойства кристаллов  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . «Кристаллография», т. 3, вып. 6, 1958.
- Горогоцкая Л. И. Кристаллическая структура сингениита  $\text{K}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Докл. АН СССР, т. 157, № 6, 1964.
- Дорфман М. Д., Илюхин В. В., Бурова Т. А. Барсановит — новый минерал. Докл. АН СССР, т. 153, № 5, 1963.
- Дэна Д. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Бергман Г., Фрондел К. Система минералогии (пер. с англ. под ред. Д. П. Григорьева), т. 2. М., 1953.
- Кашаев А. А. О кристаллической структуре кимрита. Докл. АН СССР, т. 169, № 1, 1966.
- Кобяков И. Б. Пьезоэлектрические, упругие и диэлектрические постоянные гексагонального сульфида цинка. «Кристаллография», т. 11, вып. 3, 1966.
- Копцик В. А. Исследование электрических и упругих свойств кристаллов резорцина (диссерт.). М., 1952.
- Копцик В. А., Кобяков И. Б. Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства кристаллов канкринита. «Кристаллография», т. 4, вып. 2, 1959.
- Копцик В. А., Минаева К. А., Воронков А. А., Соловьев А. Ф., Израиленко А. Н., Попкова Е. Г., Козлова Г. И. Исследование новых пьезоэлектрических кристаллов на малых образцах. Вестн. МГУ, сер. матем., № 6, 1958.
- Кораца Е., Сабелли К. Кристаллическая структура сингениита  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 7-й международный конгресс и симпозиум по росту кристаллов. Тезисы докладов. М., 1966.
- Кравченко В. Б. Кристаллическая структура сирлезита  $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ . «Кристаллография», т. 9, вып. 2, 1964.

Кравченко С. М., Власова Е. В., Пиневиц Н. Г. Батисит—новый минерал. Докл. АН СССР, т. 133, № 3, 1960.

Кравченко С. М., Власова Е. В., Казакова М. Е., Илюхин В. В., Абрашев К. К. Иннэлит — новый силикат бария. Докл. АН СССР, т. 141, № 5, 1961.

Кэди У. Пьезоэлектричество и его практические применения (пер. с англ. под ред. А. В. Шубникова). М., 1949.

Литвин Б. Н. Исследование гидротермальной кристаллизации в некоторых силикатных системах (автореф. диссерт.). М., 1964.

Мельников О. К., Литвин Б. Н. Гидротермальный синтез монокристаллов содалита  $\text{Na}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_6(\text{OH}, \text{Cl})_2$ . «Кристаллография», т. 10, вып. 2, 1965.

Минералы. Справочник, т. 11, вып. 2, М., 1965.

Мэзон В. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке (пер. с англ. под ред. А. В. Шубникова и С. Н. Ржевкина). М., 1952.

Неронова П. П., Белов Н. В. Кристаллическая структура эльпидита  $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Диморфизм диметасиликатных радикалов. Докл. АН СССР, т. 150, № 3, 1963.

Пархоменко Э. И. Лабораторные и полевые исследования пьезоэлектрического эффекта горных пород, содержащих нефелин. Докл. АН СССР, т. 155, № 6, 1964.

Пьезоэлектрический метод разведки. Методика и техника разведочных работ. ОНТИ ВИТР. Л., 1964.

Рез И. С. К вопросу о кристаллохимических основах поиска эффективных пьезоэлектриков (диссерт.) М., 1960.

Рез И. С., Сонин А. С., Цепелевич Е. Е., Филимонов А. А. Экспериментальные исследования по выявлению новых пьезоэлектриков. «Кристаллография», т. 4, вып. 1, 1959.

Соловьёва А. П., Белов Н. В. Кристаллическая структура берtrandита  $\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ . Докл. АН СССР, т. 140, № 3, 1961.

Сонин А. С., Желудев И. С. Диэлектрические свойства монокристаллов борацита. «Кристаллография», т. 8, вып. 2, 1963.

Флинт Е. Е. Каталог пиро- и пьезоэлектриков. Сб. работ рентг. лаборат. ВИМСа Изд-во АН СССР, 1939.

Халилов А. Д., Макаров Е. С., Мамедов Х. С., Пьязина Л. Д. О кристаллической структуре минералов группы мурманита-ломоносовита. Докл. АН СССР, т. 162, № 1, 1965.

Шибалева А. В. Пьезоэлектрические свойства селеновых элементов. Изв. высш. учебн. завед. «Физика», 1964, № 4.

Шибалева Р. П., Белов Н. В. Кристаллическая структура велерита  $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Zr}, \text{Nb})\text{Si}_2\text{O}_7(\text{O}, \text{F})_2$ . Докл. АН СССР, т. 146, № 4, 1962.

Штрунц Х. Минералогические таблицы (пер. с нем. под ред. А. С. Поваренных). Госгортехиздат, 1962.

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

Adams F. D., Graham R. P. D. On some minerals from the Ruby Mining District of Mogok, Upper Burma. Trans. Roy. Soc. Canada, 20, sec. 4, 1926.

Austerman S. B., Berlincourt D. A., Krueger H. H. A. Polar properties of  $\text{BeO}$  single crystals. J. Appl. Phys., 34, 1963.

Barnes W. H. The unit cell and space group of childrenite. Amer. Min., 34, 1949.

Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L. R. Electroelastic properties of the sulfides, selenides and tellurides of zinc and cadmium. Phys. Rev., 129, № 3, 1963.

Bond W. A mineral survey for piezoelectric materials. The Bell System Technical Journal, XXII, № 2, 1943.

Braitsch O. I. Tc-Strontiohilgardit  $(\text{Ca}, \text{Sr})_2 \cdot [\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}]$  und seine Stellung in der Hilgarditgruppe  $\text{X}'' \cdot [\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}]$ . Beitr. Mineral. und Petrogr., 6, № 4, 1959.

Cook R. K., Weissler R. G. Piezoelectric constants of alpha — and beta — quartz at various temperatures. Phys. Rev., 80, 1950.

Curie J., Curie P. Sur l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. C. R. Acad. Sci., Paris, 91, 1880.

Das J. N. The dielectric and piezoelectric behaviour of pyrolusite (polycrystalline ore of  $\text{MnO}_2$ ). Zs. Phys. 155, № 4, 1959.

Deubner A., Heise R., Wenzel K. Nachweis der Piezoeffektes am Eis: Naturwissenschaften 47, № 24, 1960.

Egli K. A survey of inorganic piezoelectric materials als. Amer. Min., 33, 1948.

Eilings S. B., Terpstra P. Prüfung einiger Kristallarten auf Piezoelektrizität. Zs. Krist. 67, 1928.

Fahy J., Axelrod J. Searlesite from the Green River Formation of Wyoming. Amer. Min. 35, № 11—12, 1950.

Frondel C. Tourmaline pressure gauges. Amer. Min., 33, № 1—2, 1948.

- Giebe E., Scheibe A. Eine einfache Methode zum qualitativen Nachweis der Piezoelektrizität von Kristallen. *Zs. Physik*, 33, 1925.
- Greenwood G. Experiments on piezoelectricity. *Zs. Krist.*, 91, 1935.
- Greenwood G., Tomboulian D. On piezoelectricity. *Zs. Krist.*, 81, 1932.
- Hettich A., Schleede A. Beiträge zur Methodik der Kristallklassenbestimmung. *Zs. Phys.*, 50, 1928.
- Hettich A., Schleede A. Polarität und piezoelektrische Erregbarkeit. *Zs. Phys.*, 46, 1927 (1928).
- Hettich A., Steinmetz H. Piezoelektrische Versuche nach der Methode von Giebe und Scheibe. *Zs. Phys.* 76, 1932.
- Hurlbut Cornelius S. Wulfenite symmetry as shown on crystals from Yugoslavia. *Amer. Min.*, 40, № 9—10, 1955.
- Hutson A. R. Piezoelectricity and conductivity in ZnO and Cd Phys. *Rev. Letters*, 4, № 10, 1960.
- Iitaka Y. A technique for testing the piezoelectric of crystals. *Acta Cryst.*, 6, 1953.
- Jousef J., Farag B. S. On the semiconductor and dielectric properties of pyro-lusite. *Physica*, 31, 1965.
- Laue M. Nachweis der Piezoelektrizität von Kristallen durch Schwingungen im hochfrequenten elektrischen Wechselfeld. *Zs. Krist*, 63, 1926.
- Mc Iver E. I. The structure of bultionteinite  $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{F}_2\text{H}_6$ : *Acta Cryst.*, 16, 1963.
- Megaw N. The structure of awillite  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst.*, 5, 1952.
- Peng Chi-Jui, Tsao Rung-Lung, Zou Zu-Rung. Gugiate,  $\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$ , a new beryllium mineral and its relation to the melilite group. *Scientia Sinica*, 11, № 7, 1962.
- Quentin G., Thuillier J. M. Proprietes piézoélectriques du tellure. *Phys. Semiconduct.*, Paris, 1964.
- Spitzer F. Neuere syntetische piezoelektrische Kristalle in der Elektroakustik und Hochfrequenztechnik. *Arch. Elektr. Übertrag.*, 5, 1951.
- Stokes E. G. An improved apparatus for detecting piezoelectricity, *Amer. Min.*, 32, 1947.
- Terpstra R. On the crystallography of brushite. *Zs. Krist.*, 97, 1937.
- Veen A. L. W. E. van der. Die Symmetrie des Diamanten Delft, 1911. *Zs. Krist.*, 51, 1913.
- Ventriglia U. La struttura della heulandite. *Periodico Miner. Rome*, 24, 49, 1955.
- Weider H. H. Model for switching and polarization reversal in colemanite. *J. Appl. Phys.*, 31, № 1, 1960.

*Ю. А. Ткачев, Г. Д. Брезгунова, Н. И. Брезгунов*

## **К ВОПРОСУ О КЛАССИФИКАЦИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО КВАРЦА ПО СТЕПЕНИ ИЗМЕНЧИВОСТИ ХРУСТАЛЕНОСНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ**

Гидротермальные месторождения пьезооптического кварца характеризуются крайне неравномерным распределением полезного компонента. Гнезда с кондиционными кристаллами горного хрусталя занимают незначительный объем кварцевых жил, зон или штокверков. Количество пьезокварца в отдельных гнездах изменяется в очень широких пределах. При общем небольшом числе гнезд на месторождениях основные запасы бывают сосредоточены всего в нескольких крупных гнездах. Для таких специфических месторождений, естественно, существующие классификации по величине коэффициента вариации не подходят. Подсчет запасов, оценка их достоверности и даже ориентировочное определение масштабов месторождений, а также сравнение месторождений по степени неравномерности распределения минерализации связаны с большими трудностями.

Для преодоления этих трудностей необходимо изучение особенностей распределения пьезооптического кварца в хрусталеносных гнездах. В качестве объектов были выбраны четыре различных по морфологии гидротермальных месторождения. Месторождение А представлено сложной крутопадающей выдержанной минерализованной зоной, состоящей из серии плитообразных кварцевых тел мощностью от нескольких сантиметров до 10 м с многочисленными разветвлениями, пережимами, раздувами и апофизами. Протяженность зоны достигает 300 м, мощностью от 7 до 25 м.

Хрусталеносные гнезда приурочены как к кварцевым жилам, так и к полостям растворения в кварцитах. Они располагаются неравномерно, образуя отдельные участки концентрации. Форма их разнообразная, в подавляющем большинстве случаев вытянутая согласно простиранию минерализованной зоны. Величина гнезд изменяется от нескольких кубических дециметров до сотен кубометров, продуктивность изменяется в весьма широких пределах (рис. 1).

Месторождение Б представлено крупным штокверкообразным телом, образованным системой различно ориентированных, пересекающихся и ветвящихся кварцевых жил различного направления. Штокверк имеет в плане изометрическую форму, размеры его в поперечном сечении 50—70 м, глубина распространения минерализации достигает 50—60 м. Хрусталеносные гнезда имеют близкую к изометрической

форму и располагаются в пределах тела без какой-либо видимой закономерности. Они наблюдаются в кварцевых жилах, на контактах даек кварц-полевошпатового состава и в местах пересечения трещин различного направления. Размеры гнезд достигают  $75 \text{ м}^3$  при преобладающей величине  $2\text{--}10 \text{ м}^3$ ; количество пьезокварца в них также изменяется в широких пределах.

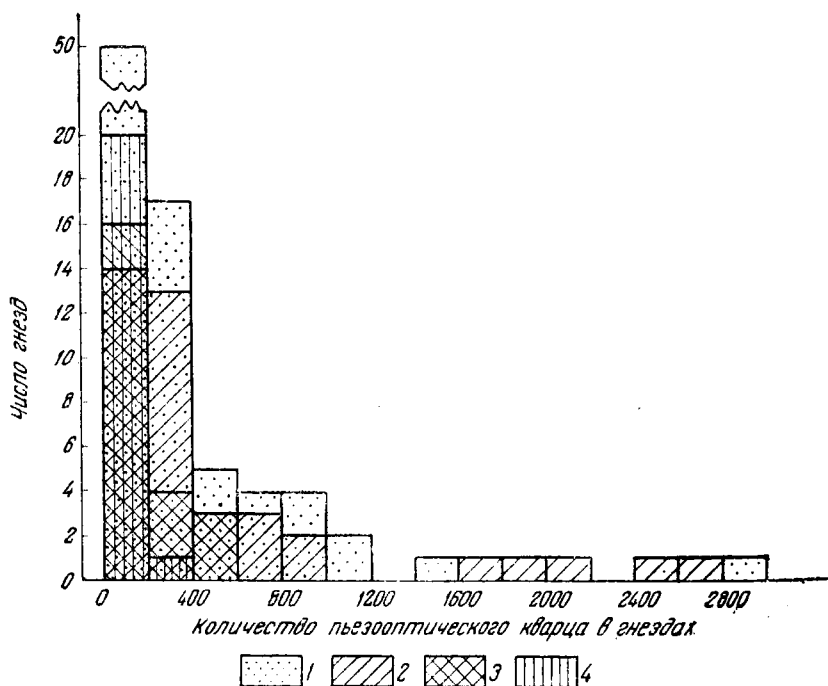


Рис. 1. Гистограммы распределения количества пьезокварца по гнездам (в условных единицах)  
Месторождения: 1 — А; 2 — Б; 3 — В; 4 — Г

Месторождение В выражено минерализованной жильной зоной, состоящей из системы сближенных трещин различных направлений, к которым приурочены кварцевые жилы и хрусталеносные гнезда. Мощность зоны непостоянна и колеблется от 3 до 15 м. В пределах минерализованной зоны материал кварцевого жильного выполнения распределен очень неравномерно. Обычно жильное тело распадается на отдельные изолированные линзы и тела неправильной формы, не соединяющиеся между собой. Местами встречаются мощные раздувы кварцевых жил, а также их сложное расщепление на сеть прожилков, образующих участки штокообразного строения.

Гнезда с горным хрусталем отличаются большими колебаниями в размерах и разнообразием формы до весьма сложных с карманообразными и рукавообразными ответвлениями. Обычно они вытянуты по простиранию минерализованной зоны. Крупные гнезда тесно связаны с кварцевыми жилами, находясь в их зальбандах или внутри кварцевых тел, реже встречаются обособленные гнезда, залегающие среди кварцитов.

Месторождение Г представляет собой крупную хрусталеносную жильную зону, состоящую из серии субпараллельных линзообразных и пластообразных жильных тел. В пределах зоны выделяются «пустые» участки и обогащенные «узлы», которые пространственно связаны с

участками пересечений жил с пологими трещинами, развитыми в сво-  
дочных частях брахиальных складок.

Хрусталеносные гнезда приурочены к раздувам кварцевых жил и  
пересечениям трещин различных направлений. Месторождение ха-  
рактеризуется небольшими размерами гнезд, изменяющимися в преде-  
лах от 0,2 до 7,5 м<sup>3</sup>. Количество пьезокварца в них колеблется в очень  
широких пределах.

Описанные выше месторождения относятся к числу наиболее круп-  
ных хрусталеносных объектов, содержащих большое количество гнезд.  
Для решения поставленного вопроса использованы данные по всем  
отработанным гнездам.

Исходный материал по распределению пьезокварца в месторожде-  
ниях представлен в виде гистограммы с произвольными интервалами  
группирования (см. рис. 1). Все гистограммы имеют гиперболический  
вид. Распределения такого рода могут быть описаны экспоненциаль-  
ным законом или законом Пуассона. Сравнение экспоненциальных и  
эмпирических кривых позволило сразу же отбросить гипотезу о при-  
надлежности наших распределений к экспоненциальному закону.

Для аппроксимации эмпирических распределений законом Пуассо-  
на мы воспользовались методикой, описанной нами ранее. В табл. 1 в  
условных единицах приведены средние значения количества пьезо-  
кварца в гнездах, дисперсия, а также вычисленные по предложенной  
методике модуль изменения масштаба измерения и среднее значение  
количества пьезокварца в новом масштабе.

Таблица 1

Основные статистические характеристики продуктивности гнезд

Статистические характеристики	Месторождения			
	А	Б	В	Г
Среднее значение в произвольном масштабе измерения, $x$ . . . . .	275,36	535,76	135,10	107,47
Дисперсия в том же масштабе изме- рения, $D(x)$ . . . . .	$1,656 \times 10^5$	$4,539 \times 10^5$	$2,375 \times 10^4$	$4,03 \times 10^4$
Модуль изменения масштаба (ве- личина единичной порции), $m$ . . . . .	601,4	847,2	175,8	375,0
Среднее значение и дисперсия в но- вом масштабе измерения, $a = \frac{x}{m}$	0,46	0,63	0,77	0,28
Коэффициент вариации: $V = \frac{1}{a} 100\%$	148	126	114	188

Результаты группирования исходных числовых рядов по интерва-  
лам, кратным вычисленному для каждого ряда значению  $m$ , и теоре-  
тические вероятности для тех же интервалов, исходя из распределения

Пуассона  $P_y = \frac{a^y e^{-a}}{y!}$ , где  $y$  — центр интервала, приведены в  
табл. 2.

Табличные данные и построенные по этим данным кривые (рис. 2)  
в большинстве случаев иллюстрируют хорошее схождение «приведен-  
ных» предложенным способом эмпирических кривых с теоретическими.  
Проверка с помощью критерия хи-квадрат (Янко, 1961) также показала,  
что расхождения между теоретическими и эмпирическими распределе-  
ниями могут квалифицироваться как случайные (соответствующие веро-  
ятности согласия в порядке убывания равны 95, 90—95, 70 и 30%  
(см. табл. 2). Данных для суждения об этом достаточно; это подтверж-

дают приведенные вероятности, так как при уменьшении численности статистического ряда для достижения той же вероятности согласия эмпирический ряд должен меньше отклоняться от теоретического. Наименее надежные результаты получены для месторождения Б несмотря на то, что численность этого ряда не самая меньшая (40 гнезд).

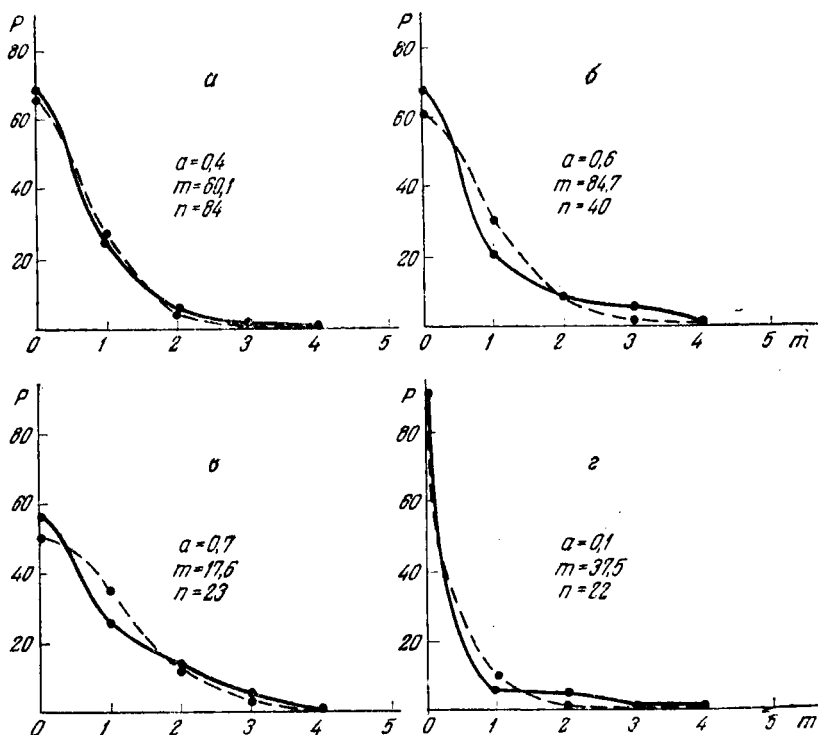


Рис. 2. Графики «приведенного» распределения пьезокварца в гнездах: (сплошные линии) и их сравнение с распределением Пуассона (пунктирные линии)

Таким образом, установлено, что распределение пьезооптического кварца (моноблоков) по гнездам гидротермальных месторождений хорошо согласуется с законом Пуассона.

Эта закономерность позволяет рассмотреть некоторые черты стохастической модели, приводящей к распределению по данному закону. Она заключается в таком случайном размещении шаров по ячейкам, при котором попадание шара в ячейку не изменяет вероятности попадания туда другого шара — «порции» минерального сырья. Возникает вопрос, какое количество полезного ископаемого должно быть заключено в «порции». Единицы измерения количества пьезокварца в гнездах и месторождениях могут быть выбраны произвольно. Нет оснований отдавать предпочтение килограмму, грамму или другой весовой единице, так как ни одна из них не связана с природой месторождения. Количественное же выражение неравномерности — дисперсия — зависит от выбора единицы измерения. Поскольку два параметра в распределении Пуассона (среднее и дисперсия) численно равны, то мы воспользовались этим обстоятельством для определения величины «порций». Выражением величины этих «порций» служит модуль  $m$ . Величина «порций» в отличие от других единиц измерения изменяется от месторождения к месторождению и служит естественной единицей измерения количества минерального сырья, связанной с характеристикой месторождения и удовлетворяющей одновременно условию применимости

Результаты сравнения распределения пьезокварца по гнездам с распределением Пуассона

Интервалы группирования в единицах $m$	Соответствующее значение аргумента в распределении Пуассона	Месторождения															
		А				Б				В				Г			
		эмпирические		теоретические, по Пуассону		эмпирические		теоретические, по Пуассону		эмпирические		теоретические, по Пуассону		эмпирические		теоретические, по Пуассону	
		частоты	вероятности	частоты	вероятности	частоты	вероятности	частоты	вероятности	частоты	вероятности	частоты	вероятности	частоты	вероятности	частоты	вероятности
0—0,5	0	58	0,691	56,5	0,673	27	0,675	24,4	0,610	13	0,566	11,5	0,500	20	0,909	19,9	0,905
0,5—1,5	1	21	0,250	22,7	0,270	8	0,200	12,2	0,305	6	0,261	8,0	0,348	1	0,045	2,0	0,090
1,5—2,5	2	4	0,048	4,5	0,054	3	0,075	3,0	0,075	3	0,130	2,8	0,122	1	0,045	0,1	0,004
2,5—3,5	3	1	0,012	0,6	0,007	2	0,050	0,5	0,013	1	0,044	0,7	0,030	0	0,000	0,0	0,000
3,5—4,5	4	0	0,000	0,0	0,000	0	0,000	0,0	0,000	0	0,000	0,0	0,005	0	0,000	0,0	0,000
Расчет критерия хи-квадрат		$\frac{1,5^2}{56,5} + \frac{1,7^2}{22,7} + \frac{0,1^2}{5,1} = 0,17$				$\frac{2,6^2}{24,4} + \frac{4,2^2}{12,2} + \frac{1,5^2}{3,5} = 2,36$				$\frac{1,5^2}{11,5} + \frac{2^2}{8} + \frac{0,5^2}{3,5} = 0,77$				$\frac{0,1^2}{19,9} + \frac{0,1^2}{2,1} = 0,0055$			

42 Вероятность согласия

90—95%

30—35%

70%

95%

ее для аппроксимации рядов законом Пуассона. Необходимость установления масштаба измерения изучаемой случайной величины возникает и во многих других случаях, например, для аппроксимации нормальным распределением. Распределение Пуассона в нашем случае выступает в роли нормированного распределения.

Таким образом, с одной стороны «порции» полезного ископаемого оказались размещенными по гнездам независимо, с другой — величина «порции» значительна, и среднее число их, приходящееся на одно гнездо, невелико. Поэтому геологически интерпретировать такую модель как независимое размещение «порций» минералообразующей среды по пустотам и образование из нее кристаллов, повторяющееся многократно, затруднительно. Скорее всего, ее следует интерпретировать как формирование в пустотах (по схеме Пуассона) суммы благоприятных условий для образования кондиционных кристаллов, которые, реализуясь, дают соответствующее этой сумме условий количество пьезооптического кварца. Как показывает характер распределения, если допустить такую интерпретацию, можно сделать вывод, что несмотря на наличие множества причин, число их, определяющее исход кристаллизации, оказывается очень ограниченным. В противном случае согласно центральной предельной теореме величина суммарных «порций» была бы распределена по нормальному закону. Установленный характер распределения не позволяет также интерпретировать образование кондиционных кристаллов в процессе длительного «сквозного» движения минерального раствора, так как в этом случае его можно было бы разбить на бесконечное множество распределяемых «порций», что приведет в пределе к распределению, близкому нормальному.

Таким образом, наиболее вероятная, на наш взгляд, интерпретация полученных результатов — кристаллизация в относительно замкнутой системе, причем величина «суммы благоприятных условий» в ней определялась одним-двумя факторами.

Выше было отмечено, что отклонения эмпирических кривых от теоретических в большинстве случаев невелики и могли бы классифицироваться как случайные. Однако обращает на себя внимание тот факт, что отклонения во всех случаях однотипны и носят систематический характер. Наблюдается увеличенное по сравнению с теоретическим число гнезд с очень малыми и очень большими запасами (по сравнению с  $m$ ) и уменьшенное число гнезд с средними запасами, близкими к  $1 m$ . Следовательно, на фоне общего случайного распределения «порций» проявляется некоторое «отставание» развития минерализации в малых гнездах и более интенсивное — в больших. Это обстоятельство надежно установлено описанным статистическим методом. Ему можно придавать количественное выражение и искать для него генетическую интерпретацию.

Изученные эмпирические распределения не представляют собой дискретных рядов, кратных  $m$ , т. е. величина «порций» на месторождении строго не выдерживается: они являются непрерывными, тогда как распределение Пуассона определено только для целочисленных значений. Поэтому данное распределение можно назвать пуассоновским только условно. В действительности это распределение шире последнего и включает его как частный случай.

Кроме величины «порции», определяемой модулем  $m$ , необходимой характеристикой месторождения является величина  $a$ , которая определяется аналитическим способом из ряда распределения как  $\frac{\bar{x}}{m}$  и уточняется сравнением теоретических кривых для близких  $a$  с эмпирической. В отличие от  $m$  она служит выражением среднего количества «порций», распределяемых между фиксированным числом ячеек

Классификация месторождений пьезооптического кварца по степени изменчивости хрусталеносной минерализации

Среднее значение продуктивности гнезд ( $a$ ) в единицах $m$ ; коэффициент вариации — $V$	Величина «порций» полезного компонента ( $m$ )		
	до 100	100—500	более 500
Малое—до 0,3 $V < 180\%$	I—I месторождения в среднем с малыми запасами в отдельном гнезде, очень сильно изменяющимися от гнезда к гнезду	I—II месторождения с умеренными запасами в среднем в отдельном гнезде, очень сильно меняющимися от гнезда к гнезду Пример: Г	I—III месторождения с большими запасами в среднем в гнезде, очень сильно меняющимися от гнезда к гнезду
Среднее 0,3—0,7 $120\% \leq V < 180\%$	II—I месторождения с умеренными в среднем запасами в отдельном гнезде, сильно меняющимися от гнезда к гнезду	II—II месторождения с большими запасами в среднем в гнезде, сильно меняющимися от гнезда к гнезду	II—III месторождения с большими и очень большими запасами в среднем в гнезде, сильно меняющимися от гнезда к гнезду Пример: А и Б
Большое—более 0,7 $V < 120\%$	III—I месторождения с умеренными и большими запасами в среднем в гнезде, мало меняющимися от гнезда к гнезду	III—II месторождения с большими и очень большими запасами в среднем в отдельном гнезде, мало меняющимися от гнезда к гнезду Пример: В	III—III месторождения с громадными запасами в среднем в гнезде, мало меняющимися от гнезда к гнезду

(гнезд). Эти два параметра ( $a$  и  $m$ ) положены нами в основу предлагаемой классификации месторождений (табл. 3).

Эта классификация, во-первых, учитывает гнездовой характер минерализации, поскольку за основу взяты изменения количества полезного ископаемого в гнездах. Во-вторых, она показывает относительную степень изменчивости (параметр  $a$ ). В-третьих, учет модуля  $m$  приводит к абсолютной степени изменчивости хрусталеносной минерализации и вместе с параметром  $a$  является измерителем средней продуктивности гнезда на месторождении ( $am$ ).

При движении по табл. 3 вправо вниз увеличивается средняя продуктивность гнезд, при движении вниз — равномерность распределения сырья по гнездам. При одинаковом числе гнезд наибольший промышленный интерес представляют месторождения типа III—III, наименьший — I—I (см. табл. 3, рис. 3). По принятой классификации месторождения А (крупная выдержанная хрусталеносная зона) и Б (штокверк) попадают в группу III—III; месторождение В (система сближенных кварцевых жил, образующих местами участки штокверкообразного строения) — в группу II—II; месторождение Г (сложная жильная зона, состоящая из серии субпараллельных линзообразных жильных тел) — в группу I—II.

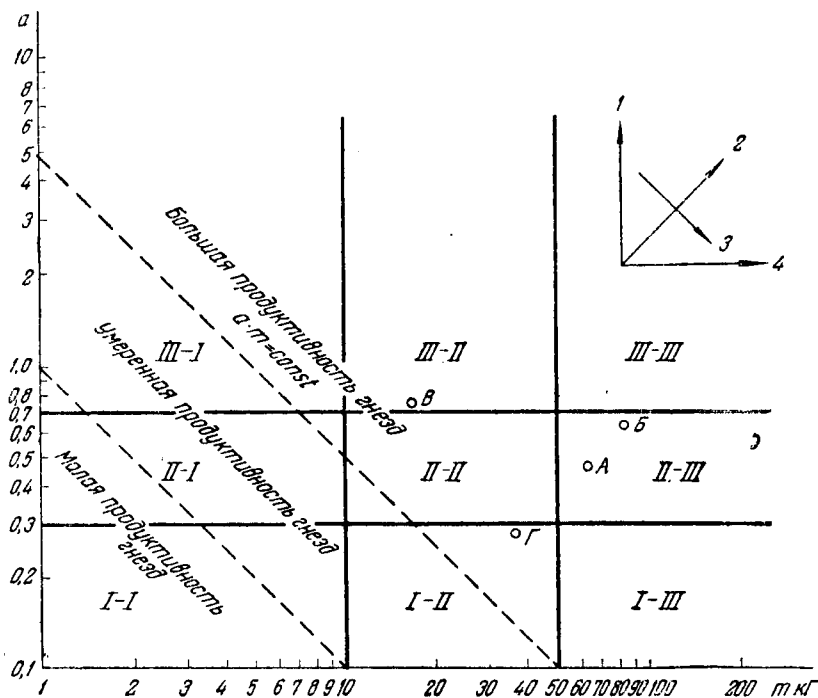


Рис. 3. Классификационное поле по величинам параметров  $a$  и  $m$  (III-I, III-II и т. д. — группы месторождений)

Направление изменчивости параметров: 1 — уменьшение относительной неравномерности распределения пьезокварца по гнездам; 2 — увеличение средней продуктивности гнезд; 3 — увеличение абсолютной неравномерности при неизменной средней продуктивности гнезд; 4 — увеличение величины «порций»

Рассмотренные примеры указывают на некоторую связь между морфологией месторождений и их положением в классификации: наименьшая относительная изменчивость минерализации наблюдается на месторождениях штокверкообразного и близкого к ним строения, наибольшая — на месторождениях, представляющих собой сложные жиль-

ные зоны. Величина «порций», а также средняя продуктивность гнезда ( $am$ ) в крупном штокверкообразном теле и выдержанных крупных жильных зонах больше, чем в жильной зоне незначительного масштаба.

Предлагаемая классификация позволяет наглядно проводить сравнительный анализ месторождений на основании количественных показаний. С помощью ее также возможно более правильно переносить положительный опыт опробования с одних месторождений на другие в пределах одних и тех же классификационных групп. Кроме того, эмпирически установив рациональные объемы опробования на месторождениях одной классификационной группы, можно определить таковые для месторождений сходного масштаба других классификационных групп. В частности, при прочих равных условиях отношение числа отработанных для целей опробования гнезд на двух месторождениях должно быть обратно отношению их параметров  $a$ .

Основные выводы заключаются в следующем. Количество пьезокварца в гнездах гидротермальных месторождений подчиняется закону Пуассона. При этом количество полезного ископаемого должно быть выражено числом «порций», величина которых определяется из эмпирических данных и меняется от месторождения к месторождению. Установленная закономерность указывает, что на продуктивность гнезда в процессе его образования оказывают влияние главным образом один-два фактора.

В качестве измерителей неравномерности минерализации следует использовать параметры распределения  $a$  и  $m$ , которые положены в основу предлагаемой классификации гидротермальных месторождений пьезооптического кварца по степени изменчивости. Практическое значение этой классификации заключается в том, что на основании количественных показателей она позволяет производить сравнение месторождений, корректировать необходимые объемы опробования и открывает возможность обоснованного перенесения опыта геологоразведочных работ с одного месторождения на другие.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Лазько Е. М. Хрусталеносные кварцевые жилы и их генезис. Изд-во Львовск. ун-та, 1957.  
Янко Я. Математико-статистические таблицы. Госстатиздат, 1961.  
Ткачев Ю. А. Об одном виде распределения полезного ископаемого в месторождениях пьезооптического сырья. Тр. ВНИИСИМС, вып. 11, 1969.

*Э. А. Нестеров*

### **К МЕТОДИКЕ ГЕОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ**

Обеспечение промышленности необходимым количеством надежно разведанных запасов качественного пьезокварцевого сырья—одна из основных геолого-экономических проблем, при решении которой очень важна оценка месторождений.

Геолого-экономическая оценка месторождений позволяет обоснованно и своевременно выбирать объекты первоочередного изучения и освоения и дает возможность рационально использовать выделяемые капиталовложения. Если на основе оценки выясняется, что месторождение представляет интерес для народного хозяйства, то могут быть определены объем и темпы геологоразведочных и добычных работ и необходимые для этого капитальные затраты. Если месторождение не заслуживает внимания, то своевременной оценкой будут предотвращены ненужные затраты на дальнейшее его изучение.

Вопросами методики оценки месторождений полезных ископаемых занимались многие исследователи (Володомонов, 1959; Гатов, 1961; Гудалин, 1958; Кондин, Штифанов, 1962; Красников, 1950; Крейтер, 1964; Первушин, 1963; Пожарицкий, 1957; Померанцев, 1961). Наибольший интерес представляют работы Г. Г. Гудалина, С. Р. Кондина и С. А. Первушина. Однако ни одна работа в целом не может быть принята в качестве методики для оценки пьезокварцевых месторождений, так как в них не учитываются методы разведки, добычи и особенности данного сырья: а) сложность морфологии минерализованных тел; б) крайняя неравномерность распределения полезных компонентов; в) необходимость разборки гнезд и извлечения всех встречающихся кристаллов; г) ограниченное применение взрывчатых веществ независимо от категории крепости пород, подвергающихся разработке; д) зависимость распределения полезного ископаемого в минерализованных телах от происхождения, формы и размеров кристаллосодержащих полостей; е) использование горного хрусталя без химической переработки.

Изучение пьезокварцевых месторождений, так же как и других месторождений полезных ископаемых, должно осуществляться последовательно: в процессе поисковых и поисково-разведочных работ, при предварительной и детальной разведке. Однако эти стадии изучения приемлемы главным образом для крупных месторождений. Большая же часть пьезокварцевых месторождений имеет средние и даже мелкие размеры, поэтому при их изучении нередко совмещают поисково-разведочные работы с предварительной разведкой. а геологоразведочные

работы — с эксплуатацией. Поэтому геолого-экономическую оценку месторождений пьезокварцевого сырья следует проводить после поисково-разведочных работ (или предварительной разведки) и только для крупных месторождений — после детальной разведки.

Известно, что основной задачей предварительной разведки, а для пьезокварцевых месторождений — и поисково-разведочных работ является выяснение общих размеров месторождения, формы и элементов залегания минерализованных тел, общих особенностей горнотехнических условий и вмещающих пород. После предварительной разведки для установления целесообразности дальнейшего изучения и освоения рассматриваемого месторождения следует проводить предварительную геолого-экономическую оценку. При этом расчет оценочных технико-экономических показателей должен производиться либо по укрупненным данным, либо по аналогии с другими месторождениями. Результаты представляются в виде технико-экономических расчетов (ТЭР).

После завершения детальной разведки следует проводить окончательную (или предпроектную) геолого-экономическую оценку. Исходными данными при этом должны быть запасы балансовых категорий, сведения о характере минерализованных тел, вмещающих пород, горно-технических условий и т. д. Окончательная геолого-экономическая оценка должна содержать подробные и обоснованные расчеты технико-экономических показателей.

Разновидностью окончательной геолого-экономической оценки может быть промежуточная оценка, которую следует проводить по данным детальной разведки одной из частей крупного месторождения.

По результатам окончательной оценки составляются технико-экономические обоснования (ТЭО), а промежуточной — доклады (ТЭД).

Геолого-экономическую оценку пьезокварцевых месторождений можно осуществить с помощью системы показателей. Только в этом случае более полно учитываются географические, геологические и горнотехнические условия оцениваемого месторождения, а также народнохозяйственное значение данного полезного ископаемого.

При геолого-экономической оценке технико-экономические показатели следует сравнивать с аналогичными показателями разрабатываемых рентабельных месторождений или со среднеотраслевыми показателями. Те месторождения, освоение которых улучшит (или даже не ухудшит) общую экономику данной отрасли, могут быть рекомендованы для разведки или эксплуатации.

Для оценки пьезокварцевых месторождений мы предлагаем систему технико-экономических показателей, которая может быть применена для предварительной, окончательной и промежуточной оценок. Эта система учитывает: а) все разведанные балансовые запасы сырья (категорий  $C_1 + C_2$ ) в оцениваемом месторождении и забалансовые или перспективные (прогнозные) запасы, устанавливаемые по общим геологическим предпосылкам; б) общее количество извлеченного горного хрусталя (пьезокварца, кварца для плавки специального и технического стекла, ювелирного кварца и т. д.), содержащегося в продуктивной горной массе; в) наиболее прогрессивные нормы и возможность технического прогресса при разведке и добыче сырья.

Все оценочные показатели можно объединить в три группы: горно-геологические, показатели эффективности возможной эксплуатации и показатели, характеризующие эффективность требуемых капиталовложений. В целом предлагаемая система технико-экономических показателей может быть представлена в следующем виде:

#### *Горно-геологические показатели*

1. Запасы продуктивной горной массы и различных видов горного хрусталя.

2. Средние содержания полезных компонентов.
3. Годовая производственная мощность по добыче горной массы.
4. Срок эксплуатации.

*Показатели эффективности возможной эксплуатации*

1. Количество добываемого сырья по видам и сортам.
2. Стоимость добытого сырья по оптовым ценам.
3. Себестоимость эксплуатации.
4. Рентабельность эксплуатации (прибыль или убыток).
5. Уровень рентабельности.

*Показатели, характеризующие эффективность требуемых капиталовложений*

1. Сумма потребных капиталовложений, в том числе: а) на строительство промышленного комплекса по добыче; б) на жилищно-коммунальное и культурно-бытовое строительство.
2. Удельные капитальные затраты на 1 м<sup>3</sup> добытой горной массы.
3. Срок окупаемости капиталовложений.
4. Уровень рентабельности на требуемые капитальные затраты.

Оценочные технико-экономические показатели при геолого-экономической оценке месторождений пьезокварцевого сырья следует рассматривать из расчета на 1 год эксплуатации и на все запасы продуктивной горной массы. Такой анализ позволит учесть качество сырья, его количество и значение для народного хозяйства.

Исходными данными для геолого-экономической оценки месторождений пьезокварцевого сырья должны быть: а) сведения, характеризующие природные и экономические условия района месторождения (географическое и административное положение района, рельеф, гидросеть, климат, транспортные условия, возможности водоснабжения, энергоснабжения и материально-технического снабжения); б) данные по геологии и разведке месторождения (геологическая изученность и строение месторождения, морфология кварцевых жил, полостей и гнезд, запасы полезных компонентов и продуктивной (жильной) горной массы, качество пьезокварцевого сырья и его возможное использование в промышленности); в) сведения по условиям эксплуатации (возможные способы вскрытия и отработки месторождения, среднегодовой объем добычи продуктивной горной массы и различных видов пьезокварцевого сырья, количество воды, поступающей в горные выработки, коэффициент потерь при добыче и отходы при полевой сортировке, себестоимость эксплуатации и требуемые капитальные затраты, необходимое для эксплуатации основное оборудование и его стоимость).

В результате всестороннего изучения месторождения и анализа имеющихся сведений рассчитываются все необходимые показатели.

Подсчет запасов и определение содержаний различных видов пьезокварцевого сырья составляют конечный результат геологической оценки.

При оценке месторождений большое значение имеет правильное установление возможной годовой производственной мощности предприятия по добыче горной массы. В большинстве случаев она определяется перспективным планом развития данной отрасли промышленности. Зная производительность предприятия по горному хрусталу и средние содержания различных его видов, не трудно определить производственную мощность по продуктивной (жильной) горной массе.

Однако чаще годовую производственную мощность приходится определять, исходя из запасов горного хрустала и горно-технических условий рассматриваемого месторождения. В этом случае способ разработки и годовую производственную мощность следует рассчитывать по формулам, предложенным М. И. Агошковым (1948).

Рентабельность эксплуатации месторождения — важный обобщаю-

иций показатель экономической эффективности работы предприятия по добыче пьезокварцевого сырья. Для определения возможной рентабельности большое значение имеет показатель стоимости товарной продукции в оптовых ценах и прибыльность или убыточность разработки. Рентабельность предприятий обычно выше там, где индивидуальные затраты на добычу и сортировку пьезокварцевого сырья (издержки производства) ниже стоимости товарной продукции, реализуемой по отпускным ценам. Увеличение рентабельности означает повышение экономической эффективности освоения месторождения.

Стоимость товарной продукции, добываемой при разработке пьезокварцевых месторождений, определяется как сумма стоимостей в отпускных ценах каждого извлекаемого вида горного хрустала. Себестоимость эксплуатации месторождений пьезокварцевого сырья является денежным выражением затрат на производство. При проведении окончательной (предпроектной) и промежуточной геолого-экономических оценок себестоимость следует рассчитывать по элементам затрат с учетом всех факторов, оказывающих на нее влияние. При предварительной геолого-экономической оценке обычно трудно достичь большой точности, поэтому можно ограничиться определенным себестоимости эксплуатации по аналогии с другими месторождениями.

Сумма капитальных затрат, необходимых для освоения оцениваемого месторождения, определяется, исходя из стоимости требуемого оборудования, зданий промышленного, жилищно-коммунального и культурно-бытового назначения, а также стоимости проведенных геолого-разведочных работ.

После определения всех оценочных показателей последние сравниваются со средними показателями данной отрасли или с установленными нормативами. Месторождения, технико-экономические показатели освоения которых не хуже средних или нормативных, могут быть рекомендованы к дальнейшему изучению или освоению. Для примера проведем предварительную геолого-экономическую оценку условного месторождения пьезокварцевого сырья.

Допустим, что пьезокварцевое месторождение находится в малообжитом горнотаежном районе, удаленном от крупных населенных пунктов. Доставка грузов возможна лишь по зимним санно-тракторным дорогам и вертолетам. Месторождение приурочено к мощной зоне дробления кварцитов, простирающейся в меридиальном направлении на расстоянии 350—380 м и падающей на восток под углом 65—70°. Хрусталеносная минерализация месторождения отмечается в северной части зоны и связана с мономинеральными кварцевыми жилами, образующими крупную штокверковую зону, представляющую собой сложно переплетающуюся сеть кварцевых жил различной мощности, формы и протяженности. Хрусталеносные полости приурочены к раздувам жил и располагаются главным образом в их центральной части. Формы полостей относительно простые: изометрические, линзовидные и трубовидные, размеры колеблются от 1,0 до 3,5 м по наибольшему измерению.

Общая протяженность продуктивного тела на поверхности достигает 330 м. Объем продуктивной горной массы предварительно определен до глубины 50 м и составляет 30 тыс. м<sup>3</sup>. Среднее содержание моноблоков пьезокварца в 1 м<sup>3</sup> продуктивной горной массы равно 8,0 г/м<sup>3</sup>. Следовательно, общие ориентировочные запасы пьезокварца месторождения 237 кг/мбл. Наряду с пьезокварцем на месторождении имеется кварц для плавки специального (спецплавка) и технического (плавка) стекла. Отношение того и другого к пьезокварцу выражается как 15:5:1.

Основная минерализация месторождения — горный хрусталь, кристаллы его имеют размеры до 20 см по длинной оси и до 5—8 см — меж-

ду гранями призмы. Они отвечают требованиям действующих технических условий для пьезооптического кварцевого сырья.

В результате сортировки пьезосырья в процессе поисково-разведочных работ установлены следующие его сорта: первый—40%; второй—23%; третий — 8% и четвертый—29%.

На месторождении закончены поисково-разведочные работы и требуется определить целесообразность проведения детальной разведки. Геологические предпосылки для увеличения запасов месторождения благоприятны. Рельеф поверхности месторождения, форма и размеры минерализованных тел и их залегание, физико-механические свойства жильного материала и вмещающих пород позволяют обрабатывать его открытым способом на глубину до 100 м при годовой производственной мощности 6000 м<sup>3</sup> горной массы. Себестоимость добычи (4 руб.) и удельные капиталовложения (на 1 м<sup>3</sup> горной массы—1 руб.) для данного месторождения принимаются по аналогичным с показателями разрабатываемых месторождений, находящихся в этой же хрусталеносной провинции (табл. 1).

Таблица 1

Расчет среднегодовой экономической эффективности возможной разработки условного месторождения

Сорт полученного сырья	Единицы измерения	Количество	Себестоимость, руб.		Стоимость в отпускных ценах, руб.		Прибыль —(+) убыток —(-)	
			единицы	общая	единицы	общая	на единицу	на весь объем
Добыча продуктивной горной массы	м <sup>3</sup>	6000	4—00	24000	5—35	32084	+1—35	+8084
Пьезокварц:								
сорт I . . . . .	кг/мбл	19,0	655—0	12445	880—0	16720	+225—0	+4275
сорт II . . . . .	»	11,0	325—0	3575	400—0	4400	+75—0	+825
сорт III . . . . .	»	3,7	65—0	241	70—0	259	+5—0	+18
сорт IV . . . . .	»	13,7	25—0	343	30—0	411	+5—0	+68
Кварц для спецплавки:								
сорт I . . . . .	кг	355,0	13—0	4615	18—0	6390	+5—0	+1775
сорт II . . . . .	»	355,0	7—0	2427	10—0	3550	+3—0	+1123
Кварц для плавки:								
сорт I . . . . .	кг	118,0	2—0	236	2—0	236	—	—
сорт II . . . . .	»	118,0	1—0	118	1—0	118	—	—
Всего . . . . .				24000		32084		+8084

Основанием для расчета среднегодовой экономической эффективности возможной разработки месторождений пьезокварцевого сырья служат: себестоимость эксплуатации (добычи и сортировки) и количество добываемого сырья по видам и сортам.

Из данных табл. 1 видно, что разработка оцениваемого месторождения будет рентабельной. В случае его эксплуатации ежегодно можно будет получать прибыль в размере 8084 руб. Однако для подтверждения целесообразности дальнейшего изучения этого месторождения необходимы и другие оценочные технико-экономические показатели (табл. 2).

## Технико-экономические показатели освоения месторождения

Показатели	Единица измерения	На 1 год эксплуатации	На все запасы
<b>I. Горно-геологические показатели</b>			
1. Запасы продуктивной горной массы	м <sup>3</sup>	—	30000
2. Запасы:			
а) пьезокварца . . . . .	кг/мбл	—	237
б) кварца для спецплавки . . .	кг	—	3550
в) кварца для плавки . . . . .	кг	—	1180
3. Среднее содержание в 1 м <sup>3</sup> продуктивной горной массы			
а) пьезокварца . . . . .	г/см <sup>3</sup>	—	8,0
б) кварца для спецплавки . . . .	г/см <sup>3</sup>	—	120,0
в) кварца для плавки . . . . .	г/см <sup>3</sup>	—	40,0
4. Производственная мощность . . .	м <sup>3</sup>	6000	30000
5. Срок эксплуатации . . . . .	лет	—	5

**II. Показатели эффективности возможностей эксплуатации**

1. Добыча:			
а) пьезокварца . . . . .	кг/мбл	47,4	240
б) кварца для спецплавки . . .	кг	710,0	3550
в) кварца для плавки . . . . .	кг	236,0	1180
2. Стоимость товарной продукции в отпускных ценах . . . . .	руб.	32084,0	160425
3. Себестоимость эксплуатации . . .	руб.	24000,0	120000
4. Рентабельность эксплуатации . . .	руб.	8084,0	40420
5. Уровень рентабельности . . . . .	%	—	33,7

**III. Показатели, характеризующие эффективность требуемых капиталовложений**

1. Сумма потребных капиталовложений . . . . .	руб.	6000	30600
2. Удельные капиталовложения на 1 м <sup>3</sup> горной массы . . . . .	руб.	—	1,00
3. Срок окупаемости капиталовложений . . . . .	лет.	—	3,7
4. Уровень рентабельности на вложенные средства . . . . .	%	—	26

Из данных табл. 2 видно, что отработка оцениваемого месторождения будет рентабельной и экономически эффективной, так как срок окупаемости капитальных затрат меньше срока эксплуатации месторождения. Это позволит своевременно и полностью возратить государству средства, затраченные на его освоение. Кроме того, для данной хрусталеносной провинции средний срок окупаемости капиталовложений составляет 7 лет, а уровень рентабельности на вложенные средства — около 15%. Таким образом, оцениваемое месторождение можно рекомендовать для дальнейшего детального изучения.

Следовательно, следует, что предлагаемая методика геолого-экономической оценки месторождений пьезооптического кварцевого сырья позволяет правильно выбирать объекты первоочередного изучения.

## ЛИТЕРАТУРА

- Агошков М. И. Определение производительности рудника. М., 1948.  
 Володомонов Н. В. Горная рента и принципы оценки месторождений. М., 1959.  
 Гатов Г. А. О дальнейшем совершенствовании методов экономической оценки месторождений цветных металлов. «Изв. высш. учебн. завед.», сер. цветн. металлург., вып. 1, 1961.

Гудалин Г. Г. Принципы, критерии и факторы экономической оценки месторождений минерального сырья. Инф. бюлл. ВИМСа, вып. 1, 1958.

Гудков А. С., Кневленко Е. Я., Кондрашев С. Н. Основы поисков и разведки месторождений пьезооптических минералов. М., 1963.

Кондин С. Р., Штифанов П. И. Вопросы допроектной экономической оценки месторождений минерального сырья. Алма-Ата, 1962.

Красников В. И. Оценка месторождений в стадии предварительной разведки. «Советская геология», 1950, вып. 53.

Крейтер В. М. Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. Изд-во «Недра», 1964.

Первушин С. А. Основные резервы развития цветной металлургии. М., 1963.

Пожарницкий К. Л. Основы оценки месторождений полезных ископаемых и рудников. «Горный журнал», 1957, № 9.

Померанцев В. В. Оценка рудных месторождений цветных и черных металлов. М., 1961.

*С. Н. Кондрашев, В. С. Кучинский*

## О ПРИВЗРЫВНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ИЗЛУЧЕНИИ

При производстве работ пьезоэлектрическим методом разведки (ПЭМР) для возбуждения упругих колебаний, преобразуемых пьезоэлектрическими объектами в электромагнитные, используются импульсные источники — преимущественно взрывы и иногда удары. Эти способы возбуждения упругих колебаний сопровождаются обычно электромагнитным излучением (ПВЭИ — привзрывной электромагнитный импульс и ПУЭИ — приударный). Это явление служит одной из основных причин, затрудняющих выделение пьезоэлектрических колебаний на времена вступления, не превышающих длительности записи ПВЭИ или ПУЭИ.

В данной статье рассматриваются существующие представления о привзрывном электромагнитном излучении, освещаются некоторые результаты изучения его структуры и динамических характеристик в зависимости от веса заряда и метода взрывных работ и на основе обобщения и анализа этих данных приводятся рекомендации, имеющие практическое значение при производстве работ ПЭМР.

### СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИВЗРЫВНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ИЗЛУЧЕНИИ

В 1940 г. А. Г. Ивановым было установлено, что взрывы зарядов взрывчатых веществ (ВВ) сопровождаются электромагнитным излучением. Это излучение он связывал с электризацией пород при сдвиговых ее деформациях в результате взрыва. До настоящего времени вопрос о специфике проявления привзрывного электромагнитного излучения применительно к ПЭМР всесторонне не обсуждался. Исследования, в той или иной мере касающиеся этой проблемы, проводились Н. Kolsky (1954), Г. И. Покровским, И. С. Федоровым (1957), Koch (1959), В. И. Зениным и В. Н. Мицем (1963), Н. М. Нейштадтом, А. Н. Осиповым (1958, 1959, 1964), М. П. Воларовичем, Э. И. Пархоменко и Г. А. Соболевым (1959) и В. М. Богомоловым.

При изучении характера распространения резких импульсов напряжений в твердых телах, вызываемых зарядами азида свинца, ацетилата Ag и тэна весом от долей грамма до 1 кг, электромагнитное излучение взрыва Н. Kolsky фиксировал как помеху. По Н. Kolsky, появление электромагнитного излучения при взрыве зарядов ВВ следует связывать с ионизацией расширяющихся продуктов взрыва (ПВ), обуславливающей возникновение пространственного диполя в результате расщепления отрицательных и положительных ионов в связи с различной их подвижностью. Поэтому полярность импульса определяется знаком

наиболее подвижного иона (для азида свинца отрицательный ион азота, а для тэна — положительный ион водорода). Утверждения автора о подобном механизме возникновения диполя относятся к числу недостаточно обоснованных, так как они противоречат данным, показывающим, что ионизированные ПВ в основном состоят из свободных электронов и положительных ионов (Сооск, 1959).

Г. И. Покровский, И. С. Федоров, рассмотрев закономерности, характеризующие в деформируемых средах удар и взрыв, отмечают, что при взрыве ВВ появляются меняющиеся в пространстве электромагнитные поля за счет изменяющихся соотношений в скоростях струй газов, несущих разноименные заряды. По В. Koch (1959), рассматриваемый электромагнитный импульс является интегральным проявлением беспорядочно располагающихся источников элементарных излучений, возникающих из-за различной подвижности ионов, участвующих в турбулентном движении раскаленных газов — расширяющихся ПВ.

Т. Такакига основной причиной электромагнитного излучения при взрыве считает резкое изменение скорости групп электронов, находящихся в расширяющемся газообразном облаке продуктов взрыва.

В. И. Зенин и В. Н. Миц (1963) изучали электромагнитное излучение, возникающее при взрыве зарядов ВВ, для использования его при подсчете числа взорвавшихся зарядов и оценки степени эффективности забойки, помещаемой между зарядом и устьем шпура, чтобы предотвратить свободное истечение из него продуктов взрыва. Опыты показали, что 1) электромагнитное излучение возникает при взрыве как детонаторов и отрезков детонирующих шнуров, элементом конструктивного оформления которых является как определенный тип взрывчатого вещества, так и патронов ВВ; 2) для каждого типа ВВ характерно наличие определенного электромагнитного импульса (рис. 1); 3) интенсив-

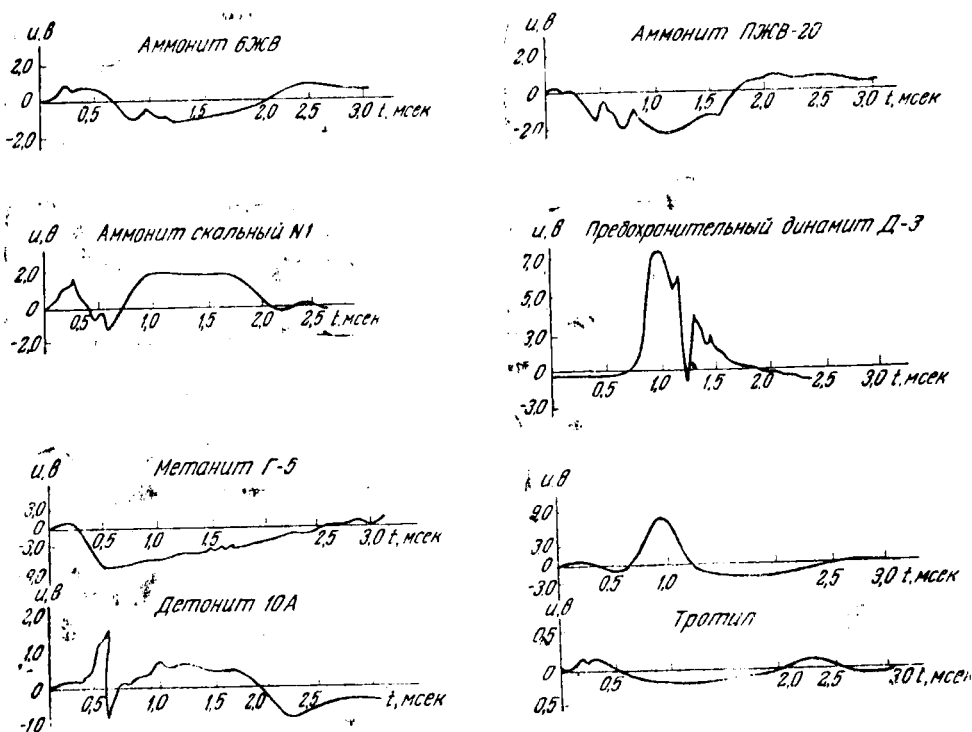


Рис. 1. Электромагнитные импульсы при взрыве различных типов ВВ (по В. И. Зенину, В. Н. Мицу)

ность излучения увеличивается при введении в состав ВВ легко ионизирующихся (например, солей щелочных металлов) и горючих (алюминий, древесная мука) добавок и окружении свободных зарядов различными оболочками (песчаной и водяной). Длительность импульсов для различных типов применяющихся ВВ (аммонит ПЖВ-20, аммонит 6ЖВ, метаниты № 4, № 5, № 6, предохранительный динамит Д-3, динамит 62-процентный, Э-6, скальный аммонит № 1, предохранительный скальный аммонит № 10; предохранительный скальный аммонит № 11, детонит 10А, тротил, гексоген) изменяется от 1,2 до 3 мсек, средняя амплитуда основной, наиболее выраженной части их изменяется в пределах 0,24—8,9V.

Как показали результаты регистрации процесса электромагнитного излучения магнитоэлектрическим осциллографом Н-102, при взрыве заглубленных зарядов наблюдается наличие еще двух групп менее регулярных и более низкочастотных электромагнитных колебаний. Первая из них, объединяющая обычно несколько импульсов с затухающей амплитудой, возникает через 2—4 мсек после взрыва и характеризуется длительностью порядка 10 миллисекунд. Это излучение, по В. И. Зенину и Б. Н. Мицу, следует объяснять процессом электризации песка под влиянием сейсмических волн, составляющая которого связана и с отражением последних от стенок взрывной камеры.

Вторая часть рассматриваемого излучения длительностью порядка одной секунды начинает проявляться спустя 200—400 мсек после взрыва и отличается сложностью записей колебаний с наличием чаще всего отдельных импульсов с очень крутым передним фронтом и спадом почти по экспоненте. В связи с тем, что данный вид излучения совпадает с моментом интенсивного выноса песка взрывом, предполагается непосредственная связь его с подъемом и опусканием в воздухе заряженных песчинок и частиц горной породы.

При изучении электромагнитного излучения при взрыве шпуровых зарядов установлено, что ПВЭИ запаздывает по отношению к моменту взрыва в зависимости от длины и характера забойки, задерживающей ПВ от прорыва их наружу. В частности, для шпуров в глинистых сланцах глубиной 80 см время выталкивания забойки (20 см) из песка и глины составляет соответственно 20 и 6 мсек. Заметное электро-

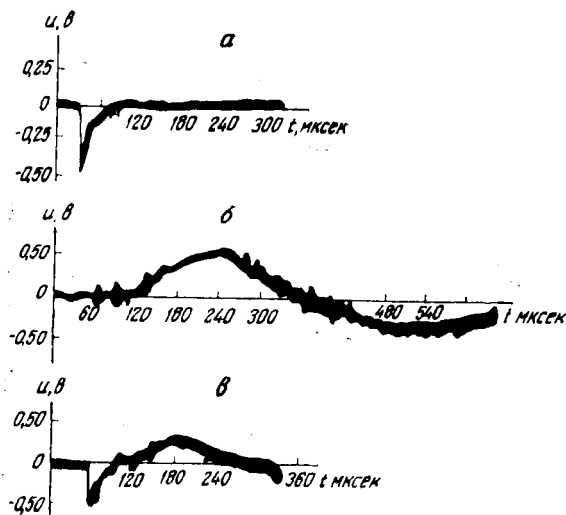


Рис. 2. Электромагнитные импульсы (по В. М. Богомолу), связанные с налетом ударной волны на антенну (а), разлетом продуктов детонации (б) и комплексным проявлением указанных факторов (в)

магнитное излучение отмечается в самом начале процесса расширения газообразных ПВ, когда выход их в атмосферу оценивается примерно 10 л.

Для изучения электромагнитных явлений, сопровождающих детонацию мощных ВВ, В. М. Богомоллов проводил опыты с зарядами из смеси тротила и гексогена с поваренной солью и отрезками тэнового детонаторного шнура (ДШ-43) различной длины. Для взрывов заряды с насыпной плотностью помещались в плексигласовые, стеклянные и бумажные (из кальки) цилиндрические оболочки диаметром 20 мм и длиной 70 мм. Сигналы, принятые штыревой антенной длиной 50 см из проволоки ПЭЛ диаметром 1,26 мм, подавались на вход катодного осциллографа ОК—17 м. В результате проведенных экспериментов установлено, что антенной принимаются два сигнала. Первый из них, характеризующийся отрицательной полярностью, длительностью 30—40 мксек и максимальной амплитудой до 0,5 в (рис. 2,а), возникает при налете ударной волны на антенну. Причиной записи принятого сигнала может быть расслоение электрических зарядов на фронте ударной волны.

Второй сигнал (положительной полярности), принятый антенной, является электромагнитным излучением из зоны, занятой расширяющимися продуктами взрыва (см. рис. 2,б). Можно считать, что это излучение возникает спустя примерно 50 мксек после начала детонации—при разлете продуктов детонации, поскольку время детонации опробованных зарядов заведомо менее 30 мксек.

Н. М. Нейштадт и Л. Н. Осипов (1958, 1959), рассматривая вопросы экспериментального исследования и использования в разведочных целях сейсмоэлектрического эффекта (Е), сообщают, что в момент возбуждения упругих колебаний посредством взрыва заряда аммонита весом 0,2—2,0 кг или удара регистрируется (с помощью рамок и электродов) электромагнитный импульс, состоящий из 4—6 фаз. Установлена повышенная интенсивность его в 3—4 раза при взрыве заряда над кварцсодержащим объектом (пегматитовой жилы) по сравнению с вмещающими породами (амфиболитами). Приударный импульс практически затухает на расстоянии 5 м от источника возбуждения упругих колебаний — груза весом в 80 кг, сбрасываемого с высоты 0,5—3 м. Учитывая одновременность проявления рассматриваемого электромагнитного излучения с моментом взрыва или удара, авторами предполагается использовать его для регистрации отметки момента возбуждения упругих колебаний при проведении сейсморазведочных исследований (Нейштадт, Осипов, 1964). Причину возникновения его в указанных случаях А. И. Алексеев, Н. А. Ершов, З. В. Мазанова и Н. М. Нейштадт (1964) связывают со «значительной электризацией горных пород в привзрывной области, вызванной неупругими деформациями». Далее они указывают, что положение пьезоэлектрических колебаний на привзрывной импульс фиксируется изменением формы записи последнего — появлением на ней изломов. В качестве характерной черты записи ПВЭИ следует считать постоянство формы и фазы вступления сигнала на разных каналах.

М. П. Воларович, Э. И. Пархоменко и Г. А. Соболев (1959), рассматривая результаты исследования пьезоэлектрического эффекта кварцитов и гнейсов в полевых условиях, отмечают весьма интенсивные электрические колебания при ударе о них грузом весом 40 кг с высоты 2,5 м. Этот приударный импульс, затухающий обратно пропорционально кубу расстояния от пункта удара до точки приема излучений, связывается с суммарным проявлением контактной поляризации и пьезоэлектрического эффекта горных пород в момент удара. На расстояниях более 2—3 м от пункта удара интенсивность импульса резко уменьшается. М. П. Воларович и Г. А. Соболев констатируют, что

ПВЭИ возникает при ионизации воздуха от взрыва, электризации порога и образовании наэлектризованного облака пыли в месте взрыва.

Таким образом, следует отметить следующее. Электромагнитные импульсы (см. рис. 1 и 2,б) в первом приближении можно считать входными импульсами, так как они зарегистрированы при сравнительно равномерном усилении всех его составляющих гармоник. Фиксируемые ПВЭИ при работе ПЭМР представляют собой волновые пакеты с плавной (типа колокольной) огибающей. Их можно также рассматривать как входные импульсы, типичные для определенных полосовых фильтров.

### АППАРАТУРА И МЕТОДИКА НАБЛЮДЕНИИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ОПЫТНО-МЕТОДИЧЕСКИХ РАБОТ

Для регистрации ПВЭИ использовалась восьмиканальная станция 8СЭФ-2М-ВИТР.

*Техническая характеристика усилителей:* 1) коэффициент усиления 500000; 2) чувствительность каналов не ниже 5 мкв/мм; 3) входное сопротивление каналов 2 мом; 4) уровень собственных шумов, приведенных к входу, для максимального усиления 5 мкв; 5) полоса пропускания частот 200—800 гц; 6) динамический диапазон усиления 40 дб; 7) динамический диапазон записи 26 дб; 8) длительность собственных процессов каналов не более 0,015 сек; 9) фазовая неидентичность каналов не более 0,0005 сек.

Запись ПВЭИ при взрыве патронированного аммонала ВА-8 производилась на высокочастотной фильтрации ШФ-1 (рис. 3). Для того, чтобы получить читаемую запись, чувствительность приемных каналов изменялась в соответствии с весом заряда, характером шумов и интенсивностью принимаемых сигналов. Специальные наблюдения ПВЭИ выполнены на участке, приповерхностная часть которого сложена бурыми суглинками и породами коры выветривания биотитовых сланцев.

Прием колебаний осуществлялся круговой градиент-установкой  $MN=10$  м, датчиками которой являлись медные штыревые электро-

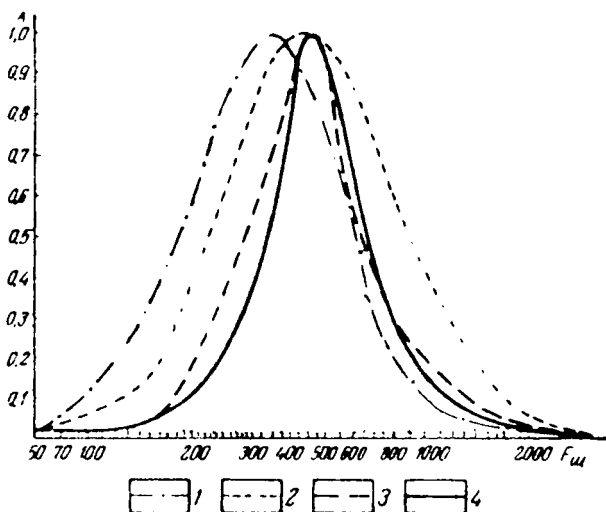


Рис. 3. Частотные характеристики канала станции 8СЭФ-2М-ВИТР

1 — широкополосная фильтрация ШФ-1; 2 — широкополосная фильтрация ШФ-0; 3 — узкополосная фильтрация УФ-1; 4 — узкополосная фильтрация УФ-0

ды диаметром 20 мм и длиной 0,7 м. Разносы приемных электродов ориентировались по лучам, смещенным относительно друг друга на 45°. Центром измерительной установки служил пункт взрыва или проекция его на дневную поверхность, от которого ближайшие к нему датчики (Ni) располагались на окружности с радиусом  $R=10$  м.

### ВОЗДУШНЫЕ ВЗРЫВЫ

Воздушные взрывы производились на высоте 0,5; 1,0; 1,5 м при постоянной величине заряда, равной 0,4 кг (два патрона аммонала) и положении электродетонатора (с задержкой 0,5 или 0,75 сек) в осевой части одного из них. Типичные формы записей привзрывного электромагнитного импульса приведены на рис. 4, из которого видно, что форма записи, имеющая вид импульса типа волнового пакета, почти не

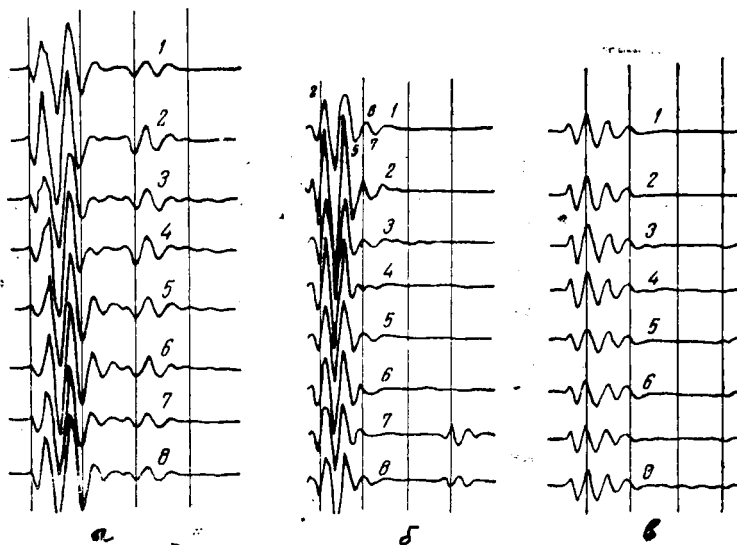


Рис. 4. Типичные формы записи ПВЭИ для высот  $h$  пункта взрыва:  
 $h=0,5$  м (а),  $h=1,0$  м (б) и  $h=1,5$  м (в)

изменяется от высоты пункта взрыва. Этот импульс, состоящий преимущественно из 7 фаз, с более слабыми начальными и конечными фазами: имеет плавную (типа колокольной) огибающую; третья и четвертая фазы характеризуются наибольшей амплитудой. Некоторые основные параметры его приведены в табл. 1.

Таблица 1

Осцилло- грамма	Чувствительность каналов, мкв/мм	Высота точ- ки взрыва, м	Длительность записи, мсек	Амплитуда центральной фазы, мкв	
				$A_{\max}$	$A_{\min}$
335	233—323	0	9,5	6400	4900
339	323—400	0,5	9,6	4660	3330
340	323—400	1,0	9,13	6840	3000
341	323—417	1,5	9,07	1590	880

Характер изменения амплитуды центральной фазы ПВЭИ при круговой расстановке датчиков в зависимости от высоты пунктов взрыва иллюстрируется рис. 5.

Из приведенных данных видно, что с увеличением высоты очага возбуждения от 0 до 1,5 м амплитуда центральной фазы ПВЭИ уменьшилась более чем в четыре раза. Общий характер убывания амплитуд

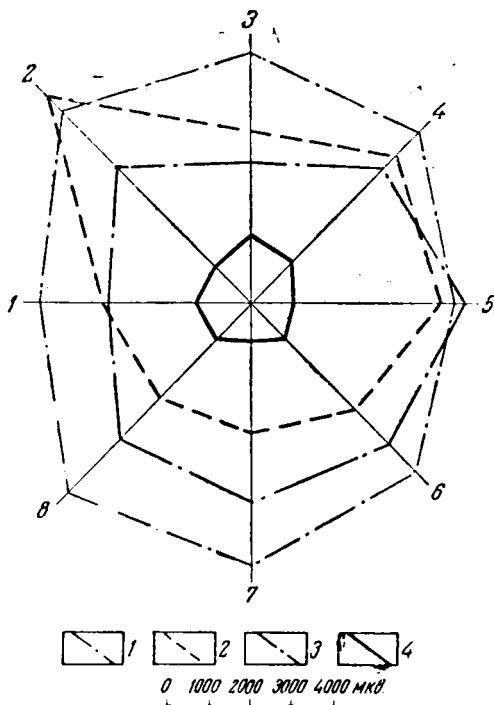


Рис. 5. Диаграмма изменения амплитуды центральной фазы ПВЭИ в зависимости от высоты пункта взрыва ( $h$ ) и азимута приемных линий  
 1— $h=0$ ; 2— $h=1.0$  м; 3— $h=0.5$  м; 4— $h=1.5$  м

можно связывать с уменьшением электризации пород и их частичным распылением в связи с резким ослаблением воздействия ударных волн на дневную поверхность под пунктом взрыва.

Таблица 2

$P$ , кг	$h$ , м	$\Delta P$ , кг/см <sup>2</sup>	$D$ , м/сек
0,4	0,5	29,74	1720
0,4	1,0	4,94	767
0,4	1,5	1,88	544
0,4	2,0	1,03	462

В табл. 2 приведены расчетные данные об избыточном давлении ударной волны ( $p$ ) и скорости ее распространения ( $D$ ) на разных расстояниях от центра заряда до дневной поверхности.

Различный характер изменения амплитуд центральной фазы импульса для фиксированных пунктов взрыва в интервале 0,5—1 м является следствием асимметричного характера распределения энергии в окружающем заряд пространстве, зависящем в первую очередь от формы заряда, его ориентировки, физического и агрегатного состоя-

ния, особенностей физических процессов, протекавших в ВВ при его хранении, местоположения точки инициирования в заряде и специфики детонационных превращений.

### НАРУЖНЫЕ ВЗРЫВЫ

Взрывы методом наружных зарядов проводились в фиксированном пункте при величине заряда  $P=0,4; 0,6; 0,8$  кг. Преобладающее число зарегистрированных импульсов ПВЭИ подобно рассмотренным выше.

Согласно данным опыта, приведенные в табл. 3, максимальные ( $A_{\max}$ ) и минимальные ( $A_{\min}$ ) значения амплитуд центральной фазы ПВЭИ при круговой расстановке электродов закономерно возрастают с увеличением веса зарядов ВВ (рис. 6).

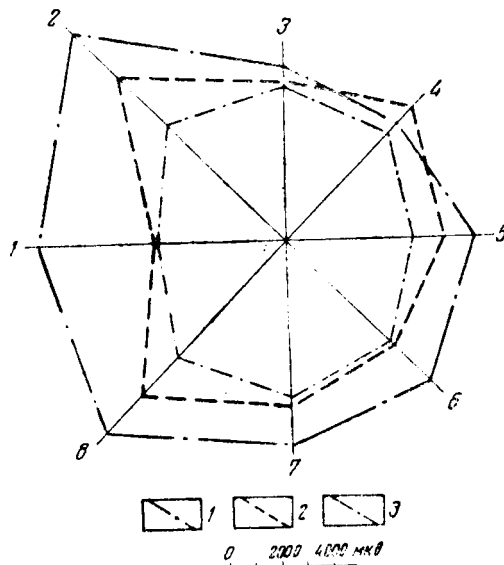


Рис. 6. Диаграмма изменения амплитуды центральной фазы ПВЭИ в зависимости от веса заряда при круговой расстановке приемных электродов  $MN$  для наружного заряда  
1— $P=0,8$  кг; 2— $P=0,6$  кг; 3— $P=0,4$  кг.

Так, для  $A_{\max}$  это возрастание при увеличении  $P$  от 0,4 до 0,6 кг и от 0,6 до 0,8 кг составляет соответственно 42 и 26%;  $A_{\min}$  заметно увеличивается лишь с увеличением  $P$  от 0,6 до 0,8 кг (40%).

Таблица 3

Осцилло- грамма	Вес заряда, кг	Чувствительность приемных каналов, мкв/м.м	Длительность записи, мсек	Амплитуда центральной фазы, мкв	
				$A_{\max}$	$A_{\min}$
335	0,4	233—323	9,5	6400	4910
336	0,6	385—476	10,3	9100	5210
337	0,8	1087—1316	10,2	11540	7370

Наряду с импульсами ПВЭИ простой формы записи фиксируются импульсы и осложненной структуры. На рис. 7 приведена осциллограмма ( $P=0,4$  кг), иллюстрирующая как бы различные виды прояв-

ления признака «смены волн» на всем интервале записи ПВЭИ, относящегося как ко всем трассам, так и к некоторой группе из них.

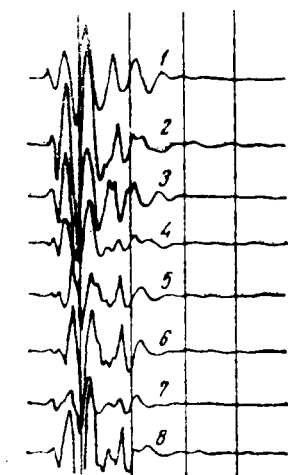


Рис. 7. Осложненная структура записи ПВЭИ наружного заряда ( $P=0,4$  кг)

Основной фактор, обуславливающий рассматриваемый вид излучений — процесс расширения термоионизированных продуктов взрыва, процесс трибополяризации горных пород, разрушение вновь и ранее возникших двойных электрических слоев и разброс взрывом наэлектризованных частиц горной массы.

Следовательно, сложная структура импульса ПВЭИ и его асимметричный характер могут быть обусловлены двумя причинами: прерывистым проявлением одного из указанных факторов и результатом суммирования излучений, вызванных указанными выше процессами.

#### ШПУРОВЫЕ ЗАРЯДЫ

В тех случаях, когда забойка не препятствует свободному истечению газообразных ПВ из шпуров, форма записи ПВЭИ аналогична ранее описанным (см. рис. 4). Характер затухания ПВЭИ в зависимости от расстояния приемных электродов  $MN$  до пункта взрыва показан на рис. 8.

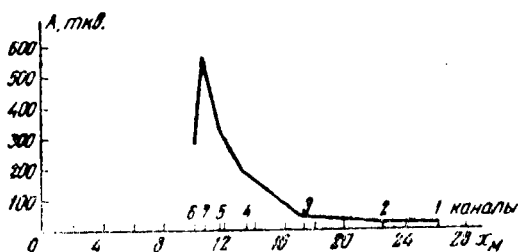


Рис. 8. График затухания центральной фазы ПВЭИ в зависимости от расстояния приемных электродов  $MN$  до пункта взрыва

В табл. 4 приведены основные параметры привзрывного импульса, полученные при величине заряда  $P=0,2$  и  $0,4$  кг и его погружении на глубину  $0,4; 0,8$  и  $1,6$  м.

Осцилло- грамма	Вес заряда, кг	Глубина заряда, м	Чувстви- тельность приемных каналов, мкВ/мм	Длительность записи, мсек	Видимая частота цент- ральной фазы, гц	Амплитуда цент- ральной фазы, мкВ	
						A макс	A мин
342	0,2	0,4	294—370	8,24 (7 фаз)	470	2730	1794
343	0,4	0,4	312—357	10,3 (9 фаз)	520	8200	4220
344	0,2	0,8	333	9 (7 фаз)	460	4260	1665
349	0,4	1,6	208—384	11,2 (10 фаз)	520	6210	1120

Из диаграмм, приведенных на рис. 9, видно, что с увеличением веса заряда от 0,2 до 0,4 кг при  $h = 0,4$  м амплитуда увеличивается, а при увеличении глубины заряда ( $P = 0,4$  кг) — уменьшается (рис. 10).

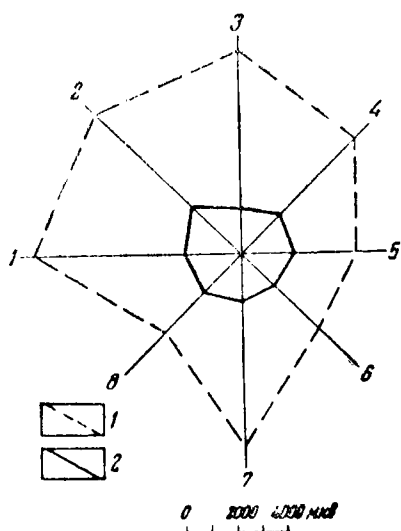


Рис. 9. Диаграмма изменения амплитуды центральной фазы ПВЭИ в зависимости от веса заряда при  $h=0,4$  м и азимута электродов MN  
1— $P=0,4$  кг; 2— $P=0,2$  кг

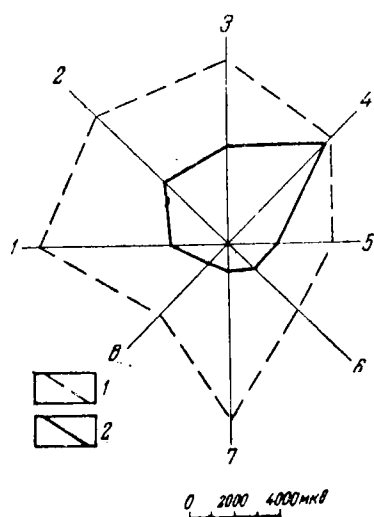


Рис. 10. Диаграмма изменения амплитуды центральной фазы ПВЭИ в зависимости от глубины заряда  $h$  и азимута приемных электродов MN  
1— $h=0,4$  м; 2— $h=1,6$  м

Если же забойка из глины заметно удерживает ПВ в шпурах и неглубоких скважинах (до 8 м), то ПВЭИ отличается сложной структурой, характерной для суперпозиционных явлений.

Первую часть записи (рис. 11), учитывая, что излучение связанное с продуктами взрыва, наступает с запозданием относительно момента взрыва, следует связывать с формированием и разрушением двойных электрических слоев в области взрыва. Вторая часть ее, наиболее интенсивная, обусловлена выходом в атмосферу термоионизированных расширяющихся ПВ. Таким образом, недоучет указанного явления, хорошо иллюстрирующего признак «смена волн», в практике работ ПЭМР может привести к ложному заключению о вступлении пьезоэлектрических колебаний.

При взрывах в грунтах, способных распылять горную массу на большом интервале записи (до 500 мсек), наблюдается неупорядоченный характер записи электрических колебаний (рис. 12). Причина ее—

разлет наэлектризованных частиц горной массы и неполностью прореагировавшего ВВ.

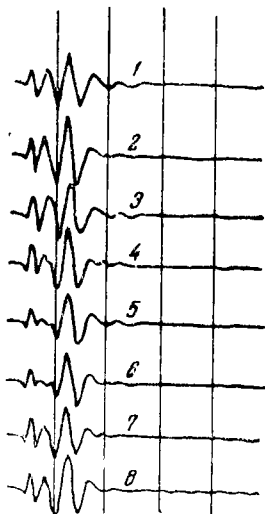


Рис. 11. Пример  
осложненной структуры  
ПВЭИ для шпурового  
заряда  
( $P=0,2$  кг,  $h=0,4$  м)



Рис. 12. Длительный процесс записи электрических  
колебаний, связанных с разлетом наэлектризованных  
частиц горной массы и неполностью прореагировавшего ВВ

#### ЭЛЕМЕНТЫ ОБОБЩЕНИЯ И СИСТЕМАТИЗАЦИИ ДАНЫХ О ПВЭИ

На основе принятых представлений о физических и химических явлениях при взрывах, установленного характера действия удара и взрыва в деформируемых средах и приведенных выше данных представляется возможность произвести следующую систематизацию видов электромагнитного излучения при взрывах (применительно к способам взрывных работ) и ударах.

#### УДАРЫ

На основе теоретических представлений о механизме возникновения контактных разностей потенциалов, результатов исследований трибоэлектрического эффекта горных пород (Пархоменко, 1960) и специфики процессов деформации и разрушения горных пород (Ляхов, По-

кровский, 1962; Покровский, Федоров, 1957) можно считать, что приударный электромагнитный импульс связан с процессом образования двойных электрических слоев у трущихся, деформирующихся и разрушающихся пород, разрыва ранее и вновь образовавшихся электрических слоев и проявлением пьезоэлектрического эффекта в случае удара по пьезоэлектрически активным породам.

### ВОЗДУШНЫЕ ВЗРЫВЫ

В неограниченном воздушном пространстве взрывы зарядов ВВ сопровождаются электромагнитным излучением расширяющегося термоионизированного газообразного облака продуктов взрыва капсуля-детонатора и основного заряда. При приеме этого излучения вблизи взрыва возникает электромагнитный импульс в результате налета на антенну ударной волны. Основными средствами взрывания в ПЭМР являются электродетонаторы замедленного действия с номинальным временем срабатывания 0,5; 0,75; 1,0 и 1,5 сек.

При взрыве детонаторов электромагнитная энергия может выделяться лишь при расширении ионизированных продуктов взрыва капсуля-детонатора. Почти одновременно с этим взрывом в основном заряде возникает зона химической реакции, следующая за ударной волной. Согласно опытам В. М. Богомолова, перемещающаяся по заряду зона химической реакции, ограниченная фронтом ударной волны и плоскостью Чепмена-Жуге, не может являться источником излучения. Следовательно, и здесь излучение возникает при разлете продуктов детонации, последовательно усиливающим и затягивающим однотипный процесс, возникший при взрыве капсуля-детонатора. Временной разрыв между началом рассматриваемых видов излучения в первом приближении можно оценить временем химической реакции ( $\tau$ ) в указанной выше зоне. Значение  $\tau$  в зависимости от типа ВВ, его плотности, физического состояния, скорости детонации и других причин изменяется от сотых долей до нескольких десятков микросекунд (Ремпель, 1963).

Таким образом, электромагнитное излучение (см. рис. 1, 2, 4) возникает при движении в поле давлений термически ионизированных ПВ за счет значительно большей подвижности ионов, чем электронов, образующих в связи с этим пространственный диполь как результат расслоения разноименных зарядов. Первые два из указанных рисунков можно использовать для уяснения характера электромагнитного излучения при широкополосном усилении, а третий — при полосовой фильтрации.

Величина сигнала  $A$ , в случае приема антенной, определяется выражением:

$$A = c \frac{\partial^2 M}{\partial t^2},$$

где  $M$  — дипольный момент газового облака;  
 $c$  — постоянная величина.

Следовательно, в случае нарастания дипольного момента регистрируемый сигнал будет иметь положительную полярность, а в случае убывания — отрицательную.

Для цилиндрического заряда ВВ величина  $M$  (Зениц, Миц, 1963) может быть в первом приближении оценена по формуле:

$$M = c p t x,$$

где  $c$  — постоянная величина;

$p$  — среднее давление в газовом облаке в момент времени  $t$ ;

$x$  — степень ионизации, определяющаяся в каждый момент вре-

мени, как и  $\rho$ , соответствующими параметрами газового облака.

Величина  $C$  вычисляется по формуле:

$$C = (K_u - K_e) gN,$$

где  $K_u$  и  $K_e$  — подвижность соответственно ионов и электронов;

$g$  — заряд одной частицы;

$N$  — общее число молекул в газовом облаке.

### НАРУЖНЫЕ ВЗРЫВЫ

Увеличение интенсивности электромагнитного излучения по мере приближения пунктов взрыва к дневной поверхности следует связывать с воздействием ударных волн на породы, вызывающих электризацию и распыление наэлектризованных частиц горной массы. Так, при взрыве на поверхности сравнительно рыхлой породы ударные волны и пункта взрыва производят более интенсивное сжатие ее со скольжением и разрывом прослоев различной жесткости. Процессы раздавливания и растрескивания пород должны вызывать электромагнитное излучение, обуславливающееся переходом электронов во время электризации различных по размерам объемов и частиц горных пород без разделения грущихся поверхностей и разрывом возникающих и ранее образовавшихся двойных электрических слоев. По мере удаления от заряда этот процесс ослабевает и, наконец, затухает у границы зоны неупругих деформаций. Данные сравнения величины ПВЭИ при взрывах заряда весом 0,4 кг соответственно на дневной поверхности и высоте 1,5 м позволяют предположить, что в первом случае более  $\frac{3}{4}$  электромагнитного излучения связано с электризацией продуктов коры выветривания биотитовых сланцев. Не исключена возможность, что в этом случае возникший пространственный диполь обладает несколько большим моментом за счет влияния дневной поверхности на структуру в полупространстве расширяющегося облака газообразных ПВ.

Следовательно, приведенные данные могут оказаться несколько завышенными. Разрыв во времени между излучениями, сопровождающими расширение ПВ и трибополяризацию горных пород, практически должен отсутствовать. Внешне эффект суперпозиции полей может проявляться на записях результирующего импульса в виде признака «смены волн». Спустя примерно 30—50 и более миллисекунд после взрыва рассматриваемых зарядов фиксируется еще один вид сложного по записи электромагнитного излучения, обуславливающегося подъемом и опусканием в воздухе наэлектризованных частиц и обломков горной породы.

### ШПУРОВЫЕ ЗАРЯДЫ

В зависимости от характера трибополяризации горных пород и степени эффективности забойки ПВЭИ может характеризоваться различным временем вступления и различными морфологическими особенностями для идентичных зарядов ВВ, погруженных на одну и ту же глубину. Укажем на два основных случая.

1. Время вступления ПВЭИ определяется выходом в атмосферу расширяющихся газообразных ПВ при слабой электризации горных пород.

2. При хорошо выраженном процессе электризации пород с достаточно эффективной забойкой время вступления привзрывного импульса определяется спецификой проявления трибополяризационного эффекта. Поэтому вторая часть регистрируемого импульса будет связана с расширением облака ПВ в воздухе и продолжающимися процессами трибо-

поляризации пород в связи с их раздавливанием и растрескиванием. В этом случае суперпозиционные явления характеризуются четкостью проявления.

Остальные возможные случаи будут соответствовать закономерностям, типичным для наружных взрывов.

Приведенные выше данные позволяют сделать следующие выводы методического порядка, относящиеся к вопросам наиболее эффективного применения пьезоэлектрического метода разведки с учетом характеристик проявления привзрывного электромагнитного импульса в зависимости от метода взрывных работ.

1. При проведении работ ПЭМР наиболее употребительные типы ВВ должны характеризоваться хорошей сейсмической эффективностью при минимальной длительности ( $\tau$ ) и интенсивности ( $A$ ) ПВЭИ.

По данным В. И. Зенина и В. Н. Мица (1963), к числу ВВ, характеризующихся минимальной длительностью и минимальной интенсивностью ПВЭИ, относятся: гексоген ( $\tau = 1,2$  мсек,  $A = 0,29$  в), тротил ( $\tau = 2,5$  мсек,  $A = 0,26$  в), предохранительный скальный аммонит № 10 ( $\tau = 2$  мсек,  $A = 1,0$  в) и скальный аммонит № 1 ( $\tau = 2,5$  мсек,  $A = 1,32$  в). Следовательно, для практического использования при работе ПЭМР можно рекомендовать указанные выше ВВ.

2. Известно, что при прочих равных условиях сейсмическая эффективность взрыва увеличивается, если заряды помещаются в шпуры с последующей хорошей забойкой из пластичной глины. Эти условия благоприятны и для ПЭМР, так как они позволяют, во-первых, увеличить полезное действие взрыва и, во-вторых, уменьшить интенсивность и длительность ПВЭИ. Забойка из песка менее эффективна и с точки зрения характера проявления ПВЭИ, поскольку при выбросе ее излучение, сопровождающее взрыв, увеличивается за счет электризации песка.

3. Принимая во внимание эффективный радиус действия взрыва и оптимальные возможные расстояния датчиков от тел пьезоэлектриков, на которых еще могут быть приняты пьезоэлектрические сигналы, в принятые представления об удалении приемных электродов от пунктов взрыва на 10—15 м вообще следует внести коррективы. При взрывах в рыхлых породах, когда скорость упругих волн, возбуждающих пьезоэлектрические колебания, незначительно превышает скорость звука (в 1,5—2 раза) или равна ей, эффективный радиус взрыва составляет 5—7 м.

Следовательно, расстановка приемных электродов должна соответствовать этим данным. Нетрудно видеть, что в таких условиях взрывы ВВ должны всегда производиться в заглубленных шпурах с хорошей забойкой из глины.

4. Привзрывной электромагнитный импульс при вступлении пьезоэлектрических колебаний в интервале его длительности 3—10, а иногда 12—15 мсек из-за эффекта суперпозиции осложняет выделение полезных сигналов. Принятые критерии для их выделения (признак «смена волн») могут быть связаны и со структурой ПВЭИ. Поэтому при выделении пьезоэлектрических импульсов в указанных условиях интерпретатор должен располагать серией записей ПВЭИ, наиболее полно учитывающей возможности изменения характера его строения.

5. Привзрывной электромагнитный импульс может быть использован для отметки момента взрыва, учитывая рассмотренную выше специфику его проявления лишь в крайне ограниченном числе случаев.

6. Принимая во внимание современное состояние электроники и автоматики, а также параметры привзрывного электромагнитного и пьезоэлектрических импульсов, можно рассчитывать на изготовление радиотехнических устройств для ослабления электромагнитного излучения, сопровождающего взрывы.

## ЛИТЕРАТУРА

Алексеев А. И., Ершов Н. А., Мазанова З. В., Нейштадт Н. М. Пьезоэлектрический метод разведки (Методика и техника разведочных работ). ОНТИ ВИТР, 1964.

Воларович М. П., Пархоменко Э. И., Соболев Г. А. Исследование пьезоэлектрического эффекта кварцосодержащих горных пород в полевых условиях. Докл. АН СССР, вып. 128, № 3, 1959.

Зенин В. И., Миц В. Н. Электромагнитное излучение при взрыве промышленных ВВ. Сб.: «Взрывное дело», № 52/9. Госгортехиздат, 1963.

Иванов А. Г. Сейсмоэлектрический эффект II рода. Изв. АН СССР, 1940, № 5.

Ловля С. А., Каплан Б. Л., Майоров В. В., Купалов-Ярополк И. К. Взрывное дело. Изд-во «Недра», 1966.

Ляхов Г. М., Покровский Г. И. Взрывные волны в грунтах. Госгортехиздат, 1962.

Нейштадт Н. М., Осипов Л. Н. Об использовании сейсмоэлектрического эффекта II рода при поисках пегматитов. Инф. сб. № 12. БИТИ ВИТР, 1958.

Нейштадт Н. М., Осипов Л. Н. Экспериментальные исследования сейсмоэлектрического эффекта. В кн.: «Новое в методике и технике геологоразведочных работ». Тр. ВИТР, сб. № 2. Госгортехиздат, 1959.

Нейштадт Н. М., Осипов Л. Н. Способ отметки момента возбуждения упругих колебаний при помощи электромагнитного импульса. Сб.: «Разведочная геофизика», № 2. Изд-во «Недра», 1964.

Пархоменко Э. И. Исследования трибоэлектрического эффекта горных пород и некоторых диэлектриков динамическим методом. Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1960, № 1.

Покровский Г. И., Федоров И. С. Действия удара и взрыва в деформируемых средах. Промстройиздат, 1957.

Ремпель Г. Г. К вопросу об оценке длины зоны химической реакции за фронтом детонационной волны. Сб.: «Взрывное дело», № 52/9. Госгортехиздат, 1963.

Koisky H. Nature, 173, № 4393, 1954.

Koch B. Emission d'ondes radioélectriques par des détonations. Seance D. U. № 13, 1959.

Takakura T. Radio noise radiated on the detonation of explosive. Publications of the Astronomical Society of Japan.

Сооск J. Appl. Phys., 30, № 12, 1959.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

---

УДК 550.4

*В. С. Балицкий*

## СОДЕРЖАНИЕ И РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНЕЗЕМА В ПРИРОДНЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ И В ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ МИНЕРАЛОВ

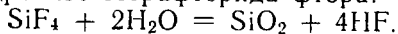
В последнее время в нашей стране и за рубежом большое внимание уделяется исследованиям гидротермальной деятельности в вулканических областях, а также изучению гидрохимии горячих подземных вод, вскрываемых в различных районах скважинами глубокого бурения (1000—4000 м). Выясняется состав газовой-жидких включений, захваченных при гидротермальной кристаллизации минералов. Это позволяет рассмотреть основные особенности распределения кремнезема в различных типах термальных вод и в газовой-жидких включениях минералов. Представляется возможным экспериментально установить характер изменения содержания кремнезема при более высоких термодинамических параметрах, отвечающих процессам формирования гидротермальных жил.

## СОДЕРЖАНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭКСПЛАЦИЯХ

В наиболее высокотемпературных фумарольных газах иногда содержатся весьма незначительные количества кремнезема. Так, в хорошо изученных газах вулкана Шова-шинзан в Японии (White, 1957; White, Waring, 1963) содержание  $\text{SiO}_2$  при 760, 525 и 220°C составляет соответственно 253, 289 и 48 ч. н. м. В искусственных конденсатах из перегретого пара гейзеров Долины гейзеров (Набоко, 1959) и вулканов о. Кунашир (Мархинин, 1959) содержание кремнекислоты колеблется от 0,0207 до 0,108 мг/л. Весьма существенные количества кремнезема (до 1690 мг/л) были зафиксированы Л. А. Башириной (1963) в конденсатах газов во время извержений Ключевого вулкана.

Летучесть кремнезема во время отбора проб при температурах 200—760°C чрезвычайно мала и не может объяснить таких относительно высоких концентраций его в фумарольных газах. В то же время в составе последних в значительных количествах находится перегретый водяной пар (от 185 до 1000 мг/л газа), который, как известно, при высоких температурах может переносить довольно большие количества кремнезема. В ряде случаев, как отмечает С. И. Набоко (1959), отложенные кремнезема (тридимита) происходило из фумарольных газов, с температурой 500°C, не содержащих фтора. Предполагается, что кремнезем в данных условиях переносился в перегретом водяном паре в форме комплексных молекул с водой. Но вместе с этим в составе фумарольных газов часто отмечаются существенные содержания (от 1,2 до 6,0

% объема) фтористого водорода, который, как известно, в присутствии воды хорошо растворяет кремнезем с образованием легколетучего  $\text{SiF}_4$ . Все это, а также частый парагенезис минералов кремнезема (тридимита, опала и др.) с фторсиликатами калия, натрия или аммония, которые являются типичными fumarольными минералами, свидетельствует, на наш взгляд, о переносе кремния в значительных количествах в соединениях с фтором. Выпадение кремнезема в данном случае происходит легко при гидролизе тетрафторида фтора:



О широком переносе кремнезема во фторидной форме свидетельствует минеральный состав fumarольных возгонов; из 68 fumarольных минералов, установленных на Камчатке, только десять содержат в своем составе кремнезем, причем пять из них — минералы собственно кремнезема (тридимит, опал, халцедон, меланфлогит, лешителъерит), а остальные представлены фторсиликатами (гнератит —  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , малладрит —  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , криптогалит —  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , барарит и алюмокалиевый силикат).

В термальных водах вулканических областей (Япония, Новая Зеландия, США — Йеллоустонский парк, Камчатка, Курильские острова) кремнезем, как правило, присутствует в больших количествах (200—400 мг/л), но не превышает 500 мг/л (Камчатка, о. Парамушир) — 700 мг/л (США, Йеллоустонский парк).

Наиболее высокие концентрации кремнезема характерны для самых кислых и щелочных вод. Особенно это хорошо видно на примере вулканических вод Камчатки (табл. 1).

Таблица 1

Содержание кремнекислоты в вулканических водах в зависимости от их pH (Набоко, 1959)

pH	<2	2,0—3,5	5,7—7,6	8
Содержание $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , мг/л	336	170	120	300

Кроме того, количество кремнезема в сильно кислых водах находится в прямой зависимости от концентрации сульфатного и хлоридного ионов. Подобная зависимость отмечается и в водах других вулка-

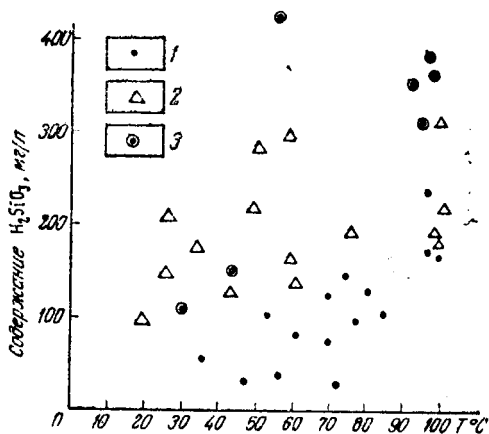


Рис. 1. Зависимость содержания кремнезема от температуры в водах минеральных источников Камчатки и Курильских островов. 1 — сероводородно-углекислые термы; 2 — углекислые и азотно-углекислые термы; 3 — азотные термы (по данным Г. В. Богомоловой, Г. И. Плотниковой, Е. А. Титовой, 1967)

нических областей. При этом выясняется, что наиболее низким содержанием кремнезема характеризуются нейтральные гидрокарбонатно-кальциевые воды, что, по-видимому, связано с образованием в этих условиях труднорастворимых гидросиликатов кальция.

Другим фактором, определяющим содержание кремнезема в воде, является температура. Установлено, например, что на Камчатке в перегретых водах ( $<100^\circ$ ) содержится до  $380 \text{ мг/л}$  кремнекислоты, а в кипящих ( $98\text{--}92^\circ$ ) горячих ( $85\text{--}78^\circ$ ) и теплых ( $70\text{--}40^\circ$ ) водах — соответственно до  $218$ ,  $130$  и  $100 \text{ мг/л}$  (рис. 1).

Перенос кремнезема в щелочных водах осуществляется скорее всего в виде хорошо растворимых силикатов натрия и калия, в кислых же, судя по постоянно отмеченной их опалесценции, значительная часть кремнезема находится в коллоидной форме.

### СОДЕРЖАНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ГЛУБИННЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

Теплые и горячие воды, вскрытые буровыми скважинами в пределах платформенных областей, характеризуются широким колебанием содержания кремнезема — от нескольких сот миллиграммов на литр до  $1,5 \text{ г/л}$  и в подавляющем большинстве содержат  $10\text{--}50 \text{ мг/л}$  (Богомолов, Плотникова, Титова, 1967).

Можно считать доказанным, что увеличение содержания кремнезема в подземных водах связано прежде всего с повышением температуры. Это можно наблюдать в пределах локальных участков проявлений современной гидротермальной деятельности или при выборочном анализе однотипных вод (см. рис. 1 и рис. 2). В противном случае при наличии даже огромного фактического материала эта закономерность в силу различных геологических, гидродинамических и гидрохимических причин делается менее четкой.

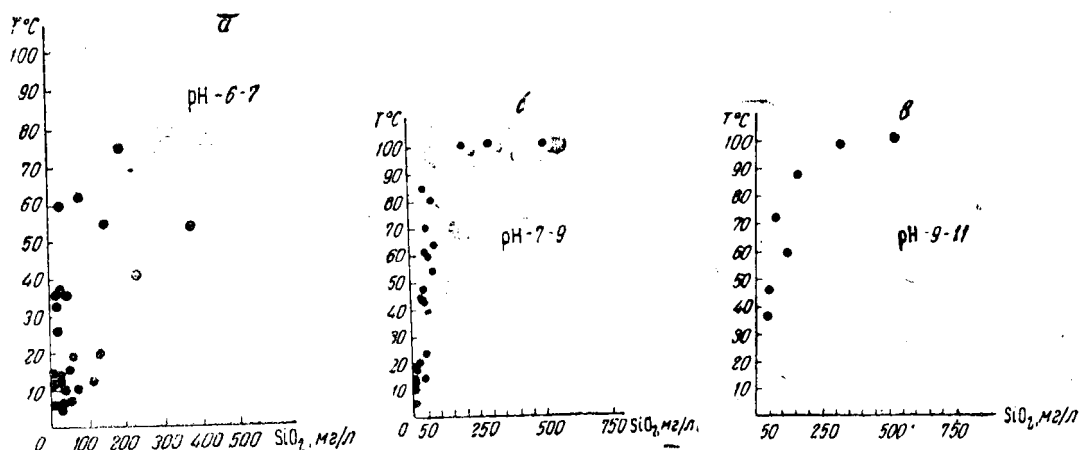


Рис. 2. Зависимость содержания кремнезема в водах от температуры при различных значениях pH

Другим фактором, влияющим на повышение содержания кремнезема в водах, является возрастание их щелочности. Так, один из уникальных источников в Калифорнии карбонатно-натриевого состава с pH 11,6 содержит  $5,2 \text{ г/л}$  кремнекислоты при общей минерализации  $31,2 \text{ г/л}$ .

Интересные данные о распределении кремнезема в щелочных фторсодержащих водах Лавозерского щелочного массива приводит

С. Г. Крайлов (1967). Концентрация фтора в этих водах с рН 9,5—9,8 достигает 6250 мг/л, а кремнезема — 600 мг/л. На графике (рис. 3) хорошо видна зависимость содержания кремнезема в этих водах от щелочности и концентрации фтора. Максимальные содержания кремнезема (500—600 мг/л) превышают его растворимость при аналогичных рН (9,5—9,8) и температурах (200—250 мг/л при  $T=0^\circ$  и 300—400 мг/л при  $T=22^\circ\text{C}$ ) и объясняются авторами наличием в растворе избыточного кремнезема в коллоидной форме. Однако для некоторых типов вод

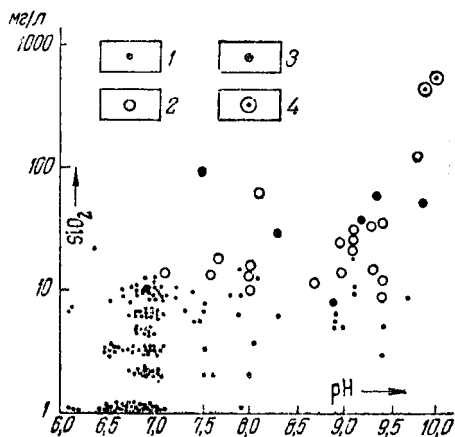


Рис. 3. Зависимость содержания кремнезема от щелочности вод  
Содержание фтора: 1 — до 10; 2 — 10—100; 3 — 100—1000; 4 — >1000 мг/л  
(по данным С. Г. Крайлова, 1967)

повышение щелочности приводит к понижению содержания кремнезема. К ним относятся гидрокарбонатные и хлоридно-сульфатные, преимущественно кальциевые и кальциево-магниевые воды (рис. 4).

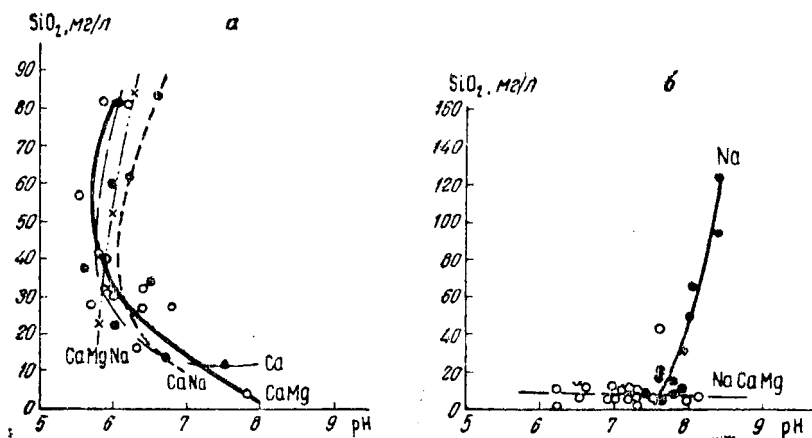


Рис. 4. Зависимость содержания кремнезема в бикарбонатных (а) и сульфатно-хлоридных (б) водах от их щелочности

Повышенное содержание кремнезема отмечается в сильно кислых водах. Так, в сернокислых водах Карабашского и Блявинского медно-колчеданных месторождений содержание кремнезема достигает 355 мг/л при рН 1,31—2,1 и уменьшается в 25—30 раз с возрастанием рН до 4 (Гинзбург, Кабанова, 1960). К сожалению, не ясно, находится ли здесь кремнезем в коллоидной или растворенной форме. В ряде

случаев (Гинзбург, Кабанова, 1960) отмечается повышение содержания кремнезема в связи с присутствием в воде бора.

Характерная особенность распределения кремнезема в термальных и минеральных водах — уменьшение содержания его с увеличением общей минерализации воды (Валяшко, 1954). Эта зависимость особенно хорошо проявляется статистически и связана, вероятно, с уменьшением активности самой воды при возрастании ее минерализации (рис. 5).

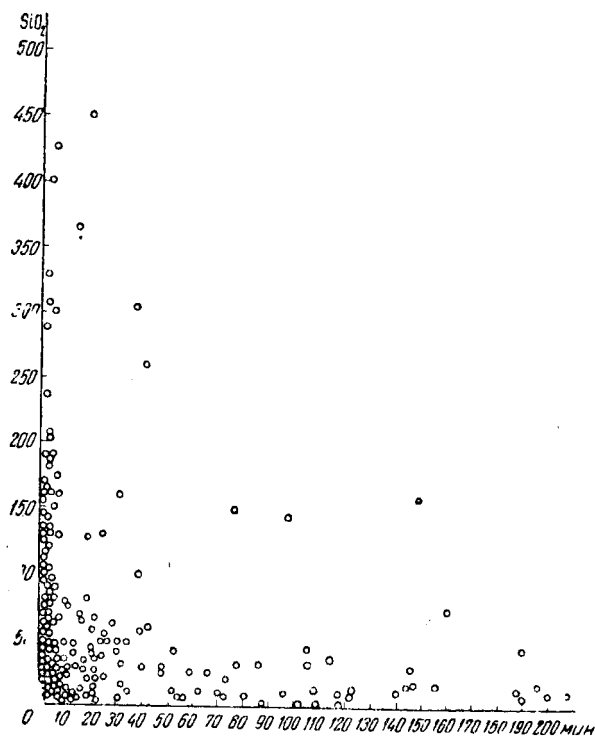


Рис. 5. Изменение содержания кремнезема в природных водах в зависимости от их общей минерализации

Большой интерес представляют также формы переноса кремнезема в термальных и минеральных водах. В одной из работ (Гинзбург, Кабанова, 1960), посвященной исследованию этого вопроса, показано, что при малых концентрациях и слабощелочном характере вод кремнезем присутствует в основном в растворенной форме. Однако в ряде случаев (в водах с высокой минерализацией) до 20% кремнезема переносится в коллоидной форме.

Проведенные нами исследования непосредственно на выходах термальных вод Северного Кавказа и Закавказья подтвердили основной вывод указанных исследователей, а также показали, что и в довольно высококонцентрированных (до 20 г/л) водах кремнезем находится также в растворенной форме, а в коллоидной форме появляется только в остывших водах при хранении их после отбора в течение 10—30 суток (табл. 2).

#### СОДЕРЖАНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В РАСТВОРАХ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Растворы, захваченные при кристаллизации различных минералов в виде газово-жидких включений, могут дать интересную информацию о содержании в них кремнезема и других присутствующих компонентов.

Содержание и форма нахождения кремнекислоты в природных термальных водах

Проба	Место отбора пробы	рН	Содержание $H_2SiO_3$ , мг/л			Растворенная форма через 1—3, мм
			растворенная форма	коллоидная форма	общее	
1	Кармадон (скв. 12)	7,4	31	5	36	26
2	Кармадон (скв. 10)	7,4	52	—	52	42
3	Кармадон (скв. 36)	7,2	46	—	46	—
4	Октябрьнефть (скв.)	7,6	83	—	83	78
5	Серноводск (отстойник)	7,6	72	16	88	—
6	Серноводск (скв.)	7,5	62	—	62	10
7	Барда (скв.)	8,0	44	—	44	—
8	Азербайджанское Исти-Су (скв.)	7,0	166	—	166	—
11	Азербайджанское Исти-Су	6,6	94	10	104	52
12	Азербайджанское Исти-Су	7,4	187	—	187	—
13	Азербайджанское Исти-Су	7,2	208	—	208	—
14	Азербайджанское Исти-Су	7,0	187	—	187	—
15	Азербайджанское Исти-Су	6,8	187	—	187	—
16	Нижняя Исти-Су (скв.)	7,2	208	—	208	112
17	Нижняя Исти-Су	7,2	208	—	208	—
18	Нижняя Исти-Су	7,2	156	—	156	—
19	Нижняя Исти-Су	7,4	187	—	187	—
20	Дарри-Даг (отстойник)	7,0	31	10	41	—
21	Дарри-Даг (скв.)	7,0	39	—	39	—
22	Дарри-Даг	7,2	28,6	—	29	—
23	Дарри-Даг	7,2	44	—	44	—
24	Красноармейский источник	6,4	42	5	47	20
25	Славянский источник	6,5	62	6	68	39
26	Буровая № 20	6,6	39	7	46	—
27	Смирновский источник	6,6	52	10	62	—
28	Ессентуки № 4	7,0	42	—	42	—
29	Кисловодск (доломитный нарзан)	6,4	21	4	25	—
30	Кисловодск (сульфатный нарзан)	6,3	18	3	21	—
31	Лабинск (скв. 1)	—	88	5	93	—

Примечание. Анализы выполнены М. А. Араповой.

Однако несмотря на повышенный интерес к изучению газовой-жидких включений в породах и минералах, известно чрезвычайно мало химических анализов жидкой фазы индивидуальных включений. Это связано с тем, что в природе крупные газовой-жидкие включения в минералах встречаются редко, а методы изучения мелких включений недостаточно внедряются в практику исследований.

Таблица 3

Состав раствора из включения в кристалле кварца из Волини (Маслова, 1961)

Катионы	Концентрация			Анионы	Концентрация			Удельный вес	Общая минерализация	рН	Ошибки анализа
	г/л	$\frac{г \cdot экв}{л}$	% экв		г/л	$\frac{г \cdot экв}{л}$	% экв				
Na + K+ Ca <sup>2+</sup>	23,1 1,15 0,310	1,01 0,029 0,015	95,73 2,75 1,42	Cl - HCO <sub>3</sub> -	36,14 0,265	1,021 0,004	99,6 0,4	1,04	61,2	6,5	1,4
Сумма		1,054	120		1,025	100					

Наиболее достоверно проанализированы растворы включений из кристаллов кварца, флюорита и кальцита.

Во включениях объемом 100 см<sup>3</sup> из кварца Волини И. Н. Масловой (1961) обнаружены только следы кремнезема, хотя внутренние стенки их выстланы халцедоном. Последние свидетельствуют о существенном первоначальном содержании кремнезема в жидкой фазе включений. Химический состав раствора приведен в табл. 3.

Как видно, это был высококонцентрированный раствор хлоридно-натриевого состава, близкий по составу рассолам глубоких подземных горизонтов.

Более сложный и еще более концентрированный раствор с повышенным содержанием кремния был установлен В. А. Калужным во включениях из мориона Волини (табл. 4).

Таблица 4

Результаты микрохимического анализа микровключения из мориона Волини (Калужный, 1961)

Ионы	Концентрация		Ионы	Концентрация	
	г/кг	мг. экв		г/кг	мг. экв
Na +	34,34	149,31	Cl -	101,0	2828,4
K +	9,02	230,07	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,33	69,2
Ca <sup>2+</sup>	12,65	632,9	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,6	10,0
Mg <sup>2+</sup>	7,16	589,0	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	0,695	10,0
Sr <sup>2+</sup>	0,270	6,2	Σ анионов	—	2937,6
B	—	—	Общая кон- центрация раствора pH	168,95	
Σ катионов	—	2951,9		5,0	

Составы растворов из четырех крупных (до 400 см<sup>3</sup>) включений в кварце того же месторождения приводит Л. А. Приказчиков (1957) (табл. 5). Обращает на себя внимание весьма низкая общая минерализация растворов (от 30 до 200 мг на 100 мл раствора) и резкая изменчивость их состава (бикарбонатно-натриево-кальциевый, сульфатно-натриевый и др.).

Кремнезем в растворе зафиксирован в виде следов, однако на стенках включений видны значительные количества зонального кварца и халцедона, свидетельствующие о существенной концентрации кремнезема в маточном растворе. Низкая концентрация растворов, их резко колеблющийся состав и в то же время наличие обильного позднего кремнезема и халцедона на стенках включений указывают, по нашему мнению, на вторичное происхождение проанализированных растворов. Кроме того, низкая концентрация компонентов во включениях не может объяснить присутствие в более мелких включениях из кварцев этого же месторождения кристаллов-узников (галита, сильвина и др.), для выпадения которых необходимы весьма концентрированные растворы.

В одном сурьмяно-ртутном месторождении состав раствора во включении из кварца определен как гидрокарбонатно-натриевый, слабоминерализованный (3,8—0,5 г/л) с pH 6—6,5 (Маслова, 1958). Кремнезем в этих растворах зафиксирован качественно.

Результаты химических анализов растворов из крупных включений, мг на 100 мл раствора (Приказчиков, 1957)

Состав	Включение I		Включение II		Включение III		Включение IV	
	мг	мг·эков	мг	мг·эков	мг	мг·эков	мг	мг·эков
Cl <sup>-</sup>	0,88	0,025	2,14	0,060	1,77	0,050	4,42	0,124
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	21,35	0,350	21,37	0,350	24,40	0,400	25,60	0,420
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,60	0,054	Следы	—	7,50	0,156	Следы	—
Сумма	24,83	0,429	23,51	0,410	33,67	0,606	30,02	0,544
Ca <sup>2+</sup>	7,20	0,360	8,80	0,440	8,10	0,405	35,96	1,798
Mg <sup>2+</sup>	Следы	—	Не обн.	—	0,27	0,022	3,12	0,260
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	1,60	0,069	1,48	0,064	9,28	0,403	4,11	0,178
Сумма	8,80	0,429	10,28	0,504	17,65	0,830	43,19	2,236
SiO <sub>2</sub>	Следы	—	Следы	—	Следы	—	Следы	—
рН неразбавленного раствора	7,1		7,4		6,9		6,7	

Примечание. Включения I—IV анализировались в лаборатории исследований неметаллического сырья ВСЕГЕИ.

Во включениях из флюоритов пегматитовых тел Каибского массива (Казахстан) установлен в основном хлоридно-фторидно-кальцево-натриевый состав растворов с соотношением компонентов:  $Cl' > F'$ ;  $Na^+ > K^+$  и  $K^+ > Ca^{2+}$  (Маслова, 1963). Кремнезем зафиксирован только в виде следов.

В газовой-жидких включениях в кальцитах определен преимущественно хлоридно-кальцево-натриевый тип растворов (табл. 6). Содержание кремнезема здесь в одном случае достигает значительной величины (1,145 г/л), хотя в остальных пробах составляет только 0,0075—0,0294 г/л. Первый результат представляется нам сомнительным. Обращает на себя внимание весьма высокая (96—449 г/л) общая концентрация компонентов, также близкая по составу рассолам, вскрываемым глубокими скважинами.

#### РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНЕЗЕМА В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ И РАСТВОРАХ, ОТВЕЧАЮЩИХ СОСТАВУ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

Растворимость кварца в минеральных водах и растворах, отвечающих составу газовой-жидких включений, определялась по методу потери веса образца. Опыты проводились при температурах 200—280° и 400°С и давлениях, рассчитанных по  $P-f-T$  диаграммам для чистой воды, порядка соответственно 18, 62 и 1200 атм. Для опытов были подобраны минеральные воды, отличающиеся величиной рН, химическим составом и общей минерализацией (табл. 7). Растворы, отвечающие составу включений в кварце (см. табл. 3) и кальците (табл. 6, анализ А), составляли из химических реактивов марки ч. д. а. Результаты опытов помещены в табл. 8 и на графике (рис. 6).

Как видно, в целом растворимость кварца в минеральных водах различного состава мало отличается от растворимости его в чистой воде. Здесь также ярко выражена взаимосвязь с температурой, увеличение которой, особенно выше 200°С, приводит к резкому возрастанию растворимости кварца. Не является неожиданным и рост растворимости с повышенном щелочности вод. Как и следовало ожидать, наиболее вы-

Химический состав и концентрация растворов включений в кристаллах исландского шпата в месторождениях различного типа  
(Маслова, Гурина. 1966)

Состав	1			2			3			4		
	г/л	г-экв/л	%-экв	г/л	г-экв/л	%-экв	г/л	г-экв/л	%-экв	г/л	г-экв/л	%-экв
Na+	26,00	1,1305	33,07	7,00	0,3040	18,00	57,00	2,4790	30,97	36,00	1,5650	77,45
K+	0,044	0,0011	0,03	0,60	0,0154	0,95	0,09	0,0023	0,03	0,1500	0,0040	0,20
Ca <sup>2+</sup>	46,00	2,2954	66,90	27,55	1,3747	81,00	108,00	5,3890	69,00	9,00	0,4490	22,10
Mg <sup>2+</sup>	Не обнаружен			0,010	0,0008	0,05	Не определялся			0,060	0,0050	0,25
Fe <sup>2,3+</sup>	То же			Не обнаружен			Не обнаружен			Не обнаружен		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0021			0,0010			То же			0,0033		
Сумма	72,04	3,4270	100,0	35,16	1,6949	100,00	165,10	7,8703	100,00	45,21	2,0230	100,00
Cl <sup>-</sup>	130,00	3,6660	99,50	60,00	1,6920	99,53	283,00	7,9810	99,86	71,90	2,0020	99,31
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,3600	0,0075	0,20	0,0500	0,0010	0,06	0,5700	0,0112	0,14	0,2450	0,0051	0,26
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Не обнаружен			Не обнаружен			Не обнаружен			Не обнаружен		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,600	0,0098	0,30	0,435	0,0071	0,41		То же		0,520	0,0085	0,43
SiO <sub>2</sub>	0,0075			1,1450				То же		0,0294		
Сумма	130,96	3,6833	100,00	60,48	1,7001	100,00	283,57	7,9922	100,00	72,70	2,0160	100,00
pH		5—5,5			5—5,5			4—4,5			5—5,5	
Минерализация,												
г/л		203			96			449			118	

Примечание. 1, 2, 3, 4 — анализы.

сокая растворимость при одинаковой температуре достигается в водах типа «Ессентуки № 17». В других случаях по мере падения pH умень-

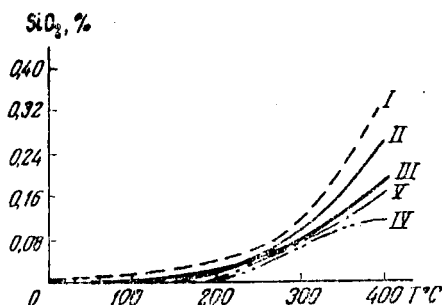


Рис. 6. Зависимость растворимости кварца в чистой воде (утолщенная линия) и минеральных водах различного состава от температуры I — «Ессентуки № 17»; II — «Боржоми»; III — «Арзни»; IV — «Бируте»; V — «Московская минеральная вода»

шается и растворимость кварца. Самой низкой растворимостью характеризуются слабокислые воды, в составе которых преобладают ионы  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{++}$ .

Таблица 7

Растворимость кварца в минеральных водах и растворах, отвечающих составу газовой-жидких включений в минералах

Минеральная вода и растворы во включениях	pH	Содержание $\text{SiO}_2$ на выходе из источника, мг/л	Растворимость $\text{SiO}_2$ мг/л			Общая минерализация, мг/л	Тип воды или состав раствора
			200	280	400 $f = 0,70$		
Ессентуки № 17	7,6	29	390	824	3351	11,81	$\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}-\text{Mg}-\text{Ca}$
Боржоми	7,5	16	150	788	2739	6,4	$\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca}$
Арзни	6,5	100	186	781	1906	11,27	$\text{Cl}-\text{HCO}_3-\text{Na}-\text{Ca}-\text{Mg}$
Бируте	6,0	Не опр.	138	719	1250	2,40	$\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{Ca}-\text{Mg}$
Смирновская	7,0	32	137	659	1681	3,75	$\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Cl}-\text{Na}-\text{Ca}$
Московская	6,0	Не опр.	97	580	1249	3,96	$\text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Na}$
Включение в кварце	6,5	Следы	100	560	1235	60,4	$\text{NaCl}-57,3; \text{KCl}-2,15$ $\text{CaCl}_2-0,60; \text{Ca}(\text{HCO}_3)-0,32$ ; вес %
Включения в кальците	5—5,5	8	88	320	980	72,7	Табл. 6, анализ А
Чистая вода	6,5		240	650	2000	—	

Примечание.  $f$  — коэффициент заполнения автоклава.

Еще меньшими значениями растворимость кремнезема характеризуется при тех же параметрах в сильно концентрированных, преимущественно хлоридно-натриевых и особенно хлоридно-кальциевых растворах, отвечающих составу газовой-жидких включений в кристаллах кварца и кальцита.

## ВЫВОДЫ

1. В современных природных термальных водах переносится значительное количество кремнезема. Наблюдается отчетливая связь величины растворимости с температурой, щелочностью и кислотностью минерализованных вод. Повышение температуры всегда способствует ро-

Название вида	pH	T °C	Na	K	Ca	Mg
Эссенцуки № 17	7,8	37	3,6874	0,0112	0,1392	0,0708
Боржом	7,5	33	1,586	0,0330	0,1110	0,047
Арзни	6,5	11	1,350	—	1,310	0,180
Бируте	6,0	15		0,47	0,14	0,17
Смирновская	7,0	32	0,6297	0,0318	0,2722	0,406
Московская	6,0	17		0,370	0,463	0,250

сту содержания кремнезема в водах. С увеличением щелочности вод содержание кремнезема также возрастает, за исключением вод существенно бикарбонатно-сульфатно- и сульфатно-хлоридно-кальциевого и кальций-магниевого составов, в которых с повышением щелочности содержание кремнезема падает.

Повышение содержания кремнезема происходит и с ростом кислотности вод, что связано либо с накоплением его в коллоидной форме, либо (в присутствии фтора) с образованием фторсиликатного комплекса.

Возрастание общей минерализации вод, если оно не приводит к увеличению их щелочности или кислотности (в случае отсутствия фтора), уменьшает содержание кремнезема.

2. Даже отрывочные сведения о составе газовой-жидких включений минералов из различных типов месторождений свидетельствуют о широких вариациях составов маточных минералообразующих растворов и различных содержаниях в них кремнезема. При сопоставлении составов и концентраций компонентов термальных вод (особенно высококонцентрированных рассолов) и газовой-жидких включений в минералах обращает на себя внимание их идентичность. Однако содержание кремнезема в растворах газовой-жидких включений, как правило, ниже, чем в термальных водах подобного состава. Это и понятно, если учесть, что маточные растворы во включениях характеризуются меньшей температурой, почти нейтральной средой и весьма высокой концентрацией растворов. Об этом также свидетельствуют экспериментальные данные по растворимости кремнезема в растворах, отвечающих составу газовой-жидких включений в минералах.

3. Растворимость кварца в минеральных водах различного состава до температур 400° и давлений порядка 1200 атм мало отличается от растворимости его в чистой воде. Но при этом даже незначительное увеличение щелочности приводит к повышению растворимости кремнезема. Растворы существенно гидрокарбонатно- и сульфатно-хлоридно-кальциевого и кальций-магниевого составов характеризуются растворимостью кремнезема более низкой, чем в чистой воде.

В связи с этим представляются необоснованными выводы некоторых исследователей о том, что повышение концентрации маточных растворов хлоридно-натриевого и подобных составов способствуют растворимости и более интенсивным процессам кристаллизации кварца.

#### ЛИТЕРАТУРА

Баширина Л. А. Экзольяции побочных кратеров Ключевского вулкана на различных стадиях остывания лавы. В кн.: «Вулканизм Камчатки и некоторых других районов СССР». Изд-во АН СССР, 1963.

минеральных вод, г/л

Fe	Ba	Sr	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Борная кислота	Кремнезем, мг	Общая минерализация
0,0040	0,0040	0,0020	2,532	0,028	6,2464	0,0442	0,029	12,8
0,0062	0,0034	0,006	0,4240	0,0025	4,1240	0,025	0,016	6,4
0,001	—	—	1,800	—	1,300	—	0,100	6,04
—	—	—	1,12	0,29	0,23	—	He опр.	2,40
0,0044	—	—	0,2625	0,7813	1,3176	0,0049	0,032	3,7524
—	—	—	0,037	2,670	0,142	—	0,041	2,2

Богомолова Г. В., Плотникова Г. Н., Титова Е. А. Кремнезем в термальных и холодных водах. Изд-во «Наука», 1967.

Валяшко М. Г. О некоторых общих закономерностях формирования химического состава природных вод. Гидрохимические материалы. М., 22, 1954.

Гинзбург И. И., Кабанова Е. С. Содержание кремнезема в природных водах и форма его присутствия. В кн.: «Кора выветривания», вып. 3. Изд-во АН СССР, 1960.

Крайнов С. Г. Об уникальных содержаниях фтора в подземных водах Ловозерского массива и влияние фтора на миграцию в них кремнезема. Докл. АН СССР, 1967, 174, № 2.

Маслова И. Н. Исследование химического состава включений во флюорите ультраметодом. Тр. Всесоюз. научно-исслед. ин-та пьезооптического минер. сырья, т. 2, вып. 2, 1958.

Маслова И. Н. Ультрамикрхимическое исследование состава жидкой и газовой фазы двухфазовых включений кварца Вольни. «Геохимия», 1961, № 2.

Маслова И. Н. Ультрамикрхимическое исследование состава растворов включений в кварце сурьмяно-ртутного месторождения. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, сер. 2, ч. 92, вып. 6, 1963.

Маслова И. Н., Гуринова Г. И. Ультрахимические исследования жидких включений в исландском шпате траппов Якутии. Тр. ВНИИСИМС, т. IX. Изд-во «Недра», 1966.

Мархинин Е. К. Вулканы острова Кунашир. Тр. лаборатории вулканологии. Изд-во АН СССР, 1959.

Набоко С. И. Вулканические эксгальция и продукты их реакций. Тр. лабор. вулканологии, № 16, 1959.

Приказчиков Л. А. О химизме кварцобразующих растворов в пегматитах Вольни. Тр. ВНИИСИМС, т. IX, 1957.

Feth J. H., Rogers S. M., Roberson C. E. Aquade New California, a spring of unique chemical character. Geochim. et cosmochim. Acta, 1962, 22, № 2—4.

White D. E. Thermal waters of volcanic origin. Bull. Geol. Am., 68, 1957.

White D. E., Waring G. A. Volcanic Emanations U. S., Geol. Surv. profes., 1963.

*Л. И. Хетчиков, Б. А. Дороговин, Г. И. Кокарев, А. Г. Малышев*

### **О СООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРАМИ ГОМОГЕНИЗАЦИИ И ДЕКРЕПИТАЦИИ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

При определении температур образования кварца в хрусталеносных месторождениях широко используются методы гомогенизации и декрепитации газово-жидких включений. Для термометрического изучения прозрачных разностей кварца (горный хрусталь) применяется гомогенизация, а для слабо прозрачных (шестоватый кварц) — декрепитация включений (Ермаков, 1950; Захарченко, 1961; Колтун, 1966; Лазько, 1957; Мязь, 1957; Пизнюр, 1957, Пузанов, Кудакова, 1966). Температура гомогенизации включений в горном хрустале различных месторождений обычно колеблется от 62 до 500°C, а декрепитации — от 100 до 610°C. В некоторых случаях наблюдаются значительные расхождения между температурами гомогенизации и декрепитации. Гомогенизация одних включений происходит в газовую фазу, других — в жидкую.

Для выяснения соотношений температур гомогенизации и декрепитации, причин значительных различий между этими температурами и возможностей определения температур образования кварца методом декрепитации было изучено большое количество образцов шестоватого кварца и горного хрустала месторождений Казахстана и Сибири. При изучении их под микроскопом установлено, что разновидности кварца исследованных месторождений содержат газово-жидкие включения с газовой фазой от 5 до 30%. Кроме того, почти все образцы вдоль трещин имеют включения, в которых газовая фаза составляет до 80% их объема. Размеры таких включений изменяются от 0,001 до 0,5 мм, причем в шестоватом кварце преобладают более мелкие (до 0,1 мм) и количество их значительно больше, чем в горном хрустале. В большинстве случаев включения имеют овальную форму, но встречаются спрутообразные, трубчатые и др. По отношению к минералу-хозяину среди них можно выделить первичные и вторичные, однако последние преобладают.

Гомогенизация включений проводилась на установке конструкции Ю. А. Долгова и Л. Ш. Базарова (1965), декрепитация — на приборе системы «ЕН» (сконструирован в МГУ в лаборатории Н. П. Ермакова). В отличие от предыдущих исследований нами дополнительно фиксировались температуры взрывания включений визуально. При этом выяснилось, что температура гомогенизации включений в шестоватом кварце и горном хрустале изменяется от 90 до 210°C. Чаще включения гомогенизируются в температурном интервале от 130 до 180°C. Начало декрепитации (пробы весом до 2 г при диаметре зерен до 2 мм) соответствует температуре 200—230°C. Количество взрывающих в этом температурном интервале незначительно (не превышает 5—10 импульсов),

Максимум взрывания отвечает температуре от 370 до 390°C, заканчивается декрепитация при 450—550°C. Один из наиболее характерных графиков декрепитации кварца приведен на рис. 1. Подобные графики встречались в ранее опубликованных работах (Захарченко, 1961; Пузанов, Кудаква, 1966).

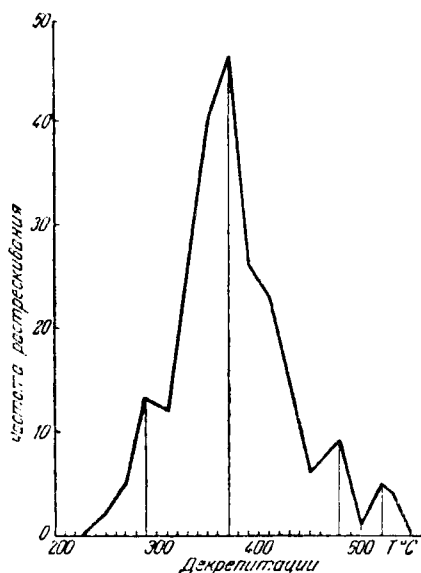


Рис. 1. Кривая декрепитации горного хрусталя из Казахстана

Таким образом, разность между минимальной и максимальной температурами гомогенизации 120°C, величина температурного интервала декрепитации составляет 250—350°C. Отклонение минимальной температуры гомогенизации от температуры начала декрепитации превышает 100°C, а разность между температурой гомогенизации, характерной для большинства включений, и температурой максимального количества взрываний колеблется в пределах 190—240°.

Визуальные наблюдения показали, что при нагревании препаратов в микротермокамере до 200°C происходила гомогенизация почти всех включений, в которых газовая фаза составляет до 20% их объема. В этом температурном интервале вскрывались лишь единичные включения, расположенные в зонах трещиноватости кварца. Включения с содержанием газа до 80% не гомогенизировались, а содержащиеся в них растворы медленно растекались по ближайшим трещинкам. Такие изменения в характере разгерметизации включений декрепитометром не были зафиксированы. В интервале температур 200—300°C взрывались только наиболее крупные включения, расположенные в основном вдоль микроскопических трещинок в кварце. Эти взрывы фиксировались прибором как единичные импульсы.

По мере дальнейшего нагревания препаратов количество взрывов включений увеличивалось, причем в температурном интервале 300—330° вскрывались почти все включения, расположенные вблизи поверхности зерен и около мелких трещинок. При этом большая часть трещинок, залеченных в процессе минералообразования, приоткрывалась, и из всех включений, попадающих в зону трещиноватости, интенсивно вытекали растворы. Возникновение таких трещин фиксировалось декрепитометром. Этот процесс определяется некоторыми исследователями как взрывы включений.

Многочисленные трещинки при этой температуре появлялись не только в горном хрустале, но и в жильном кварце месторождений других генетических типов, в частности, кварцево-вольфрамитовых и оловянно-сульфидных жил. Начало интенсивной декрепитации обеих разновидностей кварца иногда совпадало с температурой 300°C (Пузанов, Кудачова, 1966). В искусственном же кварце, не затронутом процессом метаморфизма и не содержащем залеченных трещинок, при нагревании не возникли трещины, не связанные со взрывом включений.

В интервале температур 330—370°C взрывались включения, расположенные в удалении от поверхности зерен и трещин. При этом перемещались отдельные зерна кварца. Дальнейшее нагревание (до 400°C) приводило к взрыву даже мелких (диаметром до 0,005 мм) включений, расположенных ближе к центральному частям зерен и на большом удалении от трещинок, что сопровождалось интенсивным перемещением зерен, возникновением новых трещинок. При температуре выше 400°C во всех зернах кварца появлялась густая сеть мелких трещинок, взрывались единичные мелкие (диаметром до 0,001 мм) включения.

Таким образом, визуальные наблюдения показали, что величина температурного интервала декрепитации и степень отклонения температур декрепитации от температур гомогенизации зависят от размеров и положения включений в зернах кварца. Кроме того, на характер кривых декрепитации влияет степень трещиноватости кварца.

Для выяснения зависимости температуры взрывания включений от их размеров подбирались зерна кварца гидротермального и пегматитового месторождений Казахстана и синтетического с включениями различных размеров, расположенными на одинаковом расстоянии от поверхности зерен, но с близкими температурами гомогенизации. Результаты изучения их приведены в табл. 1 и на рис. 2.

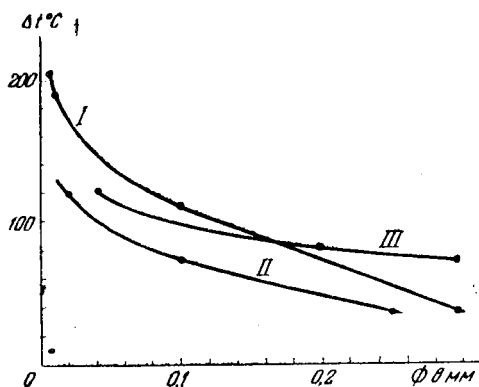


Рис. 2. Отклонение температур декрепитации от температур гомогенизации в зависимости от размеров включений

I — для кварца одного из гидротермальных месторождений Казахстана; II — для кварца из пегматитов Казахстана; III — для синтетического кварца

Из табл. 1 видно, что при уменьшении размеров включений температура декрепитации резко возрастает, вместе с этим увеличивается и разница между температурами декрепитации и гомогенизации. Например, для включений размером 0,005 мм  $\Delta t$  составляет более 200°C. Величина отклонения температур декрепитации от температур гомогенизации газовой-жидких включений в «ядерном» кварце из пегматитов (см. рис. 2) меньше, чем для включений в жильном кварце. Однако кри-

Зависимость температуры взрывания от размеров включений  
в кварце из гидротермального  
месторождения Казахстана

Размер вклю- чений, мм	Температура гомогениза- ции (Тг)	Температура декрепитации (Тд)	$\Delta t = T_d - T_g$
0,3	178	214	36
0,1	178	290	112
0,016	176	366	190
0,005	172	378	206

вые отклонения температур в обоих случаях имеют в общем аналогичный характер.

Более пологая кривая (см. рис. 2) отклонений температур по данным декрепитации и гомогенизации газовой-жидких включений в кристаллах искусственного кварца по сравнению с кривой природного объясняется, по-видимому, тем, что включения в этом случае не овальной, а трубчатой формы, и сам кварц обладает несколькими физико-механическими свойствами. Если пренебречь тем, что расстояние от различных включений до поверхности зерен не одинаково, то можно установить каким образом увеличивается напряжение в стенках вакуоли с изменением размеров вакуоли изометрической формы. Известно, что кольцевое напряжение  $\sigma_m$  прямо пропорционально давлению и радиусу шара (Домашнев, 1961).

$$\sigma_m = \frac{p R}{2 S},$$

где  $p$  — давление, возникающее во включении при нагревании;  
 $R$  — внутренний радиус (радиус включения);  
 $S$  — толщина стенок шарообразного сосуда.

В рассматриваемом случае для включений до 0,1 мм  $\sigma_m$  будет меньше, чем для включений размером 0,3 мм в три раза, для включений 0,016 мм — в 18,7 раза и для включений 0,005 мм — в 60 раз. Следовательно, для вскрытия включений небольших размеров требуется значительно большее давление (за счет повышения температуры), чем для вакуолей больших размеров.

Из приведенного выше уравнения видно, что величина  $\sigma_m$  обратно пропорциональна толщине стенок вакуоли. Поэтому степень перегрева, необходимого для взрывания вакуоли, после гомогенизации должна зависеть от положения включения в зерне (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость температуры взрывания включений от положения в зерне

Расстояние от края зерна, мм	Температура взрывания включений, °С	
	Включения $\varnothing$ 0,008 мм	Включения $\varnothing$ 0,02 мм
0,005	300	—
0,01	—	326
0,02	373	351
0,04	415	—
0,06	—	362
0,14	456	—
0,2	—	477

Для получения данных, приведенных в табл. 2, из большого количества зерен горного хрусталя одного из гидротермальных месторождений Сибири отбирались такие, которые содержали бы включения, близкие по размерам, объему газовой фазы и температурам гомогенизации, но расположенные на различных расстояниях от края зерен. Момент взрыва включений определялся визуально под микроскопом в термокамере. Разница между температурой взрываения включений, расположенных у края зерна и на удалении от него на 0,2 мм, составила более 150°C.

Таким образом, между температурами гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений в кварце наблюдались значительные отклонения, составляющие в отдельных случаях более 200°C. Поэтому не всегда можно сравнивать данные термометрического изучения кварца, полученные для одних генераций методом гомогенизации, а для других — декрепитации. Величина перегрева, необходимая для взрыва включений, зависит от их размеров и форм, положения в зерне, физико-механических свойств минерала-хозяина.

Следовательно, чем меньше размеры включений и чем дальше они расположены от поверхности зерна, тем будет выше температура, необходимая для взрыва. Поэтому при прочих равных условиях чем меньше размеры газовой-жидких включений в минерале, тем больше температура декрепитации будет отклоняться от истинных температур минералообразования. Повышенная трещиноватость минерала может привести к искажению данных декрепитации газовой-жидких включений.

Без учета приведенных выше факторов, влияющих на температуру взрываения газовой-жидких включений, использование метода декрепитации в геологической термометрии может привести к значительным ошибкам.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Долгов Ю. А., Базаров Л. Ш. Камера для исследования включений минералообразующих растворов и расплавов при высоких температурах. Минералогическая термометрия и барометрия. Изд-во «Наука», 1965.
- Домашнев А. Д. Конструирование и расчет химических аппаратов. Машгиз, 1961.
- Ермаков П. П. Исследование минералообразующих растворов. Харьков, 1950.
- Захарченко А. И. Кварцевые хрусталоносные жилы западной части Центрального Казахстана и физико-химические условия их образования. Мат.-лы по геол. местор. неметал. полезн. ископ. Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., т. 57, 1961.
- Колтун Л. И. Термометрия кварцев одного из районов Алдана. В сб.: «Исследование минералообразующих растворов», т. IX. Изд-во «Недра», 1966.
- Лазыко Е. М. Некоторые генетические особенности месторождения Курумкан, выявленные с помощью минералотермометрического анализа. Тр. ВНИИП, т. I, вып. 2, 1957.
- Мязь Н. И. Заметка о кристаллах горного хрусталя месторождения Актас I. Тр. ВНИИП, т. I, вып. 2, 1957.
- Пиэниюр А. В. Генетическая связь кварцевых жил месторождения Барсукичи с интрузией гранитов по включениям в минералах. Тр. ВНИИП, т. I, вып. 2, 1957.
- Пузанов Л. С., Кудачова Л. П. Особенности изменения температур декрепитации в хрусталоносных кварцитах и гранитоидах Алдана. В сб.: «Исследование минералообразующих растворов», т. IX. Изд-во «Недра», 1966.

## СООТНОШЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ $P-F-t$ ДЛЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТА НАТРИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Развитие гидротермального синтеза минералов потребовало проведения специальных исследований свойств водных растворов, применяемых при выращивании кристаллов.

На основе ранее разработанной методики изучения  $P-F-t$  зависимостей водных растворов (Самойлович, Новожилова, 1965) при изохорических условиях получены экспериментальные данные в интервале температур 50—400°C и давлений до 500  $кг/см^2$  для водных растворов карбоната натрия концентрации 7 вес. %. Кроме того, этот же раствор исследован с добавками гидроокиси натрия небольшой концентрации (0,5—1 вес. %). Эксперименты проведены с использованием систем с начальным коэффициентом заполнения 0,6—0,9. От 500 до 700  $кг/см^2$  экспериментальные данные линейно экстраполированы.

Указанные концентрации и коэффициенты заполнения для чистых водных растворов карбоната натрия, а также с добавками гидроокиси натрия являются исходными при комнатной температуре. Известно, что растворимость карбоната натрия в воде характеризуется отрицательным т. к. р. Как показали экспериментальные данные М. И. Равича и Ф. Е. Боровой (1964), отрицательный т. к. р. карбоната натрия в воде имеет место при давлении ниже 1600  $кг/см^2$  во всем исследованном нами температурном интервале, хотя с ростом давления растворимость  $Na_2CO_3$  в воде возрастает. Добавка гидроокиси натрия также снижает растворимость  $Na_2CO_3$  в воде (Иткина, Кохова, 1960). В связи с этим  $P-F-t$ -данные (особенно при высоких температурах и низких давлениях) нельзя рассматривать как изохорические и изоконцентратные, а цифры на графиках и в таблицах считать только исходными значениями коэффициентов заполнений и концентраций.

Наличие  $P-F-t$ -соотношений для растворов позволяет точно задавать необходимые параметры роста и растворения кристаллов, выбирать оптимальные условия кристаллизации, помогает раскрыть сущность процесса роста и растворения минералов в гидротермальных условиях.

Известно, что давление насыщенных паров над растворами уменьшается с увеличением концентрации нелетучего компонента (для идеальных растворов эта зависимость выражается законом Рауля).

На рис. 1 приведены экспериментальные кривые давления насыщенных паров для воды (Вукалович, 1958) и исследованных водных растворов. Как и следовало ожидать, для концентрированных растворов давление насыщенных паров ниже, чем над чистым растворителем. Оказалось, что добавка 0,5—1 вес. % NaOH к водному раствору  $Na_2CO_3$  вызывала значительное понижение давления.

Зависимость температуры гомогенизации растворов от концентрации соли и природы растворенного вещества. При коэффициентах заполнения<sup>1</sup> от 0,6—0,9 гомогенизация происходила в жидкую фазу, так как при нагревании системы со степенью заполнения выше критической за

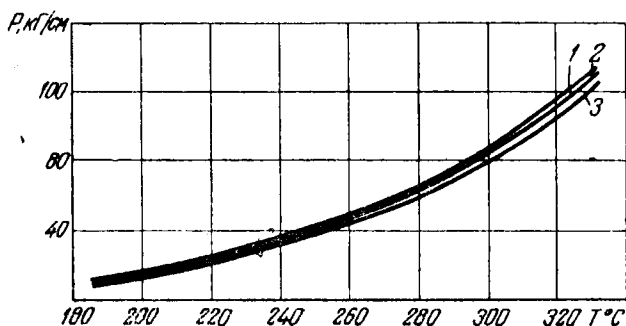


Рис. 1. Экспериментальные кривые давления насыщенных паров в исследованной области температур  
1 — вода; 2 — водный раствор 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 3 — водный раствор 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,5\%$   $\text{NaOH}$

счет преобладания расширения раствора над его испарением постепенно исчезала газовая фаза (все кривые  $P-t$  при гомогенизации в жидкую фазу имеют точку перегиба, которая и принимается за температуру гомогенизации).

Температура гомогенизации растворов в жидкую фазу заметно превышает температуру гомогенизации чистой воды (при одинаковых коэффициентах заполнения) и растет с увеличением концентрации соли в растворе (рис. 2). Превышение температуры гомогенизации растворов

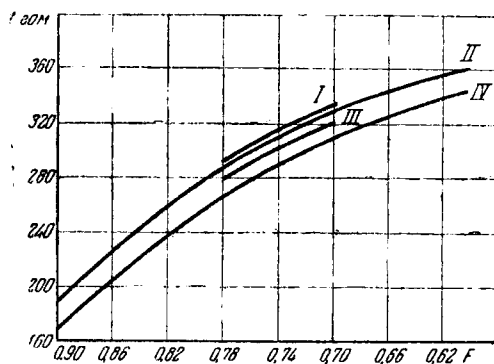


Рис. 2. Зависимость температуры гомогенизации от коэффициента заполнения  
I — 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,5\%$   $\text{NaOH}$ ; II — 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,5\%$   $\text{NaOH}$ ; III — 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; IV — вода

по сравнению с чистой водой вызвано не только увеличением концентрации соли, но и природой данной соли. Это видно из данных табл. 1.

**Зависимость температуры гомогенизации от коэффициента заполнения.** Известно, что температура гомогенизации всех исследованных растворов в жидкую фазу повышается с уменьшением коэффициента заполнения, подобно чистой воде. Данные для чистой воды (Вукалович, 1958) пересчитаны для изохорических условий и использованы для сравнения с исследованными растворами.

<sup>1</sup> Коэффициент заполнения — это отношение объема раствора к свободному объему системы при нормальных условиях ( $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ атм}$ ).

Результаты приведены в табл. 2, 3, 4 и изображены графически на рис. 2. Экспериментальные данные вычислены для целочисленных значений коэффициентов заполнения.

Т а б л и ц а 1

Сравнение температур гомогенизаций различных водных растворов и воды при  $F = 0,78$

Раствор	$t$ гомогенизации раствора, град	$\Delta t - t$ гомогенизации раствора — $t$ гомогенизации $H_2O$
7% $Na_2CO_3$	279	16
7% $Na_2CO_3 + 0,5\% NaOH$	288	25
7% $Na_2CO_3 + 1\% NaOH$	290	27
2% LiCl	278	15
4% LiCl	293	30

$P-t$ -диаграммы. В однофазной области после гомогенизации в жидкую фазу изохоры  $P-t$  представляют собой семейство прямых, начинающихся на линии двухфазного равновесия (рис. 3, 4, 5). Точка

Т а б л и ц а 2

Соотношение между величинами гомогенизации для различных водных растворов

7%-ный водный раствор $Na_2CO_3 + 1\%$ -ный $NaOH$				
Коэффициент заполнения	$t$ гомогенизации, град	$P$ гомогенизации, кг/см <sup>2</sup>	$\Delta t$ , град	$\alpha$ , $\frac{кг}{см^2 \cdot град}$
0,70	331	124	24	10,18
0,71	328	118	26	10,40
0,72	324	113	27	10,62
0,73	318	103	27	10,84
0,74	314	98	28	11,06
0,75	308	90	28	11,28
0,76	302	82	28	11,5
0,77	297	77	29	11,72
0,78	290	70	28	11,94

Т а б л и ц а 3

7%-ный водный раствор $Na_2CO_3 + 0,5\%$ -ный $NaOH$				
Коэффициент заполнения	$t$ гомогенизации, град	$P$ гомогенизации, кг/см <sup>2</sup>	$\Delta t$ , град	$\alpha$ , $\frac{кг}{см^2 \cdot град}$
0,6	361	182	—	7,3
0,62	358	176	20	7,9
0,64	351	160	20	8,5
0,66	345	148	21	9,1
0,68	336	130	20	9,7
0,70	328	118	21	10,3
0,72	319	105	22	10,9
0,74	310	92	24	11,5
0,76	300	80	25	12,1
0,78	288	66	25	12,7
0,80	275	55	25	13,3
0,82	260	45	23	13,9
0,84	243	33	23	14,5
0,86	226	24	22	15,07
0,90	188	10	20	16,25

7%-ный водный раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
Коэффициент заполнения	<i>t</i> гомогенизации, град	<i>P</i> гомогенизации, кг/см <sup>2</sup>	$\Delta t$ , град	$\alpha$ , $\frac{\text{кг}}{\text{см}^2 \cdot \text{град}}$
0,7	321	113	14	10,84
0,71	318	108	16	11,05
0,72	314	102	17	11,26
0,73	308	94	16	11,47
0,74	302	85	16	11,63
0,75	297	77	17	11,89
0,76	290	70	15	12,1
0,77	284	64	16	12,31
0,78	279	59	16	12,52

пересечения изохоры с линией двухфазного равновесия соответствует точке гомогенизации. Тангенс угла наклона изохор  $(-\frac{\delta P}{\delta t})F = \alpha$  является функцией коэффициента заполнения и растет с увеличением последнего (рис. 6).

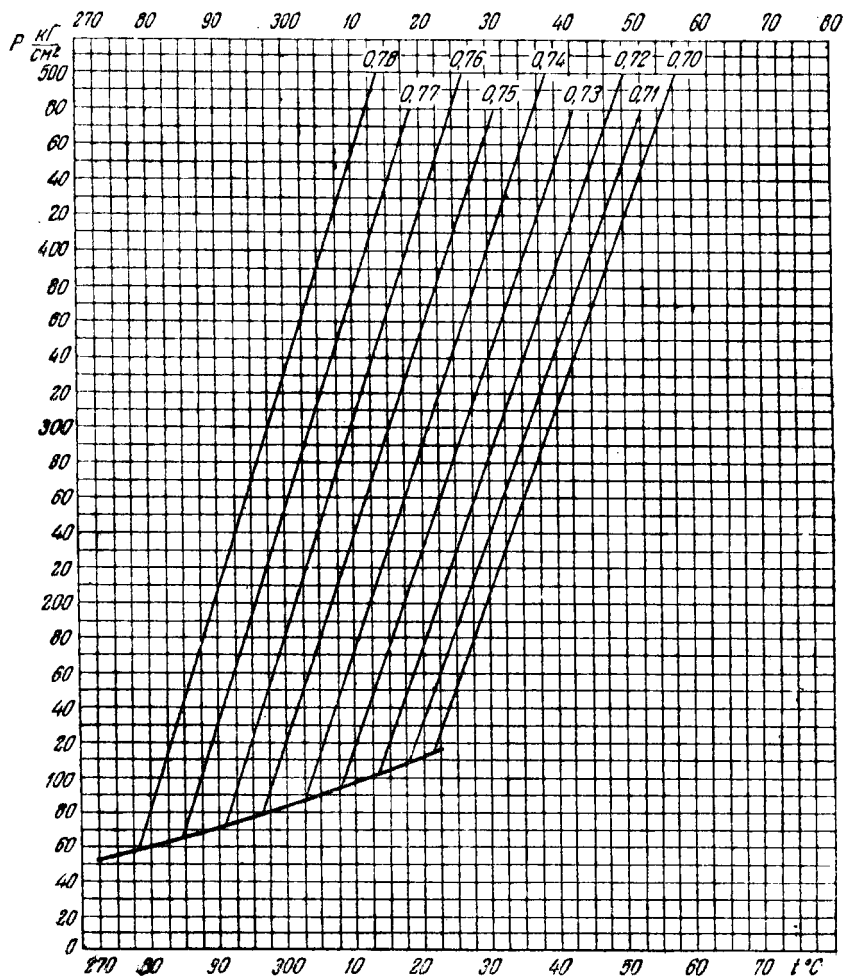


Рис. 3.  $P$ — $F$ — $t$ -зависимость водного раствора 7%-ного Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

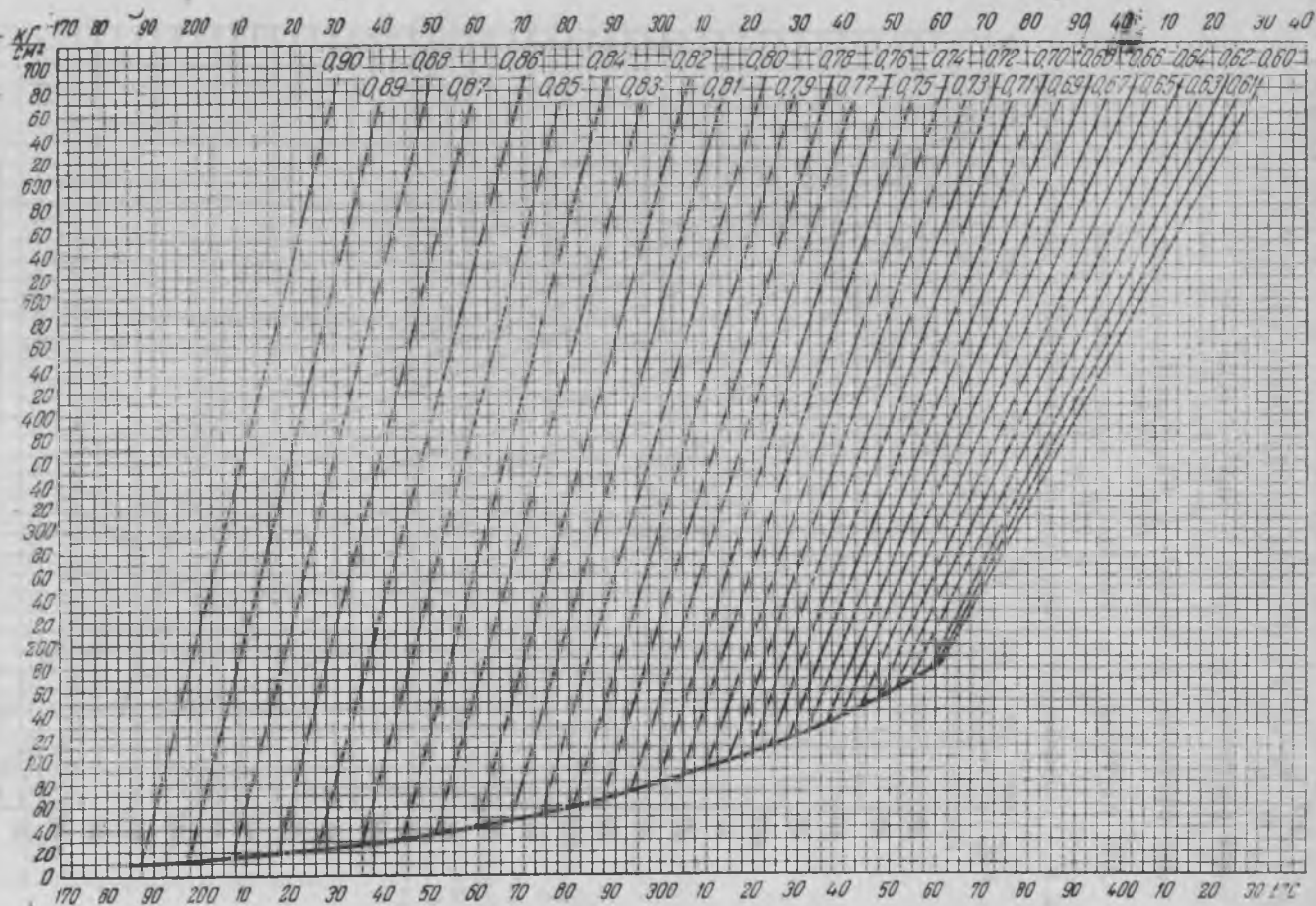


Рис. 4.  $P-F-t$ -зависимость  
 водного раствора 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 +$   
 $+0,5 \text{ NaOH}$

Эмпирические уравнения зависимости тангенса угла наклона изохор  $\left(-\frac{\delta P}{\delta t}\right)F = \alpha$  к оси температур имеют вид:

для раствора 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,5\% \text{NaOH}$

$$\alpha = 30F - 10,7;$$

для раствора 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1\% \text{NaOH}$

$$\alpha = 40F - 17,82;$$

для раствора 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$$\alpha = 21F - 3,86,$$

(1)

где  $F$  — коэффициент заполнения, выраженный в долях единицы.

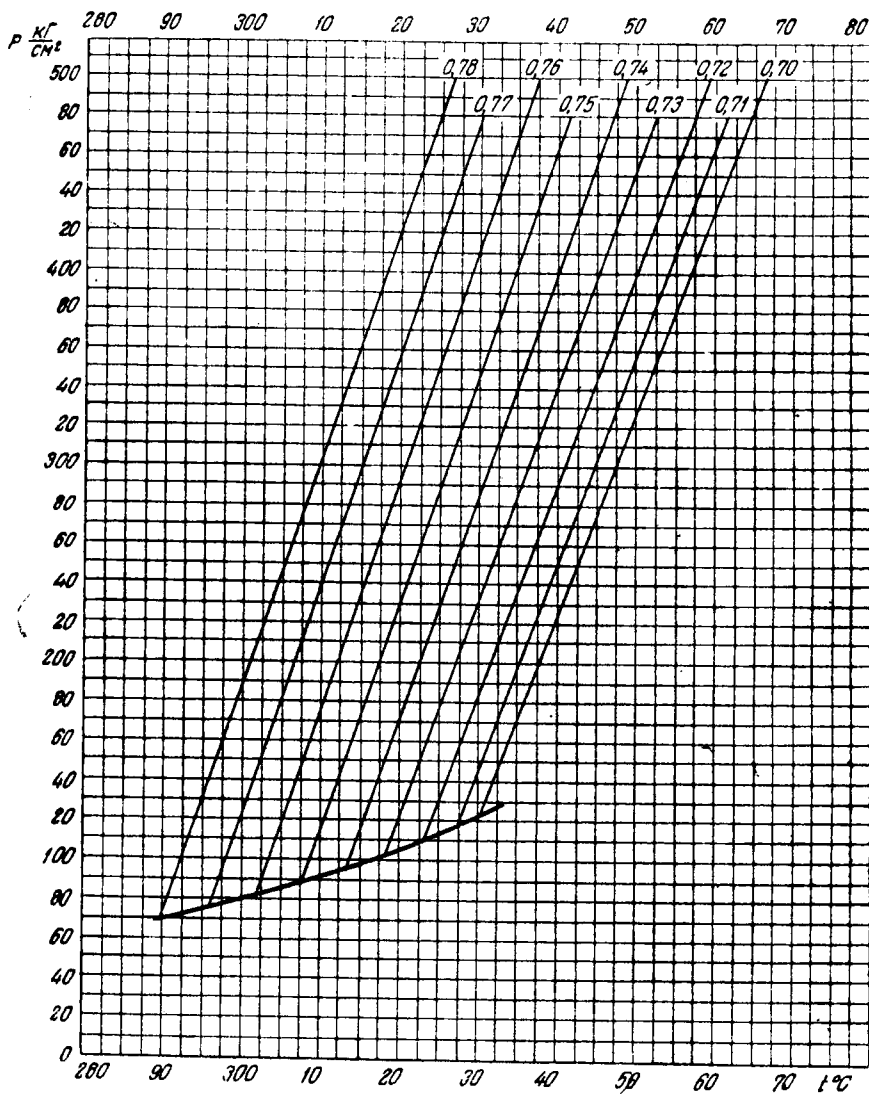


Рис. 5.  $P-F-t$ -зависимость водного раствора 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1\% \text{NaOH}$

Поскольку температура гомогенизации является функцией коэффициента заполнения и концентрации раствора, то  $\alpha$  зависит от температуры гомогенизации и концентрации раствора (рис. 7), а именно: угол наклона изохоры к оси температур уменьшается с ростом температуры гомогенизации и концентрации соли при одном и том же коэффициенте заполнения.

Для сравнения свойств чистой воды и растворов на рис. 7 приведены кривые, выражающие зависимость  $\alpha$  от  $t$  гомогенизации. Данные отнесены к одной температуре гомогенизации. Эти две кривые пересекаются при температуре 257°C. Для 30% водного раствора хлористого натрия, по данным П. В. Клевцова (1955), равенство наклона изохор

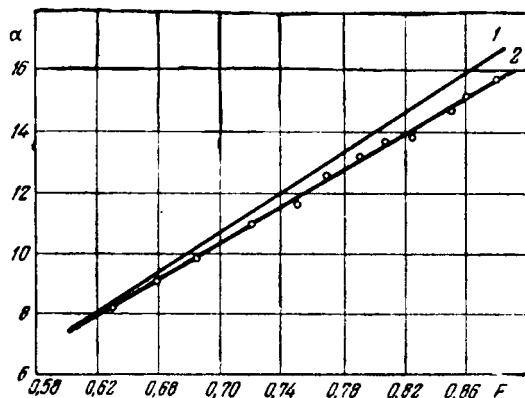


Рис. 6. Зависимость  $\left(\frac{\delta P}{\delta t}\right)_F = \alpha$  от коэффициента заполнения  
 1 — вода; 2 — водные растворы 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,5  $\text{NaOH}$

наблюдается при 300°C. В данном случае при температуре ниже 257°C  $\alpha$  раствора меньше  $\alpha$  воды, а выше 257°C наблюдается обратная зависимость. Это обстоятельство, по-видимому, объясняется тем, что до 257°C жидкая фаза раствора имеет меньший коэффициент расширения, чем вода, а эффект расширения преобладает над эффектом сжимаемости раствора. При больших температурах сжимаемость жидкой фазы воды выше сжимаемости раствора, и поэтому изохоры для раствора идут более круто.

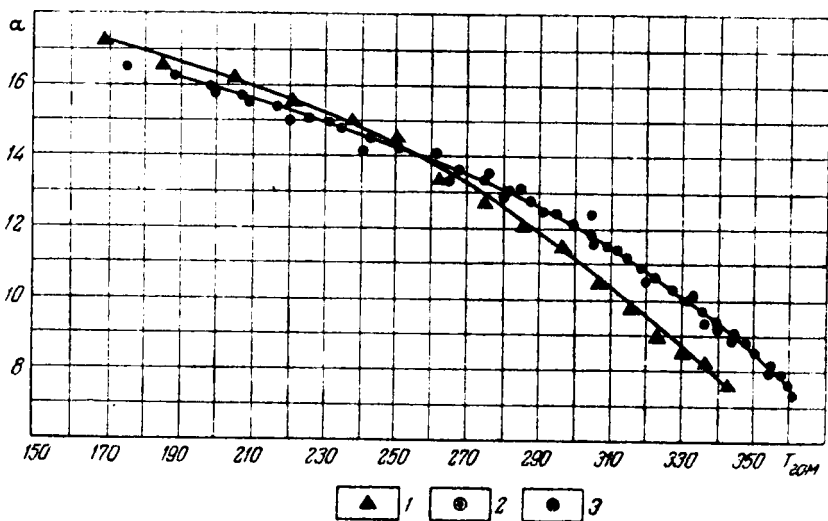


Рис. 7. Зависимость  $\left(-\frac{\delta P}{\delta t}\right)_F = \alpha$  от температуры гомогенизации  
 1. — вода; 2 — водный раствор 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,5%  $\text{NaOH}$ ; 3 — водный раствор 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1%  $\text{NaOH}$

В целом все семейство изохор для растворов в первом приближении можно представить следующим эмпирическим уравнением:

$$P = P_{\text{гом}} + \frac{\delta P}{\delta t} (t - t_{\text{гом}}), \quad (2)$$

где  $P$  — давление при температуре  $t$ ;  
 $t_{\text{гом}}$  и  $P_{\text{гом}}$  — соответственно температура и давление в точке гомогенизации;

$\frac{\delta P}{\delta t}$  — определяется из уравнения (1).

Таким образом, экспериментальное изучение  $P$ — $F$ — $t$ -соотношений бинарной системы  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с исходной концентрацией карбоната натрия 7 вес. % с добавками и без добавок гидроокиси натрия, концентрации 0,5 и 1 вес. % показало, что температура гомогенизации в жидкую фазу растет с увеличением концентрации соли, превышая температуру гомогенизации чистой воды при одинаковых коэффициентах заполнения на 14—30°C. Температура гомогенизации в жидкую фазу непрерывно повышается с уменьшением коэффициента заполнения.

#### ЛИТЕРАТУРА

Вукалович М. П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Машгиз, 1958.

Иткина Л. С., Кохова В. Ф. О растворимости и составе твердых фаз в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{NaOH}$ — $\text{H}_2\text{O}$  при 25—150°. «Журнал неорганической химии», 1960, т. 5, вып. 6.

Клевцов П. В. Исследование некоторых термодинамических свойств концентрированных водных растворов солей в приложении к геологической термометрии. Автореф. диссерт. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук. М., 1955.

Равич М. И., Боровая Ф. Е. Растворимость карбоната натрия в воде при повышенных температурах и давлениях. Докл. АН СССР, т. 156, № 4, 1964.

Самойлович Л. А., Новожилова Ж. В. Соотношение термодинамических параметров  $P$ — $F$ — $t$  для водных растворов хлористых солей при высоких давлениях и температурах. Минералогическая термометрия и барометрия. Изд-во «Наука», 1965.

*А. А. Шапошников, Л. Н. Хетчиков*

## **О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ**

Концентрация растворов в газОВО-жИДКИХ включениях в минералах колеблется в широких пределах. Например, по данным И. Л. Ходаковского (1965), содержание солей в растворах включений в минералах пегматитов изменяется от 11 до 560 г/л, в кварце хрусталеносных месторождений от 10 до 300 г/л, в исландском шпате от 47 до 449 г/л, в барите от 21 до 274 г/л. Н. П. Ермаков (1950) отметил, что в некоторых многофазовых включениях концентрация солей даже превосходит 50%. Проведенными в последние годы экспериментальными исследованиями установлено, что температура исчезновения газовой фазы (гомогенизация) во включениях при низких концентрациях растворов и давлениях до 500—700 атм мало отличается от температуры гомогенизации чистой воды. В этих случаях разница между температурой роста кристалла и температурой гомогенизации включений определяется в основном величиной давления при минералообразовании (Хетчиков, Дороговин, Самойлович, 1968; Шапошников, Ермаков, 1968).

Оказывает влияние на температуру гомогенизации и степень концентрации раствора. С увеличением концентрации температура гомогенизации повышается. Судя по диаграммам  $P-F-T$  —  $x$ -зависимостей (Самойлович, Новожилова, 1965; Равич, Боровая, 1950), особенно сильно возрастают температуры гомогенизации концентрированных растворов по сравнению с температурой гомогенизации воды в области сравнительно низких коэффициентов заполнения системы.

При термометрическом изучении природных минералов нередко отмечается значительное повышение температуры гомогенизации в многофазовых включениях по сравнению с двухфазовыми газОВО-жИДКИМИ, что объясняется высокой концентрацией растворов в вакуолях, содержащих кроме жидкости и газа твердую фазу (Ермаков, 1950).

Однако при изучении включений не всегда имеется возможность установить концентрацию и состав заключенных в них растворов, а следовательно, мы получаем только общую информацию о повышении температуры гомогенизации за счет увеличения концентрации растворов. Поэтому очень важно решить вопрос о влиянии концентрации растворов на температуру гомогенизации включений на примере искусственных минералов, выращенных в известных условиях. Одновременно, изменяя концентрацию растворов, можно выяснить условия появления во включениях твердых минеральных фаз.

Методом температурного перепада нами были выращены кристаллы кварца в растворе двууглекислой соды постоянной концентрации, но с добавкой в каждом опыте различных количеств NaCl (от 10 до 40%) и KCl (от 20 до 50%). Температура выращивания кварца менялась в небольших пределах, но зато давление в каждом опыте (с добавкой

NaCl) в момент роста кристаллов сильно различалось. Неодинаковыми были и коэффициенты заполнения автоклавов.

В выращенных кристаллах образовались газовой-жидкие включения, расположенные главным образом вблизи затравок. В отдельных случаях отверстия, сделанные в затравках до постановки опытов, в процессе роста кристаллов залечивались с образованием крупных включений.

Включения имеют вытянутую в длину форму размером по длинной оси от 0,03 до 0,4, редко до 0,8 мм. Характерно, что объем жидкой фазы во включениях равен коэффициенту заполнения автоклава. При проведении опытов в двух из них образовались многофазовые включения, содержащие кроме жидкости и газа мелкие кристаллики — 0,8 мм. В кварце из опыта 20 при концентрации NaCl в исходном растворе 40% наблюдались кристаллики галита и другого ближе не определенного минерала. Первые из них исчезают при нагревании до 140°, а вторые при 190°C. После охлаждения кристаллики появляются вновь.

В кварце из опыта 15 при концентрации хлористого калия в исходном растворе 50% во включениях обычны кристаллики сильвина и, возможно, другого минерала, растворяющиеся при нагревании от 122 до 145°C. Характерно, что при охлаждении до (—)6—(—)10° во включениях появляются новые кристаллы, которые после нагревания до комнатной температуры частично растворяются, а частично сохраняются в вакуоли. Интересно, что во включениях в кварце, синтезированном из растворов с содержанием 30% хлористого калия, кристалликов сильвина не наблюдалось. Таким образом, проведенные опыты показывают, что многофазовые включения в минералах, содержащие кристаллики хлоридов натрия и калия, образуются при концентрации солей в исходных растворах около 40% и более.

Из материалов таблицы видно, что за счет увеличения концентрации, при прочих равных условиях, значительно повышается температура гомогенизации растворов во включениях, приближающаяся при опреде-

Результаты изучения включений в кварце, выращенном при различных концентрациях хлористого натрия и хлористого калия

№ опыта	Концентрация соли в растворе, %	Коэффициент заполнения автоклава	Температура роста кристаллов, °C	Давление роста кристаллов, P	Температура гомогенизации раствора во включениях, °C	T—T <sub>гом</sub> (Δt), °C	Температура гомогенизации для воды, °C	T <sub>гом</sub> —T <sub>гом</sub> H <sub>2</sub> O, °C	Температура гомогенизации содового раствора, °C
<b>Хлористый натрий</b>									
21	10	0,75	340	500	310	30	281	29	304
18	23	0,76	340	490	325	15	275	50	300
20	40	0,77	350	130	364	—14	268	96	292
<b>Хлористый калий</b>									
17	20	0,75	336	640	315	21	281	34	304
15	50	0,78	340	640	325	15	262	63	288

ленных условиях к температуре роста кристаллов. Представляют интерес данные опыта 20, где при концентрации хлористого натрия в исходном растворе в 40% и сравнительно низком давлении температура гомогенизации включений оказалась выше температуры кристаллизации кварца. Детальное изучение образцов показало, что в этом случае на-

рушена герметичность крупных первичных включений, по трещинкам образовались, вероятно, мнимовторичные более мелкие включения, объем газовой фазы в которых не соответствует коэффициенту заполнения автоклава. Можно предполагать, что в процессе опыта произошло (хотя и кратковременное) изменение режима роста кристаллов, что привело к разгерметизации ранее образованных включений и к формированию по трещинам за счет содержащихся в них растворов новых аномальных включений с меняющимся объемом газового заполнения. Заметим, что подобные явления наблюдались нами при искусственно воспроизводимых процессах метаморфизма кварца с включениями.

Чем выше концентрация растворов, тем больше разница между температурой гомогенизации раствора и чистой воды. В некоторых случаях (опыт 20) эта разница достигает почти  $100^{\circ}\text{C}$ . Влияние концентрации на температуру гомогенизации включений четко видно при сравнении этих температур с данными Л. А. Самойлович по гомогенизации используемого нами для синтеза кварца содового раствора, полученными при изучении  $P-F-T$ -зависимостей.

Таким образом, увеличение концентрации растворов приводит к повышению температуры гомогенизации включений и возможны случаи, когда температура гомогенизации будет равна температуре роста кристаллов.

Поэтому при определении температур минералообразования методом гомогенизации включений необходимо учитывать влияние концентрации растворов. Конечно, при высоких концентрациях исходных растворов для расчета температур минералообразования по температурам гомогенизации включений нельзя использовать данные по  $P-F-T$ -зависимостям для чистой воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Харьков, 1950.  
Равич М. И., Боровая Ф. Е. Кристаллизация сплавов хлоридов калия и натрия в присутствии водяного пара. Изв. сектора физико-химического анализа АН СССР, т. 79, 1950.

Самойлович Л. А., Новожилова Ж. В. Соотношение термодинамических параметров  $P-F-T$  для водных растворов хлористых солей при высоких давлениях и температурах. Минералогическая термометрия и барометрия. Изд-во «Наука», 1965.

Хетчиков Л. Н., Дороговин Б. А., Самойлович Л. А. Зависимость поправки к температурам гомогенизации и декрепитации газово-жидких включений от давления, плотности и состава растворов. «Геология рудных месторождений», т. 10, № 3, 1968.

Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газово-жидких включений в минералах. Минералогическая термометрия и барометрия. Изд-во «Наука», 1965.

Шапошников А. А., Ермаков Н. П. О величине расхождения температур гомогенизации газово-жидких включений с истинными температурами кристаллизации консервирующего их искусственного кварца. Минералогическая термометрия и барометрия. Изд-во «Наука», 1968.

А. Н. Ковалевский

## К ВОПРОСУ О СРАВНИТЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГРАНЕЙ

Известно, что наличие примесей в растворе значительно изменяет облик выращенных из него кристаллов. Так, в присутствии ионов  $Fe^{+++}$  грани призмы кристаллов дигидрофосфата аммония (*ADP*) и дигидрофосфата калия (*KDP*) заменяются искривленными гранями, сужающимися к концам по оси  $z$ ; у кристаллов алюмокалиевых квасцов, имеющих обычно октаэдрический облик, в присутствии  $HCl$  развиваются грани пентагондодекаэдра (Бакли, 1954). Одной из причин изменения облика кристалла может быть неодинаковое изменение растворимости граней, принадлежащих к разным простым формам, поскольку физические свойства пирамид роста этих граней могут быть различными из-за возможности некоторых различий в составе.

Нами проведены опыты по измерению сравнительной растворимости граней пирамиды и призмы кристаллов *ADP* и *KDP*, выращенных в присутствии ионов  $Fe^{+++}$ , и граней куба, октаэдра и пентагондодекаэдра алюмокалиевых квасцов в присутствии  $HCl$ .

Разницу в растворимости граней мы находили, измеряя разность температур насыщения раствора относительно этих граней прецизионным методом (Ковалевский, 1957) по температурам «погасания» дворика кристаллизации.

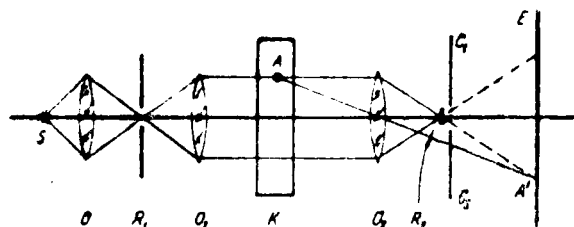


Рис. 1. Оптическая схема установки (в плане)

При росте или растворении кристалла вокруг него возникает диффузионный слой раствора («дворик кристаллизации»), исчезающий при фазовом равновесии. Показатели преломления «дворика» и основной массы раствора различны, так что дворик можно наблюдать с помощью известных методов визуализации оптических неоднородностей (Валюс, 1949).

Кювету *K* с раствором и кристаллом помещают на пути пучка лучей от освещенной щели *R*<sub>1</sub>, расположенной в главном фокусе объектива *O*<sub>1</sub> (рис. 1). Второй объектив *O*<sub>2</sub> проецирует изображение кристалла на экран *E*. В главном фокусе объектива *O*<sub>2</sub> помещена узкая непрозрачная лента *R*<sub>2</sub>, перекрывающая изображение щели, и свет от источ-

ника не попадает на экран. Если раствор неоднороден, например в точке  $A$ , лучи преломятся в ней, пройдут мимо ленты и дадут на экране изображение  $A^1$  неоднородности.

Рост кристалла можно отличить от растворения, поставив слева и справа от ленты по светофильтру ( $C_1$  и  $C_2$ ) разных цветов. При переходе от роста к растворению разность показателей преломления раствора и дворика меняет свой знак, благодаря чему изменяется и направление отклонения лучей. При росте кристалла дворик отклоняет лучи в сторону одного светофильтра, а при растворении — в сторону другого и его цвет на экране меняется. Этот способ обеспечивает более точное измерение температуры насыщения сравнительно с известным способом концентрационных потоков (Штернберг, 1945), так как вблизи от насыщения потоки исчезают, а дворик хорошо наблюдается.

1-я серия опытов. Насыщенный при температуре около  $45^\circ\text{C}$  раствор с добавкой  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\cdot \text{FeCl}_3$  перегревали до  $60-70^\circ\text{C}$  и вливали в кювету, где он остывал. Удлиненные по оси  $z$  кристаллы размером от  $5 \times 5 \times 20$  до  $8 \times 8 \times 20$  мм вносили в раствор при температуре на  $4-5^\circ\text{C}$  выше температуры насыщения.

При охлаждении системы кристалл — раствор погасание дворика



Рис. 2. Концентрационные потоки и дворик около кристалла  $ADP$ :

$a$ —растворение призмы и пирамиды;  $b$ —растворение призмы, погасание дворика у пирамиды;  $b$ —слабое растворение призмы и одновременный рост пирамиды;  $z$ —погасание дворика у призмы и рост пирамиды; начало натекания дворика пирамиды на призму;  $d$ —рост пирамиды; поток роста пирамиды охватывает грани призмы и экранирует их

наступало у грани призмы позже, чем у пирамиды (рис. 2). При последующем нагревании пересыщенного раствора запаздывание погасания наблюдалось у грани пирамиды, так что в обоих случаях равновесию раствор — пирамида отвечала более высокая температура.

Наблюдения за кинетикой растворения и роста кристаллов в этих опытах показали, что неодновременность погасания может быть следствием кинетического фактора — эффекта экранировки, заключающегося в следующем.

При охлаждении ненасыщенного раствора концентрационный поток растворения, стекающий вдоль граней призмы вниз, экранирует пирамиду от основной массы раствора (см. рис. 2  $a, б, в$ ). Концентрация растворенного вещества в потоке выше, чем в растворе, и пирамида начинает расти при более высокой температуре, чем омываемая свежим раствором призма. При нагревании же пересыщенного раствора поток роста, поднимающийся от пирамиды, экранирует призму. В этом случае концентрация потока ниже концентрации раствора и равновесие для призмы наступает раньше, чем для пирамиды, т. е. также при более низкой температуре.

Для исключения эффекта экранировки проведена вторая серия опытов.

2-я серия опытов. Из монокристалла  $ADP$  вырезали блок, грань

пирамиды (101) которого имела общее ребро с перпендикулярной к ней гранью призмы (010). Размеры граней около  $10 \times 10$  мм. Блок установили в кювете так, чтобы обе исследуемые грани были симметричны относительно вертикали. Сравнение растворимости проводилось после наращивания на грани свежего слоя толщиной около 0,5 мм. Герметичная кювета имела П-образную мешалку с периодом качания в 1 сек. Температуру раствора измеряли лабораторным термометром с ценой деления  $0,1^\circ\text{C}$ . Изменение температуры раствора и разность температур погасания двориков определяли по времени, измерив скорость охлаждения кюветы с раствором. При  $45^\circ\text{C}$  она составила около  $0,03^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Опыты проводились с пятью блоками кристаллов *ADP*, по два — три опыта с каждым, при естественном охлаждении раствора. Запаздывание погасаний грани призмы составило 14—15 мин, чему отвечает разность температур  $0,42$ — $0,45^\circ\text{C}$  (рис. 3).



Рис. 3. Неодновременность погасания дворика у грани призмы (слева) и пирамиды (справа) кристалла *ADP*:

*a*—растворение обеих граней; концентрационный поток стекает по кристаллодержателю; *б*—погасание дворика у грани пирамиды; *в*—растворение призмы и рост пирамиды; *г*—погасание дворика у грани призмы; грань пирамиды дала концентрационный поток роста; *д*—рост обеих граней. Для наглядности снимки сделаны после выключения мешалки

В опытах выявились следующие обстоятельства, способные повлиять на их результат.

1. Не учтен эффект самоэкранировки. В слабо ненасыщенном растворе пирамида растворяется значительно интенсивнее призмы, и поток диффузии растворенного вещества от первой соответственно больше. Концентрация раствора в дворике пирамиды выше, чем в дворике призмы. Пирамида, экранированная от раствора своим двориком, достигает равновесия при охлаждении раньше, чем призма, т. е. при более высокой температуре. При нагревании пересыщенного раствора самоэкранировка также приводит к повышению температуры насыщения пирамиды.

2. Как отметил Ю. В. Вульф (1952), грани кристалла при растворении могут покрываться микроскопическими фигурами травления с гранями новых индексов. Наблюдаемый момент фазового равновесия будет относиться к ним, а не к исследуемой грани.

3. Не учтена возможность влияния анизотропии теплопроводности кристалла. В нестационарных условиях температура около грани зависит от времени и теплопроводности грани.

Для исключения влияния перечисленных факторов была поставлена третья серия опытов.

3-я серия опытов. Чувствительность оптической установки увеличена применением более длиннофокусной оптики (два объектива И-37,  $F=300$  мм) и увеличением изображения дворика пятикратной лупой. Более энергично перемешивался раствор (с помощью пропеллерной мешалки). Раствор подводился к насыщению со стороны пересыщения, и дворик погасал раньше начала растворения. Для приближения условий опыта к стационарным применено двойное термостатирование: кювета с раствором помещена в воздушный термостат с интенсивным

перемешиванием воздуха Температура воздуха регулировалась электроконтактным термометром типа ТПК. Тонкая медь — константановая термопара ( $\varnothing = 0,2$  мм) показала колебания температуры воздуха на частоте работы автоматики менее  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Теплоемкость термопары (при весе рабочей части не более  $0,5$  г) по крайней мере на четыре порядка меньше теплоемкости кюветы с раствором ( $0,5$  л), так что колебаниями температуры раствора можно пренебречь. «Уход» температуры, связанный с погрешностью контактного термометра, не превышал  $0,05^{\circ}\text{C}$  за несколько суток, т. е. при кратковременных опытах не сказывался.

Кристаллы *ADP* и *KDP* имели такую же форму, как в опытах 2-й серии. Вблизи от насыщения, когда дворик у одной из граней начинал погасать, а у другой был еще ярок, скорость нагревания уменьшали, чтобы найти и выдержать температуру, при которой одна грань растет, а другая растворяется.

Опыты показали, что при скорости изменения температуры менее  $0,1^{\circ}\text{C}$  за  $12$ — $15$  мин и хорошем перемешивании раствора погасание наступает одновременно для обеих простых форм, т. е. различие растворимости не обнаруживается.

Опыты этой серии проводились в двух интервалах температур: при насыщении около  $45$  и  $60^{\circ}\text{C}$ . Температура измерялась термопарой с гальванометром М-17. Изменению температуры в  $0,1^{\circ}\text{C}$  отвечало перемещение зайчика по шкале гальванометра на  $20$  мм, так что интервалы в  $0,01^{\circ}\text{C}$  можно было фиксировать непосредственно.

По той же методике были проведены опыты с гранями куба, октаэдра и пентагондодекаэдра кристаллов алюмокалиевых квасцов, выращенных при  $30$  и  $50^{\circ}\text{C}$  в присутствии  $\text{HCl}$ . Различия температур насыщения для этих граней также не обнаружено.

## ВЫВОДЫ

Проведено прецизионное измерение сравнительной растворимости различных граней монокристаллов *ADP*, *KDP* и алюмокалиевых квасцов в присутствии примесей, активно влияющих на облик этих кристаллов. Сравнительная растворимость измерялась по температурам насыщения раствора относительно этих граней способом наблюдения «погасаний» дворика кристаллизации.

Кристаллы *ADP* выращены из раствора в присутствии ионов  $\text{Fe}$  ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при температурах  $45$  и  $60^{\circ}\text{C}$ .

Измерялось различие температур насыщения раствора при этих условиях относительно граней пирамиды и призмы.

Кристаллы *KDP* выращены при таких же условиях. Измерялось различие температур насыщения раствора относительно граней пирамиды и призмы.

Кристаллы алюмокалиевых квасцов выращены в присутствии  $\text{HCl}$  при температурах  $30$  и  $50^{\circ}\text{C}$ . Измерялось различие температур насыщения раствора относительно граней куба, октаэдра и пентагондодекаэдра.

Во всех случаях различие температур насыщения граней, принадлежащих к разным простым формам каждого монокристалла, не превышает  $0,01^{\circ}\text{C}$ , если оно вообще имеет место.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бакли Г. Рост кристаллов. И. Л., 1954.  
Валюс Н. А. Растровая оптика. Гостехиздат, 1949.  
Вульф Ю. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. ГИТТЛ, М.-Л., 1952.  
Ковалевский А. Н. Прецизионный метод определения температуры насыщения прозрачных растворов. В сб.: «Рост кристаллов», т. 1. Изд-во АН СССР, 1957.  
Штернберг А. А. Определение температуры насыщения раствора по конвекционным потокам. Уч. зап. ЛГУ, сер. геол.-почв. наук. вып. 13, 1945.

Г. Н. Безруков, С. С. Горохов, А. Г. Давыдченко, Е. Е. Лисицына

### ИЗМЕНЕНИЕ ПИРОПА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ (ДО 15 кбар) ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР (ДО 1500°С)

Пироп — широко распространенный минерал многих пород метаморфических комплексов и кимберлитов. Изучение поведения его при различных термодинамических условиях представляет большой интерес как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Экспериментальными работами первоначально было установлено, что синтез пироба возможен лишь при давлении более 30 кбар (Соес, 1955). Позднее Ф. Р. Бойд и Дж. Л. Ингланд (1963) уточнили область образования этого минерала, отметив, что хороший рост кристаллов наблюдается обычно в условиях давлений, превышающих 23 кбар.

Эксперименты по перекристаллизации пироба, проведенные нами, позволили установить ассоциацию новообразованных минералов при более низких параметрах. Они помогли также наметить особенности роста и последовательность их кристаллизации.

Исследования проводились с кристаллами пироба, отобранными из алмазонасных кимберлитов трубки «Мир». Химический состав этого минерала характеризуется следующим соотношением окислов (%):  $\text{SiO}_2$  42,83;  $\text{TiO}_2$  0,52;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20,73;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,73; FeO 6,84; MnO 0,04; MgO 20,27; CaO 4,64;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2,62;  $\text{H}_2\text{O}^+$  0,23; сумма 100,45. Компоненты граната (%): пироп 73,8, альмандин 14,0, уваровит 7,6, андрадит 2,8, гроссуляр 1,7, спессартин 0,1.

Пиробы красного, красно-бурого и лилового цвета представлены округлыми, овальными или каплевидными зернами размером от 1 до 3—5 м. В некоторых зернах отмечены включения хромшпинелидов и хромдиоксида.

**Методика эксперимента.** Экспериментальные работы проводились нами на установке одноосного сжатия в цилиндрической камере диаметром 10 мм при высоте 12—14 мм. Образцы готовили прессованием порошка пироба с добавлением одной-двух капель воды. Средой, передающей давление, служил литографский камень. Давление в реакционном объеме измеряли по изменению электросопротивления висмута и таллия. Температуру определяли хромель-алюмелевыми или платино-платино-родиевыми термопарами. Температурный градиент в реакционной камере в поперечном сечении соответствовал 100—150°С, в продольном — 200°С.

Эксперименты проводили по одностадийной и двухстадийной схемам кристаллизации. В первом случае вначале устанавливали давление, затем до заданной величины поднимали температуру. После выдержки образца при требуемых параметрах от нескольких минут до 1 часа его

закачивали в течение 3—8 сек до 100—150°C, после чего давление снижали до атмосферного.

Двухстадийная кристаллизация предусматривает доведение образца до расплава, выдержку его при этой температуре в течение некоторого времени (5—10 мин), быстрое снижение температуры до требуемой с выдержкой ее в течение 30—40 мин и последующую закалку образца.

Из полученных образцов готовили прозрачные шлифы, вырезанные либо по длинной оси цилиндрического образца, либо по круговому сечению (в зоне максимального нагрева). Новообразованные минералы исследовали оптическим и рентгенографическим методами.

В результате проведенных работ установлено, что температура плавления пироба при 5 кбар составляет 1100°C. С увеличением давления температура плавления его увеличивается приблизительно на 100°C на 5 кбар. Добавление воды к опытному образцу снижает температуру плавления пироба, однако все продукты перекристаллизации оказываются безводными. В опытах, проведенных как по одностадийной, так и двухстадийной схемам, были получены новообразованные минералы: энстатит, диопсид, форстерит, шпинель. Количественное соотношение этих минералов, их размер, формы выделения не постоянны и зависят от условий эксперимента.

Энстатит кристаллизуется в широком интервале температур и давлений как из расплава, так и ниже температуры плавления. Первая стадия изменения пироба при высоких температурах и давлениях (5 кбар — 900°C; 10 кбар — 1000°C; 15 кбар — 1100°C) — замещение граната энстатитом: обломочные зерна пироба замещаются тонкочешуйчатым агрегатом энстатита, пластинки которого (длиной 0,001—0,01 мм) ориентированы перпендикулярно поверхности зерен граната. Промежутки между новообразованиями энстатита заполнены буроватым непрозрачным веществом. Дальнейшее повышение температуры приводит к полному замещению материала образца тонкочешуйчатым энстатитом со значительной примесью иголок форстерита и мелких кристаллов шпинели. На этом этапе энстатит кристаллизуется в форме удлинённых зерен (до 0,05 мм) со слабо выраженной спайностью и прямым угасанием. На границе с расплавом кристаллы энстатита укрупняются (достигая 0,5 мм), приобретают перистые и таблитчатые очертания и угасание до 20° относительно хорошо выраженной спайности.

Из расплава энстатит кристаллизуется в форме удлинённых, иногда неправильных выделений, характеризующихся наличием полисинтетических двойников. Наиболее благоприятные условия для образования таких кристаллов — давление 5 кбар и температура 1000°C.

Различные формы, возникающие при кристаллизации энстатита, имеют идентичные оптические характеристики ( $N_g' = 1,660$ ,  $N_p' = 1,650$ , (+)  $2V \approx 70—75^\circ$ ). Дебаеграмма, полученная при рентгенометрическом определении крупных перистых кристаллов исследуемого минерала с примесью красно-бурых изотропных зерен, также характеризует его как энстатит.<sup>1</sup> Наблюдаются слабые линии шпинели (см. таблицу).

Диопсид является продуктом перекристаллизации образца в твердой фазе. Образуется он при температуре, несколько превышающей температуру перекристаллизации пироба в энстатит. Диопсид представлен в виде мелкокристаллического агрегата короткопризматических, таблитчатых и неправильных бесцветных зерен размером 0,05—0,1 мм,

<sup>1</sup> Рентгенометрический анализ был проведен в лаборатории структурных исследований Л. Т. Литвин.

с угасанием до  $42^\circ$  относительно слабо выраженной спайности. Оптические константы ( $Ng' = 1,698$ ,  $Np' = 1,670$ ,  $(+) 2V = 58-60^\circ$ ) характеризуют его как чистый диопсид с весьма незначительной (до 3%) примесью геденбергитовой молекулы.

Рентгенограмма клиноэнстатита с примесью шпинели, кристаллизовавшегося при  $1100^\circ\text{C}$  и 15 кбар Fe-излучение,  $2R = 57,3$ .

$l$	$\frac{d}{n}$	$l$	$\frac{d}{n}$
9	7,9	5	1,493
4	4,38	3	1,469
2	4,19	3	1,449
7	3,74	3	1,406
3	3,62	5	1,392
9—10	3,20	4	1,308
10	2,91	3	1,266
2	2,76	2	1,252
4	2,55	3	1,232
6	2,49	3	1,206
1	2,39	3	1,182
1	2,28	1	1,155
2	2,14	1	1,142
3	2,09	1	1,129
2	2,07	2	1,091
2	2,02	3	1,078
4	1,968	1	1,064
3	1,800	2	1,052
3	1,737	5	1,045
3	1,678	1	1,036
1	1,651	4	1,021
1	1,622	3	1,007
4	1,590	3ш	0,987
4	1,523	2ш	0,978

Форстерит кристаллизуется из расплава при различном давлении в температурном интервале  $1000-1400^\circ\text{C}$ . Он образует удлиненные (до 1,5 мм) шестоватые, игольчатые кристаллы с совершенной спайностью по (010) и прямым угасанием. В поперечном сечении наблюдаются квадратные и прямоугольные формы кристаллов. Минерал бесцветный с положительным удлинением. Оптические константы ( $Ng' = 1,690$ ,  $Np' = 1,655$ ,  $(+) 2V \approx 80^\circ$ ) показывают, что он содержит до 10% фаялитовой молекулы. Содержание форстерита в продуктах раскристаллизованного расплава не превышает 20%. Наиболее крупные и правильные по форме кристаллы получены при давлении 15 кбар и температуре  $1400^\circ\text{C}$ .

В тесной ассоциации с форстеритом кристаллизуются мелкие резко идиоморфные октаэдры красновато-бурой шпинели, частично или полностью замещающие кристаллы форстерита. По-видимому, близкую форстериту температуру кристаллизации имеет тонкорешетчатый полисинтетически сдвойникованный энстатит.

Шпинель — единственный минерал, который образуется при всех изученных температурах и давлениях, однако содержание ее в продуктах кристаллизации не превышает 20%. При высоких температурах ( $1300-1400^\circ\text{C}$ ) шпинель кристаллизуется из расплава в тесной ассоциации с тонкосдвойникованным энстатитом и форстеритом. В тех случаях, когда перекристаллизация образца происходит в твердом состоянии, описываемый минерал ассоциирует с шестоватым энстатитом, образуя в нем равномерную вкрапленность.

Кристаллы шпинели имеют октаэдрический габитус и формы скелетного роста, образуют единичные вкрапленники, агрегатные скопле-

ния и сростки сложной формы. Наиболее крупные индивиды достигают 0,2 мм. По окраске выделяются два типа шпинели: слабозеленоватая и красно-бурая. Возможно, шпинель с зеленоватым оттенком образуется преимущественно в высокотемпературной зоне кристаллизации. Показатель преломления шпинели  $N = 1,716$ .

#### ВЫВОДЫ

1. Кривая плавления граната, установленная нами на основании анализа 35 опытов, соединяет точки 1100°C — 5 кбар, 1200°C — 10 кбар и 1300°C — 15 кбар и является экстраполяцией в область пониженных давлений кривой плавления пироба, построенной Ф. Р. Бойдом и Дж. Л. Ингландом.

2. Из расплава пироба при давлениях 5—10—15 кбар образуется комплекс минералов со следующей последовательностью кристаллизации: форстерит, энстатит, шпинель. При перекристаллизации пироба в твердой фазе первым образуется энстатит, а при более высокой температуре — диопсид.

3. Учитывая безводный характер продуктов кристаллизации, следует считать, что вода в процессе эксперимента является своеобразным флюсом, способствующим понижению температуры плавления пироба и процессам перекристаллизации.

4. Пироб в исследованном интервале давлений и температур не образуется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бойд Ф. Р., Ингланд Дж. Л. Пироб. В сб.: «Вопросы теоретич. и эксперим. петрологии». М., 1963.
2. Coes L. Jr. High pressure minerals. J. Amer. Ceram. Soc., 38, 298, 1955.

*Г. Н. Безруков, С. С. Горохов, А. Г. Давыдченко, Е. Е. Лисицына*

### НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗМЕНЕНИЮ СЕРПЕНТИНИТОВ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

В последние годы геологи все чаще приходят к выводу, что верхняя мантия Земли по составу должна быть близка ультраосновным породам. Это предположение основано на ряде петролого-геологических данных, а также на сопоставлении скоростей сейсмических волн на континентальных и океанических профилях со скоростями, измеренными в образцах ультраосновных пород. Результаты зонного плавления пород ультраосновного и основного рядов также подтверждают правильность выдвинутой гипотезы.

Р. Х. Кларк и В. С. Файв (1961) установили, что плавление серпентинита при давлении водяных паров 500—1000 *бар* происходит при 1300°C. Кристаллизация расплава сопровождается образованием форстерита, энстатита и хромита.

Ф. Р. Бойд и Дж. Л. Ингланд (1962, 1963) получили кривую плавления энстатита при давлениях до 50 *кбар*. Аналогичные исследования были проведены В. Девисом и Дж. Л. Ингландом (1962, 1963) для форстерита (давление до 47 *кбар*). Позднее Х. Йодер (1965, 1966) исследовал изменение серпентинита при давлении водяного пара до 10 *кбар* и температурах, не превышающих 700°. Им была установлена кривая перехода серпентинит → форстерит + тальк + стекло.

Ито Кеисуке и Дж. Кеннеди (1966) исследовали плавление и фазовые взаимоотношения гранатового лерцолита из кимберлитовой трубки при высоких температурах и давлениях до 40 *кбар*. При относительно низких давлениях ими была установлена стабильная ассоциация: оливин + ортопироксен + клинопироксен + хромовая шпинель; при высоких давлениях — оливин + ортопироксен + клинопироксен + гранат. При атмосферном давлении начало плавления перидотита отмечается при 1100°C; при 20 *кбар* — 1320°C, а при 40 *кбар* — 1570°C.

Новейшими исследованиями японских ученых (Akimoto, Komada, Kushiro, 1967) была определена область конгруэнтного плавления фаялита  $Fe_2SiO_4$ , а также точка перехода  $Fe_2SiO_4$  из соединения с оливниновой структурой в соединение со структурой шпинели (62 *кбар* и 1520°C). Это позволило авторам работы предположить, что в мантии на глубине 400—1000 км имел место твердофазный переход оливин—шпинель.

Анализ проведенных экспериментов с породами и минеральными ассоциациями ультраосновного ряда свидетельствует о значительном разнообразии конечных минеральных фаз в зависимости от состава исходных пород, участия летучих, техники эксперимента и т. д.

Большинством исследователей отмечалось, что особое влияние на конечный результат опытов и температуру плавления образца оказывало присутствие воды. В настоящей работе изложены результаты исследования изменения аподунитового серпентинита Кемпирсайского массива (Южный Урал) при давлениях от 10 до 30 *кбар* и температурах до 1500°C.

Эксперименты проводились с помощью аппаратуры по методике, подробно описанной в статье, опубликованной в настоящем сборнике. Основная часть опытов была поставлена по одностадийной схеме, предусматривающей доведение температуры и давления опытного образца до заданного значения, выдержку в течение 40 *мин* и последующую закалку.

Для опытов был взят тонкоизмельченный аподунитовый серпентинит, состоящий из оливина и мелкочешуйчатого серпентина — антигорита с отдельными зернами хромита и тонкими прожилками магнетита. Структура породы петельчатая, участками тонковолокнистая, обусловленная интенсивным замещением зерен оливина, слагающих не более 25% породы, тонкочешуйчатым агрегатом антигорита.

Химический состав породы характеризуется следующим соотношением компонентов (в %):  $\text{SiO}_2$  33,74;  $\text{TiO}_2$  — сл.;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,63;  $\text{FeO}_3$  4,94;  $\text{FeO}$  4,02;  $\text{MnO}$  0,11;  $\text{MgO}$  41,98;  $\text{CaO}$  0,20;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,09;  $\text{K}_2\text{O}$  0,03;  $\text{H}_2\text{O}^-$  0,70;  $\text{H}_2\text{O}^+$  13,64;  $\text{CO}_2$  0,20; сумма 100,28.

Первые изменения опытного образца при давлении 10 *кбар* наблюдаются, начиная с температуры 900°C. Тонкозернистая масса пластинчатого серпентина заметно мутнеет, и порода приобретает бурую окраску. С повышением температуры до 1000°C аподунитовый серпентинит, исключая вкрапленники оливина, замещается тонкозернистым высокопреломляющим агрегатом талька. С дальнейшим увеличением температуры порода полностью теряет воду и переходит в мелкозернистый агрегат оливина. В некоторых образцах отмечается наличие регенерационных каемок вокруг реликтовых зерен оливина, мощность которых достигает 0,2 *мм*.

Полная перекристаллизация аподунитового серпентинита в оливин наступает в интервале 1100—1200°C. Переход происходит в твердой фазе. Оливин образует изометричные, либо слегка вытянутые зерна размером до 1 *мм*.

Характерная особенность новообразований оливина, кристаллизующегося при высоких температурах, — наличие в них многочисленных грубо параллельных в одном образце полосок-трещин, выполненных мельчайшими (размером в доли микрон) пузырьками расплава. Эти первые признаки плавления образца в условиях давлений 10 *кбар* наблюдаются при температуре около 1200°C, однако образование стекла по периферии образца ( $N_{\text{стекла}} = 1,630$ ) происходит, начиная с 1300°C.

В процессе перекристаллизации серпентинита в окислительной обстановке эксперимента хромит ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) замещается магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), в тесной ассоциации с выделениями которого наблюдаются многочисленные мелкие желтовато-зеленые кристаллы шпинели, по видимому, магнезиохромита ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ).

В образцах, закаленных вблизи точки плавления, отмечено образование  $\kappa$ -упных (до 1 *мм*) шестоватых светло-серых кристаллов. Оптические константы минерала ( $N_g = 1,696$ ,  $N_p = 1,680$  (+)  $2V = 53^\circ$ ,  $cN_g = 40^\circ$ ), а также химический состав исходного образца позволяют идентифицировать шестоватые кристаллы как клиноэзистатит с содержанием до 30% молекулы клиногиперстена. Относительная доля клиноэзистатита в образце не превышает 15%.

При повышении давления до 30 *кбар* общая картина последовательности перекристаллизации серпентинита остается без изменения, а температура его плавления повышается примерно на 300°C.

Конечным продуктом перекристаллизации серпентинита в твердой фазе во всех опытах является оливин. Рентгенометрическое определение трех образцов этого минерала при давлениях 10, 15 и 25 кбар было проведено в лаборатории структурных исследований ВНИИСИМСа Л. В. Сипавиной. Во всех случаях дебаграммы характеризовали минерал как форстерит (см. таблицу). Показатели преломления его ( $N_{g'}=1,708$ ,  $N_{p'}=1,670$ ) свидетельствуют о том, что данный минерал содержит 18% молекулы фаялита.

Таким образом, можно наметить следующую схему изменения аподунитового серпентинита при воздействии на него высоких давлений и

Рентгенограмма  
форстерита, кристаллизовавшегося при 1200°C и 25 кбар  
Fe-излучение,  $2R = 57,3$ .

$I$	$\frac{d}{n}$	$I$	$\frac{d}{n}$
3	5,0	8	1,387
2	4,3	1	1,365
7	3,83	8	1,343
2	3,72	1	1,323
3	3,52	8	1,309
3	3,30	4	1,287
6ш	2,98	1	1,264
10	2,76	1	1,249
2	2,70	1	1,234
10	2,50	1	1,216
10	2,45	4	1,183
2	2,33	4ш	1,161
8	2,27	2	1,150
8	2,24	2	1,144
3	2,15	5	1,134
1	2,07	5	1,129
2	2,02	5	1,120
4	1,922	4	1,112
3	1,865	1	1,100
1	1,833	7	1,095
2	1,803	1	1,083
2	1,778	3	1,077
10	1,737	5	1,070
5	1,661	4	1,061
1	1,645	1	1,048
6	1,627	10	1,033
5	1,612	1	1,025
1ш	1,584	9	1,018
4	1,565	2	1,011
2	1,530	3	1,0055
1	1,503	4	0,9995
9	1,484	4	0,9930
10	1,470	6	0,985
1	<b>1,444</b>	6	0,9790
2	1,428		

температур. На первых стадиях при относительно низких температурах происходит частичное обезвоживание серпентинита и переход его в неустойчивый агрегат: серпентин + тальк + оливин + магнетит. С повышением температуры порода полностью обезвоживается, тальк и серпентин замещаются тонкодисперсным оливином, зерна которого

впоследствии укрупняются, увеличиваются в размерах и зерна «первичного» оливина. Перекристаллизация вблизи точки плавления происходит с образованием ассоциации: оливин + клиноэнстатит + магнетит.

Применительно к природным процессам эволюционное изменение породы происходит по схеме: расплав (магматическая стадия — стекло) — кристаллизация (дуниты, перидотиты) — метаморфизм (серпентиниты, талькиты).

Образование талька и серпентина относится к постмагматической стадии изменения пород и происходит с привнесом большого количества воды.

Каждой из отмеченных стадий должны отвечать определенные термодинамические условия. Предполагая состав верхней мантии Земли близким к составу ультраосновных пород и учитывая температуру плавления исходного серпентинита, можно рассчитать, что глубина существования жидкой магмы при среднем градиенте.

33 м/град составляет около 100 км. Близкие значения дают расчеты глубины образования ультраосновной магмы по возрастанию давления. Расчетная глубина, на которой, вероятно, происходит селективное плавление ультраосновной магмы, соответствует, по В. В. Белоусову (1965), перидотитовой зоне верхней мантии Земли.

#### ЛИТЕРАТУРА

Белоусов В. В. О коре и верхней мантии материков. «Советская геология», 1965, № 1.

Boyd F. R. and England J. L. Effect of pressure on the melting of enstatite. Carnegie Instn. Year book, 62, 1962—1963.

Clarq R. H. and Fyfe W. S. Ultrabasic liquids. Nature (Engl.), vol. 191, N 4784, 1961.

Davis B. T. C. and England J. L. Melting of forsterite  $Mg_2SiO_4$  at pressures up to 47kb. Carnegie Instn. Year book, 62, 1962—1963.

Keisuke I., Kennedy G. C. Melting and phase relations in a natural peridotite to 40kb. Trans. Amer. Geophys. Union, 47, N 1, 195, 1966.

Syun-iti Akimoto, Eiju Komada, Ikuo Kushiro. Effect of pressure on the melting of olivine and spinel polymorph of  $Fe_2SiO_4$ . Journal of Geophysical Research, vol. 72, N 2, 1967.

Yoder H. S. Spilites and serpentinites. Carnegie Instn. Year book, 65. 1965—1966.

впоследствии укрупняются, увеличиваются в размерах и зерна «первичного» оливина. Перекристаллизация вблизи точки плавления происходит с образованием ассоциации: оливин + клиноэнстатит + магнетит.

Применительно к природным процессам эволюционное изменение породы происходит по схеме: расплав (магматическая стадия — стекло) — кристаллизация (дуниты, перидотиты) — метаморфизм (серпентиниты, талькиты).

Образование талька и серпентина относится к постмагматической стадии изменения пород и происходит с привнесом большого количества воды.

Каждой из отмеченных стадий должны отвечать определенные термодинамические условия. Предполагая состав верхней мантии Земли близким к составу ультраосновных пород и учитывая температуру плавления исходного серпентинита, можно рассчитать, что глубина существования жидкой магмы при среднем градиенте.

33 м/град составляет около 100 км. Близкие значения дают расчеты глубины образования ультраосновной магмы по возрастанию давления. Расчетная глубина, на которой, вероятно, происходит селективное плавление ультраосновной магмы, соответствует, по В. В. Белоусову (1965), перидотитовой зоне верхней мантии Земли.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Белоусов В. В. О коре и верхней мантии материков. «Советская геология», 1965, № 1.
- Boyd F. R. and England J. L. Effect of pressure on the melting of enstatite. Carnegie Instn. Year book, 62, 1962—1963.
- Clairg R. H. and Fyfe W. S. Ultrabasic liquids. Nature (Engl.), vol. 191, N 4784, 1961.
- Davis B. T. C. and England J. L. Melting of forsterite  $Mg_2SiO_4$  at pressures up to 47kb. Carnegie Instn. Year book, 62, 1962—1963.
- Keisuke I., Kennedy G. C. Melting and phase relations in a natural peridotite to 40kb. Trans. Amer. Geophys. Union, 47, N 1, 195, 1966.
- Syun-iti Akimoto, Eiju Komada, Ikuo Kushiro. Effect of pressure on the melting of olivine and spinel polymorph of  $Fe_2SiO_4$ . Journal of Geophysical Research, vol. 72, N 2, 1967.
- Yoder H. S. Spilites and serpentinites. Carnegie Instn. Year book, 65, 1965—1966.

*Л. А. Самойлович, Л. А. Гордиенко*

## НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КВАРЦЕ

В оптико-механической промышленности для оценки однородности оптических стекол применяется ряд известных оптических методов — интерференционный, коллиматорный, поляризационный, теневые.

Некоторые из них, в частности, интерференционный и теневые методы, были использованы для оценки оптической однородности кристаллического кварца (Доладугина, 1961). Не касаясь преимуществ и недостатков оптических методов оценки однородности, отметим только то обстоятельство, что все оптические методы, выявляя неоднородности показателя преломления, не могут дать достаточной информации об их природе. Авторы предлагают наряду с известными методами оценки оптической однородности применять те методы, которые позволяют выявлять примеси, изменяющие показатель преломления кварца непосредственно в местах их локализации в кристалле. Возможность использования этих методов основывается на следующих экспериментально установленных фактах.

1. Известно, что кристаллы кварца, содержащие неструктурную коллоидно-дисперсную примесь (Brown, Kell, Thomas, Wooster N. A., Wooster W. A., 1952), а также примесь алюминия, имеют пониженный показатель преломления.

По данным И. Н. Гусевой (1961), неструктурная примесь понижает показатель преломления на величину порядка 0,0001, а примесь алюминия — на 0,0005—0,0006.

2. Распределение структурных и неструктурных примесей имеет ярко выраженный зонарный и секториальный характер. Помимо этого неструктурная примесь декорирует линейные несовершенства (Цинобер, Хаджи, Гордиенко, Самойлович, 1965).

3. Кристаллы синтетического кварца, содержащие неструктурную примесь, при отжиге выше температуры  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  перехода необратимо мутнеют (Хаджи, Сазонов, 1959).

4. Примесь алюминия может входить в структуру кварца как примесь замещения по схеме  $[\text{Si}^{4+}] \rightarrow [\text{Al}^{3+} / \text{Na}^+, \text{Li}^+]$  (O'Brien, 1955) и как примесь внедрения в междоузлия (Cohen, 1956). Если алюминий входит в решетку кварца как примесь замещения, то на месте иона  $\text{Si}^{4+}$ , замещенного ионом  $\text{Al}^{3+}$  с соответствующей компенсацией заряда ионов щелочного металла (O'Brien, 1955), создается потенциальный центр дымчатой окраски. Поэтому о наличии и распределении алюминия в кварце можно судить по картине радиационного облучения образцов кварца. Степень почернения при одинаковых дозах облучения зависит от концентрации примеси алюминия в кристаллах.

В дополнение к вышеизложенным фактам, дающим сведения о природе оптических неоднородностей и способах их выявления, отметим, что нестабильность условий кристаллообразования создает предпосылки для формирования оптических неоднородностей, связанных с примесями. В случае гомогенного распределения примесей при общем изменении показателя преломления градиент показателя преломления в пределах одной пирамиды роста должен отсутствовать. Вероятность неравномерного распределения примеси алюминия в кристаллах кварца велика в том случае, когда кристалл выращивается из системы с большим содержанием этой примеси, и наоборот — при низких концентрациях алюминия в системе возрастает вероятность более равномерного распределения примеси (Brown, Thomas, 1960).

Спектральный анализ образцов кварца показал, что содержание алюминия в пирамиде роста пинакоида  $\langle 0001 \rangle$  изменяется в пределах  $10^{-2}$  —  $10^{-5}$  вес. %, а в пирамиде положительной тригональной призмы — в пределах  $10^{-1}$  —  $10^{-4}$  вес. %. При концентрации примеси алюминия порядка  $10^{-2}$  —  $10^{-3}$  вес. % кристаллы имеют ярко выраженные неоднородности типа зонарности, первичной и вторичной секториальности и т. п. Такие неоднородности могут быть выявлены методами, используемыми оптико-механической промышленностью, однако их тонкая морфология не прослеживается. При концентрациях примеси алюминия в кристалле порядка  $10^{-3}$  вес. % и ниже оптические методы не выявляют неоднородностей показателя преломления, связанных с этой примесью.

Радиационное облучение показало, что при содержании алюминия в кристалле порядка  $10^{-5}$  вес. % распределение примеси, как правило, гомогенное.

Метод высокотемпературного отжига и анализ на содержание натрия методом пламенной фотометрии (натрий является одним из основных компонентов неструктурной примеси) дают основания считать, что наличие неструктурной примеси в кристалле и неравномерность ее распределения могут быть обнаружены при отжиге, если содержание натрия в кристалле больше  $2 \cdot 10^{-3}$  вес. % (Цинобер, Хаджи, Гордиенко, Самойлович, 1965).

Теневыми и интерференционными методами неоднородности показателя преломления обнаруживаются, когда содержание натрия в кристалле больше  $1 \cdot 10^{-2}$  вес. %.

Рассмотрим метод, ранее не применявшийся для выявления дефектов в синтетическом кварце. Сущность его состоит в следующем: полированная пластина кварца подвергается высокотемпературному отжигу (до  $700^\circ\text{C}$ ), а затем облучается (источником облучения может служить  $\text{Co}^{60}$ ). Влияние такого воздействия, а также вышеуказанных приемов на выявление имеющихся неоднородностей может быть наглядно продемонстрировано фотографиями картин внутренней морфологии пирамиды роста положительной тригональной призмы  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . В теневой проекции (образец снят на приборе ДП-110; расстояние между экраном и образцом — 2,5 м, между точечным источником и образцом — 7,5 м, диаметр щели — 0,5 мм (видны еле заметные неоднородности типа зонарности (рис. 1,а).

Интерференционные измерения свидетельствуют об отсутствии в пирамиде роста  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  градиента показателя преломления (см. рис. 1,б, в)<sup>1</sup>.

После  $\gamma$ -облучения кварца дозой  $\sim 10^6$  ч (см. рис. 1,г) было установлено, что неоднородности типа зонарности связаны с присутствием структурной примеси алюминия (проявилась полосчатая дымчатая окраска).

<sup>1</sup> Образец был исследован в ГОИ В. С. Долладугиной.

При высокотемпературном отжиге этого же препарата обнаружилась слабая замутненность в виде зон и очень тонких линейных трасс, идущих от затравки (см. рис. 1, *д*). При  $\gamma$ -облучении эти едва заметные в картине отжига и совершенно невидимые в теневой проекции трассы

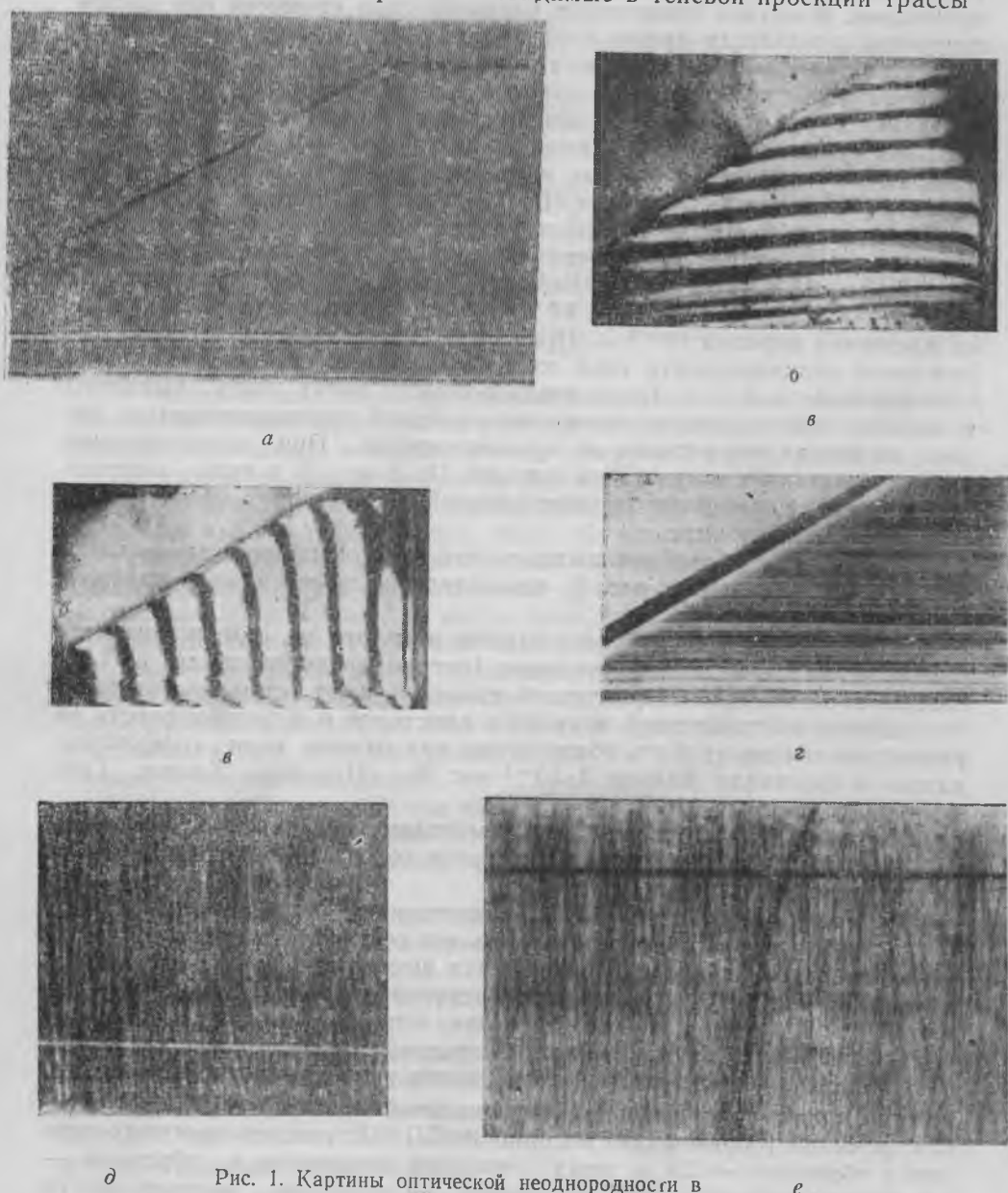


Рис. 1. Картины оптической неоднородности в пирамиде роста (1120) синтетического образца кварца, выявленные различными методами: *а* — теневым; *б*, *в* — интерференционным; *г* —  $\gamma$ -облучением; *д* — высокотемпературным отжигом; *е* — высокотемпературным отжигом и последующим  $\gamma$ -облучением

четко проявились (см. рис. 1, *е*). Причина этого явления, на наш взгляд, следующая: по данным Л. И. Цинобера, В. Е. Хаджи и др. (1965), трассы, выявленные отжигом, морфологически соответствуют конфигурации предполагаемых нарушений решетки, обнаруженных А. Р. Лэнгом (1959). По утверждению авторов (Цинобер, Хаджи, Гордиен-

ко, Самойлович, 1965), линейные трассы являются полыми дислокациями, заполненными неструктурной примесью. Помимо неструктурной примеси в каналы этих линейных несовершенств может входить также примесь алюминия. Известно, что  $Al^{3+}$  может изоморфно замещать  $Si^{4+}$  и при этом в качестве компенсирующих ионов иметь не только ионы щелочных металлов  $Li^+$  и  $Na^+$ , но и  $H^+$ .

«Дефектный» тетраэдр с компенсирующим ионом водорода хотя и является потенциальным центром дымчатой окраски, но при комнатной температуре, по данным ЭПР (Moskey, 1963; O'Brien, 1955) дымчатой окраски не дает. Это также подтверждается данными по ИКС-спектрам окрашивающихся и неокрашивающихся кварцев (Brunner, Wondratschek, Laves, 1959).

Можно предположить, что при высокотемпературном отжиге происходит замещение водородных ионов ионами щелочных металлов ( $Na + Li^+$ ), которые в избытке присутствуют в каналах трасс. Такие  $[Al^{3+}/Na^+, Li^+]$  дефекты образуют центры дымчатой окраски. Не исключено также, что при тепловом воздействии алюминий, присутствующий в кварце как неизоморфная примесь, переходит в изоморфную, а следовательно, создает потенциальные центры дымчатой окраски.

Применение предлагаемых методов оценки оптического качества кварца может быть распространено не только на синтетические образцы, но и природные. Изменение физико-химических условий в период роста монокристаллов создает предпосылки для формирования неоднородностей (например, за счет изменения концентрации примеси алюминия).

В большом визуально однородном монокристалле кварца, по кондиции отнесенном к оптическому, после  $\gamma$ -радиации проявляются зоны роста, резко отличающиеся содержанием алюминия, а следовательно, и показателем преломления (рис. 2).



Рис. 2. Распределение примеси алюминия в природном образце кварца. Срез ориентирован параллельно плоскости (1120)

Таким образом, для оценки оптической однородности кристаллического кварца наряду с методами, разработанными оптико-механической промышленностью, целесообразно применять (особенно при изготовлении оптических деталей для многолучевой интерферометрии) метод высокотемпературного отжига, метод радиационного облучения, а также их совокупность. Эти методы выявляют в ряде случаев более тонкую картину неоднородностей и дают информацию о природе неоднородностей по показателю преломления.

## ЛИТЕРАТУРА

Гусева И. Н. Показатели преломления и прозрачность кристаллов синтетического кварца в ультрафиолетовом свете. Рост кристаллов, т. 3, 1961.

Доладугина В. С. Приборы и методы исследования однородности кварца. Рост кристаллов, т. 3, 1961.

Хаджи В. Е., Сазонов К. П. Авторское свидетельство № 167837, 1959.

Цинобер Л. И., Хаджи В. Е., Гордиенко Л. А., Самойлович М. И. Природа дефектов в синтетическом  $\alpha$ -кварце. Рост кристаллов, т. 6, 1965.

Brown C. S., Kell R. C., Thomas K. A., Wooster N. A., Wooster W. A. The growth and properties of large crystals of synthetic quartz. Mineral. Mag., 29, N 217, 1952, 858—874.

Brown C. S., Thomas L. A. The effect of impurities on the growth of synthetic quartz. J. Phys. Chem. Sol., 1960, v. 13, 337—343.

Brunner C., Wondratschek H., Laves F. Über die Ultrarotabsorption des Quarzes im 3  $\mu$ -Gebiet-Naturwissenschaften, 1959, N 24, 664.

Cohen A. J. Anisotropic color centers in  $\alpha$ -quartz. I. Smoky quartz. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, N 5, 908—914.

Lang A. R. Studies of individual dislocations in crystals by x-ray diffraction micro-radiography. J. Appl. Phys., v 30, N 11, 1959, 1748—1755.

Mockey J. H. EPR study of impurity-related color centers in germanium doped quartz. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, N 1, 74—83.

O'Brien M. C. The structure of the colour centres in smoky quartz. Proc. Roy. Soc., 1955, v. A231, N 1186, 404—414.

М. И. Самойлович, М. Л. Мейльман, А. И. Новожилов

### ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС $Fe^{3+}$ в топазе

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на частоте 9,3 Гц при температурах 77 и 295°К исследовались различные образцы топазов Волинского месторождения. В большинстве образцов голубой или коричневой окраски, а также в некоторых бесцветных топазах с других месторождений наблюдался спектр ЭПР, который, как показало исследование, можно связать с примесью ионов  $Fe^{3+}$ , изоморфно заместивших ионы  $Al^{3+}$ . Такое предположение не противоречит данным спектрохимического анализа.

Топаз относится к «островным» силикатам с добавочными анионами  $OH^-$ ,  $F^-$ . Химическая формула его  $Al_2 [SiO_4] [F, OH]$ , сингония ромбическая, ромбодипирамидальный вид симметрии [1]. На рис. 1 показана структура топаза в проекции на направление (100). Элементарная ячейка топаза имеет следующие размеры:  $b_0 = 8,76 \text{ \AA}$  и  $c_0 = 8,38 \text{ \AA}$  и содержит четыре иона  $Al^{3+}$ , находящихся в шестерной координации. Ближайшее окружение ионов  $Al^{3+}$  состоит из четырех ионов кислорода и двух ионов фтора. Симметрия ближайшего окружения— $C_2$ .

Спектр ЭПР топаза состоит из четырех групп линий. Это свидетельствует о том, что в решетке кристалла имеется четыре эквивалент-

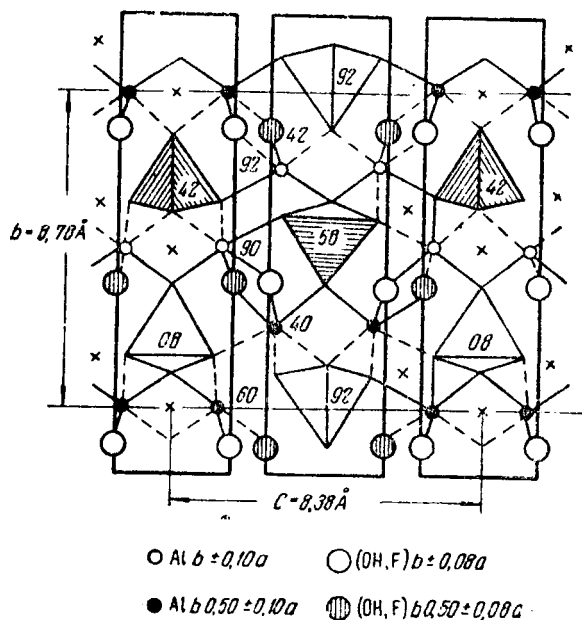


Рис. 1. Проекция структуры топаза на плоскость «ab»

ных положения ионов  $Fe^{3+}$ , изоморфно заместивших ионы  $Al^{3+}$ . Ближайшие окружения четырех эквивалентных ионов  $Fe^{3+}$  идентичны, но по-разному ориентированы. От каждого типа иона  $Fe^{3+}$  на частоте  $9,3 \text{ Гц}$  в интервале изменения магнитного поля  $0-4500 \text{ э}$  наблюдается по одной группе линий, представляющей триплет с отношением интенсивностей линий  $1:2:1$ . Ширина линий триплета (по точкам перегиба) равна  $\sim 16 \text{ э}$ , расстояние между линиями колеблется от  $26$  до  $28 \text{ э}$  в зависимости от ориентации образца относительно магнитного поля (рис. 2). Эффективные главные значения  $g$ -тензора для каждой из четырех групп линий составляют:  $g_1 = 3,77 \pm 0,01$ ;  $g_2 = 4,76 \pm 0,01$ ;  $g_3 = 4,08 \pm 0,01$ . Спектр имеет ромбическую симметрию, и интенсивность линий зависит от ориентации образца относительно направления магнитного поля. Направления, при которых тот или иной триплет максимален по интенсивности, не совпадают с кристаллографическими осями. Одновременно можно наблюдать лишь две интенсивные группы линий. Такое поведение спектра ЭПР легко объяснить тем, что ориентация ближайшего окружения ионов  $Fe^{3+}$  попарно сильно различаются (см. рис. 1).

Появление сверхтонкой структуры из трех линий с отношением интенсивностей  $1:2:1$  можно объяснить наличием в ближайшем окружении ионов  $Fe^{3+}$  и двух ионов  $F^-$  (содержание изотопа  $F^{19}$  равно  $100\%$  и его ядерный спин  $I=1/2$ ). Угловая зависимость константы сверхтонкой структуры небольшая. Отметим, что большая величина сверхтонкого расщепления объясняется небольшим расстоянием между ионом  $Fe^{3+}$  и ближайшими ионами  $F^-$  ( $1,42 \text{ \AA}$ ).

Наблюдаемый в топазе спектр ЭПР можно описать спиновым гамильтонианом ромбической симметрии, в котором оставлены члены не выше второго порядка по спиновым переменным (Wickman, Klein, Shirley, 1965).

$$H_s = g_0 \beta S_x H_x + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) = H_0 + g_0 \beta S_z^2 H_z, \quad (1)$$

где  $D$  и  $E$  — обычные константы спинового гамильтониана,  $S_x, S_y, S_z$  — компоненты спина вдоль трех взаимно перпендикулярных осей внутрикристаллического поля;  $S_z^2$  — компонент спина на направление внешнего магнитного поля « $H$ »;  $g_0$  есть  $g$ -тензор для случая, когда  $D$  и  $E$  равны нулю. Для  $Fe^{3+}$ , угловой орбитальный момент которого равен нулю, можно считать, что  $g_0=2$ . Полный спин  $I=5/2$ .

Введя обозначение  $\lambda = -\frac{E}{D}$ , можно записать:

$$H_0 = S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) + \lambda(S_x^2 - S_y^2). \quad (2)$$

Собственные значения энергии и собственные волновые функции

$$\psi_{\pm i} = a_i \left| S_z = \pm \frac{5}{2} + b_i \right| + \left| S_z = \pm \frac{1}{2} + c_i \right| \left| S_z = \pm \frac{3}{2} \right| \quad (3)$$

для такого типа спинового гамильтониана найдены (Wickman, Klein, Shirley, 1965). На рис. 3 показана зависимость энергий уровней  $S_z = \pm 5/2$ ,  $S_z = \pm 1/2$ ,  $S_z = \pm 3/2$  от  $\lambda$  в единицах  $D$ . Для выбранных спинового гамильтониана и волновой функции главные значения  $g$ -тензора можно записать так (случай сильного внутрикристаллического поля:

$$\begin{aligned} g_x &= g_i (3 b_i^2 + 2 \sqrt{5} a_i c_i + 4 \sqrt{2} b_i c_i), \\ g_y &= g_y (-1)^{i+1} (3 b_i^2 + 2 \sqrt{5} a_i c_i - 4 \sqrt{2} b_i c_i), \\ g_z &= (-1)^{i+1} 2 g_j \left( \frac{5}{2} a_i^2 + \frac{1}{2} b_i^2 - \frac{3}{2} c_i^2 \right), \end{aligned}$$

где  $g_i = g_o = 2,00$ , обозначения  $i = 1, 2, 3$  соответствуют трем дублетам. На рис. 4 показана зависимость  $g_x, g_y, g_z$  для уровней  $S = \pm 1/2; \pm 3/2; \pm 5/2$  от  $\lambda$ . В дальнейшем мы будем рассматривать только переход для дублета  $\pm 1/2$ .

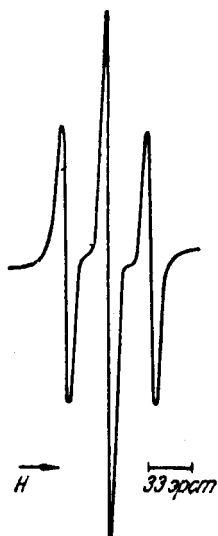


Рис. 2. Спектр ЭПР  $Fe^{3+}$  в топазе (одна группа линий)

В спектре ЭПР топаза наблюдается только одна линия, которую можно приписать  $Fe^{3+}$  в сильном внутрискристаллическом поле, так что  $D, E \gg g\beta H$ , и для описания спектра ЭПР можно использовать спино-

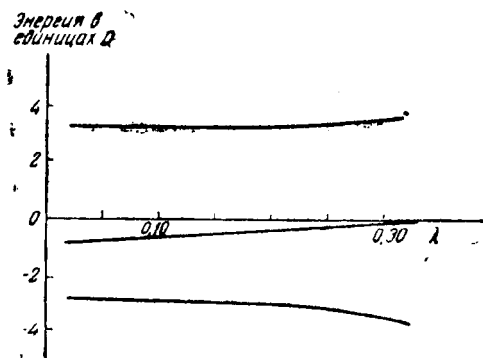


Рис. 3. Зависимость расщеплений дублетов  $S_z = \pm 5/2 = S_z = \pm 3/2, S_z = \mp 1/2$  от  $\lambda = \frac{E}{D}$

вой гамильтониан (1) и волновые функции типа (3). Поскольку интенсивность этой линии невелика, то переходы для других дублетов  $S_z = \pm 5/2$  и  $S_z = \pm 3/2$ , интенсивность которых будет значительно меньше чем для дублета  $S_z = \pm 1/2$ , не наблюдаются.

Как видно из рис. 2, найденным главным значением  $g$ -тензора соответствует случай  $\lambda = 0,25$ , если считать  $g_1 = g_y, g_2 = g_x, g_3 = g_z$ . Так как интенсивность линий зависит от ориентации кристалла относительно направления магнитного поля и четыре группы линий в спектре ЭПР «перепутываются», то измерить точно ориентацию осей  $g$ -тензора относительно кристаллографических осей не удалось.

Описанный спектр ЭПР — редкий случай ромбического внутри-кристаллического поля с таким большим отношением  $E/D$ . (Wickman, Klein, Shirley, 1965).

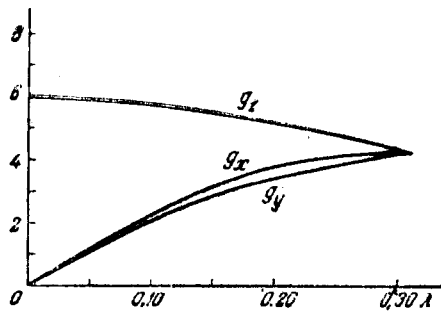


Рис. 4. Зависимость значений  $g_x, g_y, g_z$  от  $\lambda = \frac{E}{D}$ .  $S_z = \pm \frac{1}{2}$

#### ЛИТЕРАТУРА

- Эйтель В. Физическая химия силикатов. М., 1962.  
 Wickman H. H., Klein M. P. and Shirley D. A. J. Chem. Phys., 42, 2113 (1965).

А. А. Бобр-Сергеев, И. В. Тимохина

### ГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КООРДИНАЦИИ ИЗОМОРФНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИОННЫХ СТРУКТУРАХ С ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКОЙ НА ПРИМЕРЕ СЛЮД

При описании структур слюд удобно исходить из представления о них как о плотнейших анионах кубических упаковок, построенных из крупных анионов  $O^{-2}$ ,  $OH^{-}$ ,  $F^{-}$ , пустоты между которыми заполнены катионами (Белов, 1949). По данным ряда исследователей (Hatch, Comeforo, Rase, 1952; Radoslovich, Iones, 1961), модели структур слюд, построенные из соприкасающихся пластмассовых шаров, пропорциональных размеру ионов, являются наглядными для иллюстрации многих закономерностей строения сложных силикатов: законов двойничества и срастания, вывода кристаллографических констант политипных модификаций и других целей. Основа кристаллохимической структуры слюд — трехслойный пакет, состоящий из двух слоев алюмокремнекислородных тетраэдров и расположенного между ними алюмокремнекислородного (в случае мусковитов) или магниеокислородного (в случае флогопитов) слоя октаэдров. Связь между элементарными трехслойными пакетами осуществляется за счет ионов калия, имеющих координацию 12 во флогопитах и 6 (+6) — в мусковитах (Радослович, 1965).

Сложный состав и наличие у катионов одновременно трех структурных позиций с координационными числами (к.ч.) IV, VI и XII обуславливают разнообразие вариантов изоморфных замещений и значительную изоморфную емкость слюд. В табл. 1 приведены возможные изоморфные элементы для каждого к. ч. как в природных, так и в синтетических слюдах.

Таблица 1

Возможные изоморфные элементы в слюдах

Катионы			Дополнительные анионы
промежуточный слой (к. ч. XII)	тетраэдрический слой (к. ч. IV)	октаэдрический слой (к. ч. VI)	
$K^{+}$ , $Na^{+}$ , $Rb^{+}$ , $Cs^{+}$ , $Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Tl^{2+}$ , $(OH)_3^{1+}$ , $(NH_4)^{+}$	$Si^{4+}$ , $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $B^{3+}$ , $Be^{2+}$ , $Ti^{3+}$ , $T^{4+}$ , $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Ge^{4+}$ , $Ga^{3+}$ ,	$Mg^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $e^3+Al^{3+}$ , $Li^{+}$ , $Na^{+}$ , $Ti^{3+}$ , $Ti^{4+}$ , $Mn^{2+}$ , $Mn^{3+}$ , $V^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Nb$	$F^{-}$ , $(OH)^{-}$ , $O^{2-}$ , $Cl^{-}$ .

Многие элементы менделеевской таблицы ( $\sim 30-35$ ) могут входить в структуру природных и синтетических слюд в количестве от 1% и более.

Возможность изоморфных замещений элементов в ионных кристаллах определяется следующими основными факторами: одинаковыми координационными числами, близостью ионных радиусов, характером химической связи и строения электронных оболочек атомов, валентностью, а также физико-химическими условиями процесса кристаллизации.

По данным В. М. Гольдшмидта, Н. В. Белова, а также других исследователей, ведущими факторами для существенно ионных соединений являются стерические.

Особенно велико значение последних для микроизоморфизма, поскольку «условия принятия мельчайших количеств некоторого элемента в кристаллическую решетку на позиции, обильно занятые элементом-хозяином, всегда диктуются лишь достаточным удобством позиций, главным образом размерами помещений (отношение радиусов) и возможностью иметь соответствующее «координационное число» (Белов, 1960).

Однако стерические факторы доминируют только при изоморфизме в ионных структурах и отходят на задний план с увеличением доли ковалентности химической связи (Лебедев, 1957, Победимская, Белов, 1966; Поваренных, 1959).

Слюды относятся к типу гетеродесмических соединений: в промежуточном слое связи катион-анион, как и в VI координации, имеют существенно ионный характер, но в IV координации доля ковалентности (для Si, Al, V, Be, Zr и др.) возрастает примерно до 40—50% и более (Григорьев, 1965; Поваренных, 1959). Поэтому можно предположить, что изоморфные замещения в XII и VI координациях будут подчиняться закономерностям, общим для ионных соединений. Однако для объяснения изоморфизма слюд в IV координации геометрический подход, возможно, будет недостаточен.

В связи с этим рассмотрим стерические факторы, контролирующие изоморфизм в существенно ионных кристаллах, и опишем графический метод ориентировочного определения координационного числа катионов в структурах с плотнейшими анионными упаковками.

В слюдах, как и в других минералах со сложным составом и строением, часто очень трудно даже ориентировочно определить координационное положение элементов. При решении этой задачи мы исходили из того, что существуют вполне определенные геометрические пределы устойчивости (верхний и нижний) для того или иного координационного числа. Например, октаэдрическая координация наиболее устойчива в пределах отношений радиуса катиона к радиусу аниона от 0,41 до 0,73. Отчетливое представление о месте катиона в структурах с кислородным остовом (и в частности в слюдах) в зависимости от радиуса катиона дает построенный нами график (см. рисунок). В основу построения был положен первый закон кристаллохимии ионных соединений (закон плотнейшей упаковки Магнуса—Гольдшмидта), связывающий координационное число с отношением радиусов катиона и аниона. Так как радиусы анионов OH, O, F, являющиеся основным строительным остовом слюд, очень близки (1,40; 1,36; 1,33 соответственно), то условно их можно считать равными 1,36, т. е. радиусу преобладающего аниона—кислорода. В пустоты этого анионного остова, имеющего плотнейшую кубическую упаковку, будут входить катионы, занимая места в соответствии со своими размерами.

По оси ординат отложены радиусы ионов с учетом поправки на координационное число (Бокний, 1960), по оси абсцисс—отношения радиу-



са катиона к радиусу аниона (в нашем случае к радиусу кислорода). Число 0,150; 0,225; 0,414, 0,732 и 1,00—нижние пределы устойчивости соответствующих к. ч.: III, IV, VI, VIII, XII.

Необходимо отметить, что нижний и верхний пределы устойчивости к. ч. существенно различаются по своему физическому смыслу. Например, как уже отмечалось, структуры с к. ч. VI имеют максимальную устойчивость в пределах от 0,41 до 0,73. Нижний предел (0,41) соответствует минимальному радиусу катиона (0,56), при котором анионы еще не соприкасаются. Если перейден нижний предел, то структура становится неустойчивой вследствие того, что анионы соприкасаются и отталкиваются друг от друга. Если же перейден верхний предел (0,73), то такого касания не будет вплоть до отношения 2,41, однако внутри этого интервала будут находиться пределы устойчивости для больших координационных чисел VIII и XII. Таким образом, верхний предел данного к. ч. (он соответствует нижнему пределу следующего более высокого к. ч.) является возможной границей устойчивости, но не обязательной, и может быть несколько перекрыт. Согласно принципу Магнуса-Гольдшмидта (и графику), в устойчивых структурах катионы должны плотно сидеть в межанионных пустотах, немного распирая анионы.

Если сравнить, например, перечни изоморфных элементов для VI координации в табл. I и на графике, то можно заметить, что они почти полностью совпадают, то же самое наблюдается и у XII координации и в меньшей мере — у к. ч. IV.

Анализируя график, легко выделить элементы, у которых в слюдах возможна переменная координация, такие элементы находятся около границы смен к. ч., например Al, Na, Ca.

Элементы с радиусами от 1,0 до 1,36 (Na, Ca, Sr, TR) имеют тенденцию в кислородосодержащих соединениях к образованию восьмерной координации (в полевых шпатах, амфиболах, гранатах, сфене и др.). Но поскольку в слюдах восьмерная координация не реализуется, то эти элементы вынуждены идти либо в VI, либо в XII координации, однако в этих положениях, они, вероятно, не лучшим образом заполняют межанионные пустоты: для VI координации они великоваты, а для XII—малы. Поэтому легко предвидеть, что Na, Ca, Sr, а также TR при вхождении в слюды будут значительно исказить свои координационные полиэдры. Возможно, этим объясняются очень плохие ростовые свойства слюд, содержащих в значительных количествах данные элементы. Известно также, что TR практически не входят в слюды.

Наши частично опубликованные экспериментальные данные (Бобр-Сергеев, Мадарас, 1965) и данные Т. Мауснита, К. Сидзуки (1962), показывают, что коэффициенты распределения расплав—слюда для Na, Ca, Sr значительно меньше единицы и намного меньше, чем те же коэффициенты для K, Rb, Cs и Ba (XII координация) или для Mg и Li (VI координация). Иными словами, если K и Mg введены в шихту в стехиометрических количествах, а Na, Ca или Sr даны сверх стехиометрии, то эти элементы почти не войдут в слюду, поскольку они не конкурентоспособны.

Иначе обстоит дело с такими элементами, как Ba, K, Rb, Cs. Если коэффициент распределения расплав—слюда для K принять за единицу, то коэффициенты распределения для Ba, Rb и Cs будут равны единице или несколько больше единицы, т. е. элементы, имеющие радиус, равный радиусу калия или превышающие его, охотно принимаются промежуточным слоем слюды с к. ч. XII. В иных структурах, где калий находится в координации VIII, VI или IV, закономерности замещения калия на другие изоморфные элементы будут, несомненно, отличны от тех, что найдены для слюд.

Для природных слюд в шестерной координации наиболее характерны Al, Mg,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ . Кроме того, синтезированы слюды с  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , Nb. На приведенном графике видно, что все эти элементы, за исключением Na и Al, находятся в середине интервала, отведенного для координационного числа VI.

Рассматривая возможности изоморфных замещений в VI координации, мы также исходили из предположения, что чем дальше отстоят размеры радиусов элементов от нижнего предела для IV координации, тем легче, они должны входить в эту координацию. Однако по мере приближения к следующему нижнему пределу координационного числа (в нашем случае это будут координационные числа VIII, XII) коэффициенты вхождения в слюды элементов, находящихся в этой области координат, вероятно, должны уменьшаться, как показано на примере с Na, Ca, Sr, TR.

Опыты по синтезу из расплава фтористых слюд с большим количеством Al в VI координации оказались неудачными, так как Al почти не входит в VI координацию — из расплава вместо слюды кристаллизуются другие минералы. Опыты показали, что фтористые слюды типа мусковит устойчивы только до  $t=900-1000^{\circ}C$ , а при более высокой температуре они разлагаются, не достигая точки плавления. Поэтому их синтез возможен только при температурах ниже  $1000^{\circ}C$  в газовой фазе, при реакции в твердой фазе или гидротермальным путем.

По данным Е. В. Радословича (1965), октаэдры магния в структуре флогопита имеют почти правильную форму, и октаэдрическая сетка хорошо сопрягается (без искажений) с тетраэдрической. В отличие от флогопита в мусковите 2/3 октаэдров, занятых Al, сплюснуты по оси  $c$  и уменьшены по оси  $b$  (т. е. размеры октаэдров сокращены в соответствии с размерами Al). Вследствие этого тетраэдрическая сетка в мусковите претерпевает значительные искажения, вызванные необходимыми соответствиями размеров октаэдрических и тетраэдрических сеток, и приобретает форму дитригона.

Таким образом, Mg лучше, чем Al, удовлетворяет требованиям подобия размеров тетраэдрических и октаэдрических сеток и наибольшей симметричности и прочности структуры слюды. Вероятно, с этими стерическими факторами связана и гораздо большая термическая стойкость магниевых и никелевых флогопитов (радиусы у Mg и Ni равны), чем мусковитов (Dervries, Bustam Roy, 1958).

Изоморфизм (Mg, Fe) — Li в природных слюдах хорошо описан в минералогической литературе (Винчелл, 1953; Гинзбург, Берхин, 1957; Григорьев, 1935). Совпадение радиусов Mg и Li почти полное (0,74 и 0,68 соответственно) и несмотря на разницу валентностей и некоторое различие в электроотрицательности элементов изоморфизм этих элементов совершенный и сдерживается лишь необходимостью гетеровалентной компенсации электростатических зарядов в формульной единице. Как известно (Винчелл, 1953; Григорьев, 1935), в природных и синтетических слюдах Mg может быть легко и полностью замещен на  $Fe^{2+}$ , а также на Ni (Dervries, Bustam Roy, 1958). Радиусы Mg и Ni совпадают, близки и другие свойства; радиус  $Fe^{2+}$  несколько больше, чем у  $Mg^{2+}$ . Другие, изоморфные с Mg элементы —  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}$  — могут также в значительных пределах замещать Mg (см. рисунок). Однако для Ti, V и Cr осложняющим моментом является высокая валентность и гетеровалентный характер изоморфизма — необходимость иметь партнера по изоморфному замещению должна сдерживать вхождение в слюды Ti, V и Cr. По нашим данным, в формуле слюды не удается заместить титаном более одного атома магния.

Для IV координации в слюдах характерны прежде всего элементы, которые попадают в нее по своим ионным радиусам (см. рисунок) — это Si, Al, Be, B(?). Кроме того, в некоторых условиях могут входить также  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и, очевидно, Ti и Nb, т. е. те элементы, у которых благодаря большой их электроотрицательности появляется возможность осуществить ковалентные направленные связи, что ведет к понижению к. ч. Ионный радиус этих элементов превышает нижний предел устойчивости VI координации, что, однако, не является существенным препятствием для приобретения более низкой координации.

Следует отметить, что при пользовании графиком необходимо принимать во внимание закономерность, отмеченную еще А. Е. Ферсманом, а также А. С. Поваренных: при данном соотношении радиусов более низкое к. ч. наблюдается в случае наиболее ковалентной связи, а более высокое — при существенно ионном типе химической связи (Поваренных, 1959). Поэтому в качестве дополнительного критерия изоморфной сместимости на графике против радиусов элементов даны значения их электроотрицательностей (э. о.), по А. С. Поваренных (1959).

Таким образом, предложенный график позволяет довольно хорошо представить координационное положение тех или иных изоморфных элементов, входящих в структуру слюд. Однако одни стерические факторы не могут дать полной картины возможных изоморфных замещений, особенно в ковалентных соединениях, где эти факторы играют подчиненную роль (Лебедев, 1957; Победимская, Белов, 1966; Поваренных, 1959). Необходимо также учитывать ограничения, накладываемые такими факторами, как валентность, электронное строение атома, правило электростатической компенсации Л. Паулинга, фактор «контрополяризации» В. М. Гольдшмидта и др.

Графики, подобные описанному выше, вероятно, могут быть полезны для ориентировочного определения координации катионов, а также для изучения изоморфных замещений в соединениях ионного типа, например, в амфиболах, пироксенах или в галогенидах. Если остановиться только на простых соединениях типа  $AX$  или  $AX_2$ , то среди них будет мало таких, которые не поддаются объяснению с помощью предложенного графика. Таковы, например, фториды CsF, RbF, KF, BaF<sub>2</sub>, в которых катионы должны иметь к. ч. XII, а имеют всего лишь VI. Это вызвано тем, как показал в свое время В. М. Гольдшмидт, что если в простых соединениях типа  $AX$  будет осуществлена координация XII, то не может быть реализована формула  $AX$ , где число анионов равно числу катионов.

В разряд исключений попадают также соединения CuF, CuCl, CuBr, где у Cu — координационное число IV, вместо VI, что можно было бы ожидать, исходя из отношений радиусов. Это вызвано тем, что связь медь—галоген из-за большой величины э. о. Cu, равной 177, в значительной мере имеет ковалентный характер, когда ведущее значение в выборе к. ч. имеет направленность связей.

В хлоридах следует ожидать такие же исключения, что и во фторидах, обусловленные невозможностью для простых соединений иметь к. ч. XII. Это имеет место в RbCl и SrCl<sub>2</sub>, где катионы должны были бы иметь VIII координацию, а реализовано к. ч. VI. Однако эти исключения не являются принципиальными, ибо, как показали М. Борн и Л. Паулинг (1947), энергии ионных соединений с координацией VI и VIII практически не различаются.

В гомологическом ряду галогенидов бромиды и иониды — наиболее ковалентные соединения. Во многих бромидеях доля ковалентности связи достигает 50—70%. Поэтому естественно ожидать, что в бромидеях будет больше исключений, чем во фторидах и хлоридах, когда к. ч.

катионов будет больше зависеть от типа химической связи, чем от отношения радиусов взаимодействующих элементов. Действительно, в бромиды многие элементы, например  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  находятся около границы смен координационных чисел VI—IV (см. рисунок). Но в результате того, что доля ковалентности в этих соединениях велика ( $>50\%$ ), катионы принимают меньшее возможное координационное число (в данном случае IV). Это вполне согласуется с упомянутым правилом А. Е. Ферсмана, по которому с возрастанием ковалентности связи (при прочих равных условиях) понижается координация катионов.

Предложенный график для определения возможного к. ч. катионов в ионных структурах отличаются большой наглядностью и позволяют рассматривать анионные постройки как кристаллохимические «сита», через которые идет «рассев» элементов: одни атомы застревают в межанионных пустотах, другие остаются за бортом анионной постройки. Но поскольку этот график основывается на законе плотнейших упаковок ионных соединений Магнуса—Гольдшмидта, то вполне понятно, что графики унаследовали слабые стороны геометрического подхода к теории координационного числа и изоморфизма. Особенно отчетливо это проявляется при анализе ковалентных соединений.

Сортировка катионов по анионным пустотам контролируется не только геометрическими факторами. Не меньшее значение имеет также энергетика процесса: валентность элементов, электроотрицательность, характер химической связи, поляризационные явления и пр. Следует также учитывать и физико-химические факторы внешней среды: концентрационные соотношения элементов, температуру, давление, кристаллохимические особенности совместно образующихся элементов и т. п.

## ЛИТЕРАТУРА

- Архипенко А. К., Бобр-Сергеев А. А., Григорьева Т. Н., Ковалева Л. Т. О возможности заполнения октаэдрических позиций в слюдах ионами натрия. Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 2.
- Белов Н. В. О двойниковых законах у слюд и слюдоподобных минералов. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1949, № 3.
- Белов Н. В. Кристаллохимические рамки рассмотрения вопросов изоморфного вхождения бора в силикаты. «Геохимия», 1960, № 6.
- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., 1960.
- Блосс Ф., Шекарчи Е., Шелл Г. Твердость синтетических и природных слюд. В сб.: «Вопросы геологии и минералогии слюд» (под ред. В. П. Петрова). М., 1965.
- Винчелл А. Оптическая минералогия. М., 1953.
- Гинзбург А. А., Берхин С. И. Об изоморфных замещениях в литневых слюдах. Тр. минер. муз. АН СССР, вып. 8, 1957.
- Григорьев Д. П. К объяснению конституции минералов. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 6.
- Григорьев Д. П. Изучение магнезиально-железистых слюд. Зап. Всес. минер. об-ва, вып. 1, 1935.
- Лебедев В. И. Основы геоэнергетического анализа геохимических процессов. Л., 1957.
- Мацусита Т., Сидзуки К. Влияние щелочных и щелочноземельных металлов на формирование кристаллов синтетической слюды. Когё кагаку дзасси, 1962, т. 65, № 1.
- Окадо и др. Синтез Mn-фторфлогопита. Когё кагаку дзасси, 1961, т. 64, № 11.
- Паулинг Л. Природа химической связи. М., 1947.
- Победимская Е. А., Белов Н. В. Кристаллохимические особенности сульфидов и халькогенидов. «Геохимия». 1966, № 2.
- Поваренных А. С. Некоторые вопросы теории координационного числа атомов в кристаллах. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 88, вып. 4, 1959.
- Радослович Е. В. Структура мусковита. В сб.: «Вопросы геологии и минералогии слюд» (под ред. Петрова В. П.). М., 1965.

- Бобр-Сергеев А. А., Мадарас А. И. Некоторые данные по изоморфизму катионов в XII координации во фтористых слюдах. Тр. Института геологии, вып. 12, 1965.
- Derrvies R. C., Rustam Roy. The influence of ionic substitution on the stability of micas and chlorites. *Econ. Geol.*, 53, 1958, pp. 958—965.
- Hatch R. E., Comeforo J. E., Pace N. A. Transparent plastic-bolt crystal structure model. *Amer. Min.* 37, N 1—2, 1952.
- Noda T. Synthetic mica research in Japan. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1955, 38, N 4, 147.
- Radoslovich E., Jones J. B. Transparent packing models to layer-lattice silicates based on the observed structure of muscovite. *Clay Miner. Bull.*, 4, N 26, 1961.

УДК 550.42.546

*Б. А. Мальков, И. Л. Комов*

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИТИЯ И БОРА В КВАРЦЕ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Кварц обычно содержит небольшое количество элементов-примесей. Вследствие стабильности кристаллической решетки и весьма ограниченной способности его к изоморфизму большинство элементов в состав кварца входит в виде неструктурных примесей. Наиболее интересны элементы, участвующие при изоморфном замещении атомов кремния алюминием (натрий, кальций, водород, литий). Особенно большую роль играет литий. Атомы лития могут принимать участие в компенсационном изоморфном замещении кремния алюминием по схеме  $Si^{+4} \rightarrow Al^{3+} + Li^{+}$  (Франк-Каменецкий, 1960). Кроме того, в природных условиях при росте кварца в субмикроскопических областях, изоморфных с ним, способны выделяться такие алюмосиликаты, как эвкрипит, сподумен и петалит, содержащие  $Li_2O \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow SiO_2$  в соотношении 1:1:2; 1:1:4; 1:1:3 (Цинзерлинг, Вольская, 1966).

Для выяснения вопроса, какие из элементов-примесей специфичны для тех или иных геохимических условий образования кристаллов кварца, были отобраны высокотемпературные магматические (кварц из кварцевых порфиров Кафана, Армения), пневматолитовые (кварц из грейзенов вольфрамитового месторождения Енисейского кряжа и гранитов-грейзенов полуострова Канин), гидротермальные высоко- и низкотемпературные (кварц из золотоносной полосы Енисейского кряжа и из хрусталеносных жил Урала) разновидности. Анализировались также образцы кварца выборгских и карельских гранитов-рапакиви, порфировидных докембрийских гранитов Енисейского кряжа и досилурийских гранитов Северного Тимана. Кроме того, был взят образец сотового кварца, претерпевшего пневматолитовую переработку (кварц из пегматитов Енисейского кряжа и Казахстана). Количественный спектральный анализ кварца проводился по методике В. В. Буканова (1966) и методу фотометрии пламени.

Магматический кварц кварцевых порфиров и порфировидных гранитов содержит небольшое количество лития (табл. 1). В пневматолитовом и гидротермальном кварце этот элемент содержится в повышенных концентрациях. Максимальное количество лития (тысячные доли процента) обнаружено в сотовом кварце и в кварце золотоносной полосы Енисейского кряжа. На основании изучения газовой-жидких включений и температур образования среди кварцевых жил Енисейского кряжа выделяются несколько генераций кварца. При этом установлено, что в кварце высокотемпературных кварцевых жил количество лития меньше по сравнению с низкотемпературными.

Магматический кварц высокотемпературной  $\alpha$ -модификации содержит очень мало лития. Это объясняется тем, что он кристаллизуется из жидкой фазы (расплава), в которой литий присутствует в небольшом количестве. Более высокая симметрия кристаллической решетки  $\alpha$ -кварца по сравнению с  $\beta$ -кварцем в высокотемпературных кварцевых жилах Енисейского кряжа ограничивала способность лития входить в

Таблица 1

Результаты количественного спектрального анализа кварца на литий

Место отбора проб кварца	Количество проб	Среднее содержание	Пределы колебания, %
Кварц из кварцевых порфиров (Кафанский район, Армения) . . . . .	12	$9 \cdot 10^{-5}$	0,0007— 0,00009
Серый кварц из порфировидных досилурийских гранитов (Северный Тиман) .	4	$3 \cdot 10^{-5}$	0,00002— 0,00004
Кварц из нижнепротерозойских гранитов (Тейский комплекс, Енисейский кряж) .	5	$5 \cdot 10^{-5}$	0,00009— 0,00001
Серый кварц из гранитизированных габброидов (Северный Тиман) . . . . .	2	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,0004— 0,0003
Серый кварц из грейзенов вольфрамового месторождения (Енисейский кряж) . .	5	$2 \cdot 10^{-3}$	0,002— 0,0001
Темно-бурый кварц из гранитов рапакиви (Выборг и Приладожье) . . . . .	2	$9 \cdot 10^{-4}$	0,0012— 0,0006
Сотовый кварц из пегматитов (Казахстан)	1	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,0035
Прозрачные кристаллы кварца (Приполярный Урал) . . . . .	22	$3 \cdot 10^{-4}$	0,0012— 0,00001
Гидротермальные кварцы золотоносной полосы Енисейского кряжа . . . . .	40	$2 \cdot 10^{-3}$	0,003— 0,0001

виде изоморфной примеси. Характерно, что и в составе водных вытяжек из кварца пневматолитового и гидротермального происхождения также установлен литий, что служит подтверждением результатов спектральных анализов.

Геохимические исследования помогли выяснить генезис кварца в гранитах-рапакиви. Высокая концентрация лития в кварце гранитов-рапакиви (до одной тысячной доли процента) подтверждает мнение ряда исследователей о его пневматолитовом генезисе.

Спектральные анализы кварца различных пород Енисейского кряжа показали, что в качестве постоянных примесей в нем присутствуют алюминий, магний, железо, марганец, титан. Установлено также, что содержание магния и алюминия в кварце увеличивается от более молодых магматических комплексов к древним. Кварц пегматитовых жил содержит значительно меньше титана и марганца.

Важный типоморфный элемент для кварца — бор. Для определения его содержания изучено 75 образцов кварца различного типа (табл. 2). Наиболее высокое содержание бора установлено в кварцевых жилах с турмалином и в кварце пегматитовых жил (десятые доли процента). В золотоносном кварце бор не обнаружен. Часто отмечается бор в в мелкозернистом сахаровидном кварце района горы Полкан, пос-

тоянно — в кварце пневматолито-гидротермальных месторождений (грейзены горы Высокой).

Таблица 2

Результаты количественного спектрального анализа кварца на бор (чувствительность метода—0,001%)

Генерация кварца и его краткая характеристика	Количество проб	Среднее содержание	Пределы колебаний, %
Мелкозернистый сахаровидный кварц (г. Полкан) . . . . .	20	$3 \cdot 10^{-3}$	0,003—0,001
Кварц из кварцево-полевошпатовых жил . . . . .	10	$1 \cdot 10^{-3}$	0,002—0,0003
Крупнозернистый золотиносный кварц . . . . .	20	—	—
Кварцевые жилы с турмалином . . . . .	10	$2 \cdot 10^{-2}$	0,2—0,003
Кварц из пегматитовых жил . . . . .	5	$1 \cdot 10^{-3}$	0,002—0,0003
Кварц из грейзенов (гора Высокая) . . . . .	20	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1—0,002

Таким образом, присутствие бора и лития в повышенных концентрациях в пневматолитовом и гидротермальном кварце свидетельствует о том, что эти элементы характерны для данной среды минералообразования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Буканов В. В. и др. Аналитическое исследование хлоритов из жил альпийского типа района горы Неройки на Приполярном Урале. В сб.: «Минералогия и петрография Урала и Тимана», 1966.
- Ставров О. Д. К вопросу о содержании редких элементов в кварце «Геохимия», 1961, № 6.
- Франк-Каменецкий В. А. «Кристаллография», 1960, № 5, вып. 4.
- Цинзерлинг Г. В., Вольская О. Б. Явления эндотаксии на кварце. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, ч. 95, вып. 4, 1966.

### К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ЛИТИЯ НА КАЧЕСТВО ИСКУССТВЕННОГО КВАРЦА

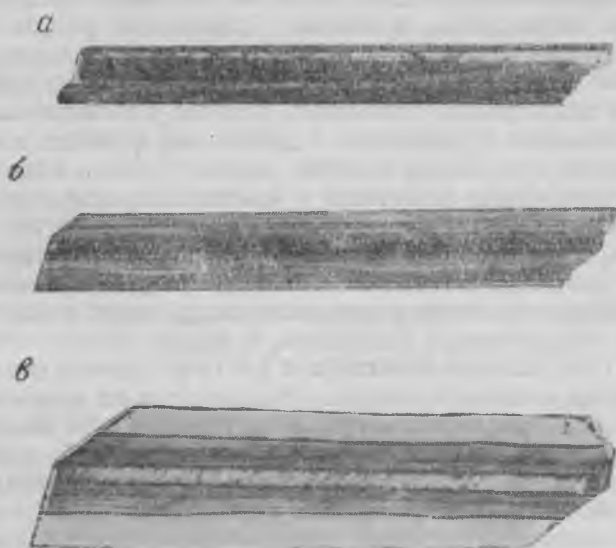
Известно, что добавка соединений лития в растворы карбоната и гидроокиси натрия, из которых выращивается кварц, способствует улучшению пьезоэлектрических характеристик кристаллов (Dodd, Fraser, 1965; King, Laudise, Ballman, 1962; Laudise, Ballman, King, 1965). В этом случае синтетический кварц по свойствам приближается к природному. Однако до сих пор остается неясным механизм действия этой примеси. Р. Лаудиз, А. Боллмэн и Д. Кинг (1965) считают, что снижение внутреннего трения в кварце происходит из-за наличия в решетке ионов лития. Однако им не удалось установить корреляции между содержанием лития в кристаллах и добротностью изготовленных резонаторов. Наблюдались случаи, когда кристаллы с относительно низкой концентрацией лития, выращенные из растворов с добавками фторида лития, проявляли лучшие пьезоэлектрические свойства, чем образцы с более высоким содержанием лития. Отмечалось также, что наибольшая концентрация лития в кварце была получена при введении в систему добавки Li вместе с  $AlPO_4$ , причем литий при наличии алюминия в кварце играл роль иона-компенсатора. В связи с этим авторы предполагают, что литий может занимать несколько различных положений в структуре кварца и только в одном из них он оказывает влияние на значение внутреннего трения.

Д. Додд и Д. Фрайзер подтвердили этот вывод (1965) и показали, что структурные положения лития, вводимого при электролизе и выращивании, не эквивалентны.

В одной из последних работ американских ученых (Ballman, Laudise, Ruudd, 1966) высказывается предположение о каталитическом воздействии лития. Радиофизические свойства кварца улучшаются за счет того, что литий удерживает группу  $OH^-$  и воду от вхождения в кварц. Применяя различные соединения лития в качестве примеси в растворы, используемые при выращивании кварца, они установили, что наиболее благоприятные условия для роста высококачественных кристаллов создаются в присутствии аниона  $NO_2^{2-}$ . По их мнению, этот анион способствует увеличению эффекта, вызываемого ионами лития в растворе. Авторы отмечают, что в системах с добавками  $LiNO_2$  удалось быстрее получить кристаллы со свойствами, близкими к природному кварцу, однако при этом не было обнаружено повышенного содержания лития в кристаллах и изменения в концентрации Al и Na.

В процессе проведения опытов по гидротермальной кристаллизации кварца из растворов гидроокиси натрия с добавками фторида лития мы

установили несколько иной характер воздействия лития на свойства кварца. Кристаллы выращивали на затравках, параллельных отрицательному ромбоэдру, при низких пересыщениях. Для этого готовили полированные пластины-препараты среза  $z$   $y$  толщиной 2 мм, которые



Различная интенсивность дымчатой окраски после  $\gamma$ -облучения ( $7,5 \cdot 10^6$  рентген) пирамид нарастания ромбоэдров кварца, синтезированного из растворов с добавками фтористого натрия (а), фтористого лития (в) и без добавок (б)

подвергали  $\gamma$ -облучению дозой  $7,5 \cdot 10^6$  рентген. Несмотря на то, что доза облучения была достаточно велика, образцы кварца из опытов, где в раствор вводился фтористый литий, обнаруживали лишь слабое потемнение после  $\gamma$ -облучения (см. рисунок), характеризующее малую концентрацию структурного алюминия (Cohen, 1960; O'Brien, 1955). Результаты количественного спектрального анализа показали, что в этом случае общее содержание алюминия в несколько раз меньше, чем в кристаллах, полученных в аналогичных условиях выращивания, без добавки фторида лития. Следовательно, фтористый литий способствует снижению концентрации алюминия, формирующей центры дымчатой окраски. А. Кац (1962), проводя измерения спектров поглощения в инфракрасной области, наблюдал в образцах синтетического кварца, полученных из растворов с добавками фтористого лития, изменение тех максимумов поглощения, с которыми связаны дефекты, вызывающие увеличение внутреннего трения. Он предположил, что улучшение свойств кварца объясняется пониженным содержанием алюминия в кристаллах, проникновению которого препятствует фтор, образующий с алюминием сложные комплексы. На положительное влияние фтора при выращивании кристаллов кварца указывалось неоднократно. На ранней стадии разработки метода гидротермального синтеза в качестве минерализаторов (Wooster W., Wooster V., 1950) английские исследователи рекомендовали применять фториды. К. С. Браун, Л. А. Томас отмечали (1960), что одной из причин вырождения базисной поверхности является повышенная концентрация алюминия в растворе. Поэтому отрицательное действие алюминия предлагалось компенсировать добавками фторидов (Brown, Kell, Middleton, Thomas, 1955).

Чтобы оценить роль фтора при синтезе кристаллов кварца, в ряде опытов мы применяли добавку фтористого натрия. Для создания постоянной концентрации алюминия в растворе эксперименты с добавками фторидов натрия и лития проводили при одинаковых температурных режимах с использованием одних и тех же исходных продуктов синтеза. Кристаллы, выращенные в опытах с добавками фтористого натрия, приобрели после  $\gamma$ -облучения интенсивную дымчатую окраску (см. рисунок), причем спектральными анализами не удалось зафиксировать уменьшения концентрации алюминия, которое наблюдалось в образцах, синтезированных в растворах с добавками фторида лития. Сравнивая результаты этих экспериментов, можно сделать вывод о том, что уменьшение содержания алюминия в кристаллах, полученных в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{LiF}$ , происходит благодаря наличию ионов лития, вероятно, за счет образования в растворе алюмолитиевых силикатов, которые уже не захватываются растущими кристаллами. Подобное косвенное влияние лития на кварц, возможно, имеет место только при ограниченной концентрации алюминия. В наших опытах она не превышала 3 мг/л. Поступление алюминия в раствор происходило только за счет растворения жильного кварца, использованного в качестве шихты. Увеличение концентрации алюминия в системе как при введении металлического алюминия в раствор, так и при повышенной растворимости  $\text{SiO}_2$  путем изменения температуры кристаллизации приводит к одновременному увеличению в кристаллах содержания Al и Li, однако концентрация алюминия остается на порядок ниже, чем в образцах, полученных из растворов без добавок фторида лития.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ballman A. A., Laudise R. A., Ruudd D. W. Appl. Physics Letters, 8, 2, (1966).  
Brown C. S., Thomas L. A. The Physical and Chemistry of Solids, 13, 3—4, 337—340 (1960).  
Brown C. S., Kell R. C., Middleton P., Thomas I. Nature, 175, 4457, 602—603 (1955).  
Cohen A. I. The Physical and Chemistry of Solids, 13, 3—4, 321—325 (1960).  
Dodd D. M., Fraser D. B. J. Phys. Chem: Solids, 26, 673—686 (1965).  
Kats A. Phil. Res. Rept., 17, 133 (1962).  
King J. C., Laudise R. A., Ballman A. A. The Physical and Chemistry of Solids, 23, 1019—1021 (1962).  
Laudise R. A., Ballman A. A., King J. C. J. Phys. Chem. Solids, 26, 8, 1305 (1965).  
O'Brien. Proc. Roy. Soc., A231, 404 (1955).  
Wooster N., Wooster W. United States Patent Office N 2508208 (1950).  
Office

С. И. Матвеев, И. Н. Аникин, А. А. Бобр-Сергеев

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФТОРФЛОГОПИТА В УСЛОВИЯХ, БЛИЗКИХ К ИЗОТЕРМИЧЕСКИМ

Для получения искусственной слюды широко используются методы кристаллизации, основанные на медленном охлаждении расплава путем плавного снижения температуры печи или постепенного перемещения тигля из горячей зоны в холодную (Аникин, Рудич, 1960; Аникин, 1960; Ноздрин, Штернберг, 1960; Ямзин, Лейзерзон, 1957; Dietzel, 1945; Dietzel, 1946). Продукт кристаллизации при этом представляет поликристаллический блок, образованный различно ориентированными кристаллами слюды.

В отмеченных выше работах применялись скорости охлаждения, которые составляли величины от 0,3 до 5 град/час. При этом в большинстве работ было принято считать, что чем меньше скорость снижения температуры, тем крупнее и совершеннее получаются кристаллы. Действительно, при кристаллизации вязкого слюдяного расплава влияние конвекции уменьшается, и особое значение приобретают процессы диффузного отложения вещества на гранях растущих кристаллов, причем чем медленнее охлаждается расплав, тем в более равновесных условиях происходит рост кристаллов, что положительно сказывается на их размерах и качестве. Некоторые авторы (Аникин, 1960) указывают на необходимость проведения «бесконечно медленного» снижения температуры, в результате чего в тиглях диаметром до 40 мм могут быть получены монокристаллические пластинки слюды, соразмерные диаметру тигля.

Дитцель (1945, 1946), основываясь на результатах своих опытов, высказал мнение о нормированности скорости снижения температуры, которая должна соответствовать скорости кристаллизации слюды, равной 2 мм/мин. Если скорость охлаждения была больше или меньше данной величины, результаты ухудшались. Поэтому интересно проверить, как отразятся очень малые скорости охлаждения расплава и, следовательно, скорости его кристаллизации на росте и качестве кристаллов. Нами были проведены опыты по выращиванию фторфлогопита в герметических тиглях, исключавших возможность потери летучих компонентов в процессе длительных опытов.

В тигли диаметром 70 и высотой 200 мм помещалось до 1 кг шихты состава  $[KAlSi_3O_8 + 2MgO + MgF_2] + 2\%$  ( $K_2 \cdot SiF_6$  или  $MgF_2$ ). Незначительный избыток сверх стехиометрии таких компонентов, как  $K_2SiF_6$  или  $MgF_2$  обычно облегчает процесс кристаллизации фторфлогопита, по видимому, за счет снижения вязкости расплава, не создавая заметного увеличения количества примесей, сопутствующих кристаллизации слюды: стеклофазы, форстерита, фтортремолита и т. д. (Аникин, Рудич, 1960; Евдокимова, Аникин, 1960).

Опыты проводились в кристаллизационных установках, позволяющих проводить снижение температуры со скоростью  $1 \text{ град/сутки}$ , при этом кристаллизация расплава длилась более месяца. Полученные слитки (рис. 1) состоят из сростков сравнительно небольшого количества крупных кристаллов слюды, разделенных усадочными пустотами. Величина кристаллов вдоль спайности ограничена размерами тигля. Характерная особенность этих кристаллов — их направленность к одному месту в слитке — центру роста, расположенному, как правило, в верхней или нижней части боковой поверхности слитка.

Кристаллы слюды обладают очень хорошей огранкой, что свидетельствует о благоприятных условиях их роста. Толщина кристаллов достигает  $15\text{--}20 \text{ мм}$ , но даже при такой толщине на вид они обладают прозрачностью стекла. Характерным также для них является небольшое количество примесей (не более  $5\text{--}6\%$ ) и полное отделение их от кристаллов слюды. Примеси (амфиболы, стеклофаза) в виде мелкокристаллических скоплений в основном содержатся в узких периферийных зонах, образовавшихся на конечной стадии затвердевания расплава, и лишь частично в виде локализованных включений между пластинами слюды; последние часто являются причиной расслоения кристаллов слюды и изменения направления их роста. Наличие большого количества пустот между кристаллами весьма облегчает разделку блоков слюды.

Из вычислений, сделанных на основе сопоставления температурного режима и размеров более совершенных кристаллов слюды, выяснилось, что скорость роста этих кристаллов перпендикулярно спайности не превышала  $1 \text{ мм/сутки}$  (Ноздрина, Штернберг, 1960), а вдоль спайности —  $10\text{--}15 \text{ мм}$ . При малых скоростях роста хорошо проявлялось ориентиру-



Рис. 1. Общий вид блоков фторфлогопита, полученных при скорости снижения температуры печи около  $1 \text{ град/сутки}$  (уменьшено в 2 раза)

ющее влияние, оказываемое стенками тигля на рост кристаллов слюды. На рис. 2 показана пластина фторфлогопита, ориентированная плоскостью спайности вдоль дна тигля. Толщина ее  $5\text{--}7 \text{ мм}$ .

Таким образом, структура слитков, размеры кристаллов, их толщина, качество позволяют предполагать, что кристаллы фторфлогопита могут расти даже при незначительных переохлаждениях расплава из зароды-

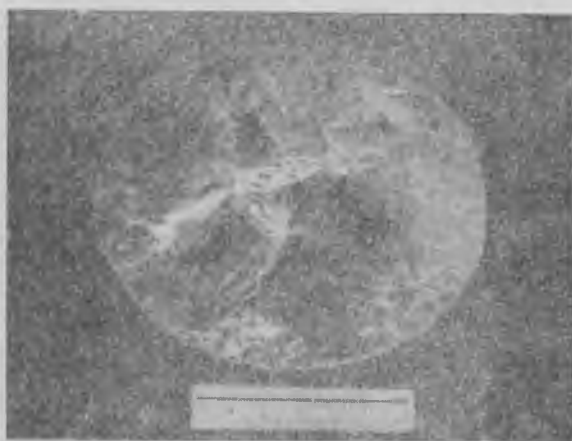


Рис. 2. Пластина фторфлогопита, ориентированная плоскостью (001) вдоль дна тигля

шей, на возникновение и рост которых влияют стенки тигля, т. е. кривая линейной скорости роста кристаллов фторфлогопита в области малых переохлаждений лежит, по-видимому, выше кривой скорости образования центров кристаллизации в объеме расплава.

Благодаря этому слиток сложен друзьями кристаллов одновременного зарождения на ранней стадии кристаллизации, в то время как при больших скоростях охлаждения последовательно возникают новые центры кристаллизации, заглушающие рост ранее выпавших кристаллов (Аникин, Рудич, 1960; Ноздрина, Штернберг, 1960).

Следовательно, полученные данные подтверждают мнение (Ноздрина, Штернберг, 1960; Штернберг, 1960) о рациональности ведения кристаллизации слюды в изотермических условиях и о необходимости охлаждения расплава с возможно меньшими скоростями (Аникин, 1960).

#### ЛИТЕРАТУРА

Аникин И. Н., Рудич К. Н. Условия кристаллизации и некоторые свойства искусственного фторфлогопита и других продуктов синтеза. Тр. ВНИИП, т. IV, вып. 2, 1960.

Аникин И. Н. Некоторые условия регулирования процесса кристаллизации слюды. Тр. ВНИИП, т. IV, вып. 2, 1960.

Евдокимова Г. В., Аникин И. Н. Некоторые морфологические особенности синтетического фторфлогопита. Тр. ВНИИП, т. IV, вып. 2, 1960.

Капралов К. В., Корицкий Ю. В., Шефталъ Н. Н. Первые опыты выращивания крупных кристаллов слюды. В сб.: «Рост кристаллов». Изд-во АН СССР, 1957.

Ноздрина В. Г., Штернберг А. А. К вопросу о выращивании кристаллов слюды. Тр. ВНИИП, т. IV, вып. 2, 1960.

Штернберг А. А. Выращивание монокристаллов из расплавов регулируемым отводом тепла. Тр. ВНИИП, т. III, вып. 2, 1960.

Ямзин И. Н., Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда и ее свойства и применение. В сб. «Рост кристаллов». Изд-во АН СССР, 1957.

Dietzel A. Synthetic Mica Process. Ostheim, CJOS, № 22, File XXII, 1945.

Dietzel A. Synthetic Mica Research. FJAT, Final Report, № 746, 1946.

## ОПЫТ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЛЮДЫ В КАПЛЕ РАСПЛАВА

Непосредственное наблюдение кристаллизации расплавов тугоплавких силикатов при наличии летучего компонента весьма затруднительно. Нами изучалась кристаллизация слюды типа фторфлогопит  $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$  в капле расплава. Наблюдения проводили с помощью микроскопа в высокотемпературной печи (Румянцев, 1963), нагреватель которой изготовлен в виде петли диаметром 2—3 мм из платинородиевой (30% Rh) проволоки диаметром 0,5 мм. Для измерения температуры была взята стандартная платина-платинородиевая термопара из проволоки диаметром 0,1 мм. При опускании термопары в расплав на ней вследствие значительного теплоотвода начинали расти поликристаллические агрегаты, для расплавления которых приходилось очень сильно перегревать расплав, поэтому термопара приваривалась непосредственно к петле нагревателя. Перепад температуры между центром петли и ее краями 100°C и более.

Опыт проводили следующим образом. На петлю нагревателя клали пластину фторфлогопита и быстро ее расплавляли, затем снижали температуру расплава до возникновения первых кристаллов. После этого температуру слегка повышали до начала плавления образовавшихся кристаллов и добивались равновесия их в расплаве. Задавая определенное переохлаждение, вели наблюдение за ростом кристаллов.

Следует отметить, что опыт необходимо проводить в течение 2—3 мин, так как уже после 5-минутной выдержки расплав настолько обесфторивается, что закристаллизованная масса содержит в основном форстерит и стекло, в то время как для наблюдения за ростом кристалла при малых переохлаждениях требуется делать выдержки 5—10 и более минут. Для устранения этого недостатка опыт следует проводить в атмосфере  $HF$ ,  $MgF_2$ ,  $KF$ , для чего требуется более сложная аппаратура.

На рис. 1 показан последовательный рост кристалла при сравнительно малом переохлаждении (15—20°C), где четко видны ступени и пирамиды роста. При большем переохлаждении (40—50°C) кристаллы чаще всего растут в виде дендритов (рис. 2).

На рис. 3 (а, б, в) показан рост кристаллической иглы фторфлогопита при больших переохлаждениях (~75°C). В начальный момент роста (рис. 3, а) игла искривлялась, что, по-видимому, связано с изменениями теплового поля в расплаве. По мере роста иглы (рис. 3, б, в) ее нижняя кромка приобретала пилообразную форму. Каждый из «зубьев» такой «пилы» являлся как бы новым «центром» кристаллизации.

В процессе опыта прослеживался тангенциальный рост грани

кристалла. На такой грани возникала ступенька, которая быстро продвигалась вдоль этой грани, затем возникала новая ступенька и т. д. Происходило последовательное нарастание слоев до тех пор, пока процесс не нарушался столкновением данного кристалла с рядом образовавшимся.



Рис. 1. Последовательный рост монокристалла при переохлаждении  $20^{\circ}\text{C}$

Интервалы съемки — 20 сек. Ув. 90



Рис. 2. Послойное заполнение дендритами всего объема капли. Переохлаждение  $40-50^{\circ}\text{C}$ . Ув. 90

Таким образом, на основании проведенных опытов показана возможность изучения кинетики кристаллизации тугоплавких силикатов при наличии летучего компонента в капле расплава с помощью микро-



Рис. 3. Рост кристаллической иглы в расплаве. Переохлаждение 75°C. Ув. 90. Интервалы съемки 10 сек.

скопа. В этом случае легко можно регулировать величины переохлаждения расплава и изучать условия кристаллизации, особенно связь анизотропии роста граней с переохлаждением. Установлено также влияние степени переохлаждения на формы роста кристаллов из расплава состава фторфлогопита  $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

Румянцев П. Ф. Применение высокотемпературного микроскопа для исследования силикатов. В сб.: «Силикаты и окислы в химии высоких температур» М., 1963.

*С. М. Петухов*

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ КОЛОНКОВОГО ЗАРЯДА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

В практике буровзрывных работ при проходке горных выработок используют различные конструкции колонковых зарядов ВВ. Патроны взрывчатых веществ размещают в шпурах вплотную один к другому или с определенными промежутками; патрон-боевик располагают первым или последним от забоя шпура. Иногда его помещают в середине заряда. Для выбора рационального места расположения патрона-боевика нами на рудниках Урала и Сибири проведены опытные работы в различных горно-технических условиях.

В породах крепостью  $f = 14^*$  при сечении выработки  $S = 20 \text{ м}^2$  отбойные шпуры бурили на глубину  $l = 2,3 \text{ м}$ . В качестве ВВ использовали скальный прессованный аммонит №1. Взрывание производили электродетонаторами замедленного и короткозамедленного действия. В процессе опытов определяли коэффициент использования шпура, выход горной массы с 1 м шпура, форму развала и выход негабарита. Всего было проведено 65 взрывов, результаты которых приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что при взрывании пород скальным прессованным аммонитом № 1 с использованием различного типа электродетонаторов расположение патрона-боевика у забоя шпура способствует повышению коэффициента использования шпура на 10—12%. При этом исключается подсечка патронов-боевиков в соседних шпурах и обеспечиваются более безопасные условия труда.

Для определения влияния крепости пород, глубины шпуров и типа ВВ на эффективность отбойки опыты были проведены в забоях сечением 7,8 и 2,2  $\text{м}^2$  при крепости  $f = 10—11$  с использованием детонита 10А и огневого взрывания шпуров, а также аммонита № 6 в породах крепостью  $f = 8—10$  и сечением выработки 4,0  $\text{м}^2$ . Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Как показывают данные табл. 2, независимо от типа ВВ, крепости пород, глубины шпуров при различных сечениях выработок на эффективность отбойки существенно влияет расположение патрона-боевика в шпуре. При проходке горных выработок его следует располагать у забоя шпура.

Чтобы установить зависимость передачи детонации и полноты взрыва от положения инициатора в заряде ВВ при различных диаметрах патронов и сортах ВВ, опыты проводились на полигоне, по схемам 1, 2, 3 и 4 (рис. 1) с использованием прессованных ВВ: скального аммони-

\* Коэффициент крепости  $f$  принят здесь и далее по шкале М. М. Протодяконова.

Эффективность электрического способа взрывания при различном расположении патрона-боевика

Расположение патрона-боевика от забоя шпура	Тип ВВ	Тип э/д	Продвижение забоя за взрыв, м	Средний КИШ	Увеличение КИШ, %	Количество шпуров	Выход горной массы, м <sup>3</sup> /м	Форма развала породы	Выходы негабарита, %	Число взрывов
Последний	Аммонит скальный № 1	ЭД-ЗД	1,86	0,81	11,4	54	0,30	Кучная	4	12
Первый		»	— 2,10	0,92		48	0,38	Развал незначительный, удлинился	1—2	9
Последний	Аммонит № 6 пресованный	»	1,77	0,77	11,4	61	0,25	Кучная	6	7
Первый		»	2,00	0,88		55	0,32		3—4	8
Первый	Аммонит скальный № 1	ЭД-КЗ	2,2—2,3	0,97—1,0	10,0	48	0,40	До 35 м	нет	16
Последний		»	2,07	0,90		49	0,37	То же	нет	13

Условия проведения опытов:  $S = 20 \text{ м}^2$ ;  $f = 14$ ;  $l_{\text{шп}} = 2,3 \text{ м}$ .

та № 1, № 1ЖВ и аммонита № 6 в патронах диаметром 36—37 мм; по схеме 5 — порошкообразных патронированных ВВ: аммоналов ВА-2, ВА-4, ВА-8, аммонита № 6, № 6ЖВ, В-3 и детонитов 10А и 6А в патронах диаметром 32, 50 и 85 мм стандартной длины.

Таблица 2

Эффективность огневого способа взрывания при различном расположении патрона-боевика

Расположение патрона-боевика от забоя шпура	Количество взрывов, шт.	$\lambda$	Глубина шпуров, м	Сечение забоя, м <sup>2</sup>	Среднее продвижение забоя за взрыв, м	КИШ	Тип ВВ	Форма развала породы	Дробление
Первый	4	10—11	1,9	7,8	1,65	0,87	Детонит 10А	Удлиненная	—
Последний	6	10—11	1,9	7,8	1,48	0,78	»	Кучная	—
Первый	6	10—11	1,6	2,2	1,26	0,79	»	С разбросом	—
Последний	6	10—11	1,6	2,2	1,15	0,72	»	Кучная	—
Первый	4	8—10	1,5	4,0	1,33	0,88	Аммонит № 6		Равномерное
Последний	5	8—10	1,5	4,0	1,20	0,80	»		Неравномерное

Для определения передачи детонации по схемам 6 и 7 (см рис. 1) при наличии воздушных и земляных (породных) пробок-прослоек испы-

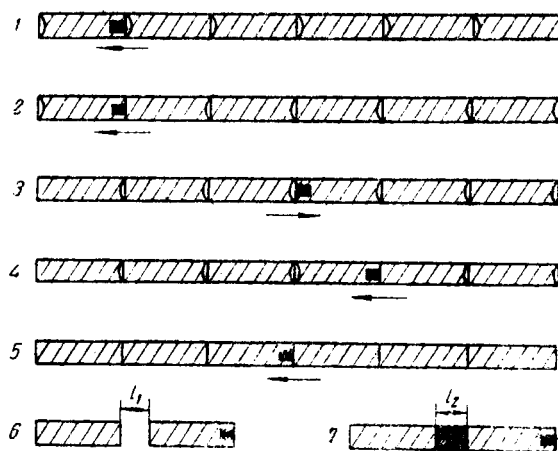


Рис. 1. Схемы расположения патронов ВВ и боевиков при испытаниях

тывался аммонит № 6 в патронах диаметром 32, 36, 50 и 85 мм (табл. 3).

Испытания проводились в вырытых в земле канавках глубиной 7—10, шириной 10—15 см. По каждой схеме того или иного типа ВВ производилось не менее трех взрывов, подтверждающих один и тот же результат. При укладке патронов ВВ по схемам 1 и 3 — против хода волны детонации, последняя затухает на втором, а по схемам 2 и 4 — на третьем патроне; по схемам 3 и 4 взрывалось до 30 патронов независимо от сорта ВВ, а по схеме 5, когда они уложены против хода волны детонации — не более 3—3,5 штук. С увеличением диаметра количество

взрываемых патронов увеличивалось и при диаметре 85 мм достигало 5—6 штук.

Таблица 3

Результаты опытов, проведенных по схемам 6 и 7

Диаметр патронов ВВ, мм	Максимальные расстояния передачи детонации, см	
	по воздуху	через земляную прослойку
32	7—8	0,5—1,0
36—37*	10—12	1,5
50	14—16	2,0
85	25—27	2,5—3

\* ВВ в патронах диаметром 36—37 мм соответствует прессованному аммониту № 6.

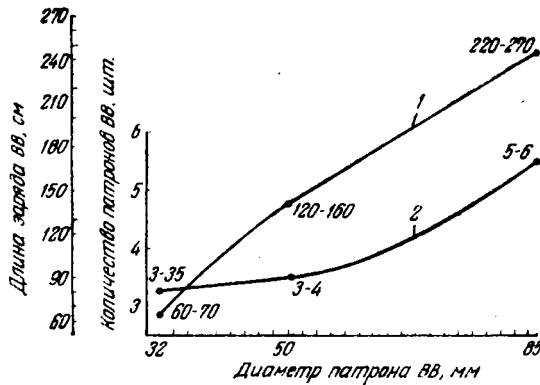


Рис. 2. Зависимость длины заряда ВВ устойчивой детонации от диаметра патронов ВВ  
1—по количеству патронов ВВ; 2—по длине заряда

При взрывании по схеме 5 установлено, что с увеличением диаметра патрона устойчивая детонация, против направления распространения взрывной волны, сохранялась при диаметре 32 мм до 60—70 см по длине заряда, при диаметре 50 мм — 120—160, а при диаметре 85 мм — 220—270 см (рис. 2).

Таким образом, максимальное расстояние патрона-боевика от забоя шпура для полной детонации не должно превышать длины трех патронов диаметром до 36 мм. При увеличении диаметра патронов до 85 мм предельное расстояние патрона-боевика от забоя шпура (скважины) возрастает до шести патронов, т. е. длина устойчивой детонации заряда ВВ против направления волны детонации в зависимости от диаметра патрона ВВ изменяется от 0,6—0,7 при диаметре 32 до 2,2—2,7 м при диаметре 85 мм.

Из данных табл. 3 видно, что диаметр патрона, а также наличие породных (земляных проб) оказывают существенное влияние на передачу детонации. С увеличением диаметра патронов ВВ от 32 до 85 мм расстояние передачи детонации по воздуху от патрона к патрону увеличивается с 7—8 до 25—27 см, а при наличии земляной пробки — соот-

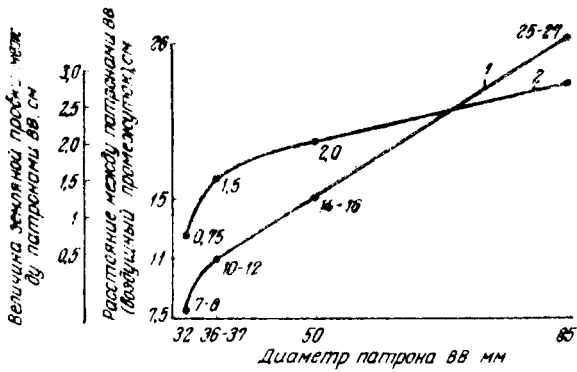


Рис. 3. Зависимость расстояния передачи детонации от диаметра патрона ВВ (для аммонита № 6)

1—по воздуху; 2—через земляную прослойку

ветственно с 0,5 до 3,0 см. Зависимость изменения передачи детонации от диаметра патронов ВВ показана на рис. 3.

*Н. В. Зиминов***ВЛИЯНИЕ УГЛА РЕЗАНИЯ НА ЭНЕРГОЕМКОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД**

Процесс разрушения горных пород резовым инструментом сопровождается образованием уплотненной зоны впереди резца. Величина этой зоны зависит от угла резания и в значительной степени влияет на энергоемкость разрушения пород.

Для определения влияния угла резания на энергоемкость разрушения были взяты резцы типов РБ-42-3 и РКГ-1 (рис. 1 и 2), отличающие-



Рис. 1. Резец РБ-42-3



Рис. 2. Резец РКГ-1

ся друг от друга только величиной угла резания. Для резцов первого типа эта величина составляла  $135^\circ$ , а для второго —  $110^\circ$ . Остальные геометрические параметры (диаметр, положение и форма режущих кромок, угол заточки) у тех и других резцов были одинаковы.

Испытания резового инструмента проводили в плотных абразивных песчаниках с тонкозернистой структурой крепостью  $f = 10-12$  по шкале М. М. Протодяконова. При бурении применяли сверла ЭБГ-1, установленные на распорной колонке, позволяющей обуривать веер из 50—80 шпуров. В процессе бурения шлам с забоя выносился водой, подаваемой по специальной магистрали насосом Н-75. Она же охлаждала буровой наконечник. Время на бурение каждого интервала шпура, рав-

ного длине одной штанги (0,6—0,8 м), определяли секундомером с точностью  $\pm 1$  сек. Расход электроэнергии замеряли счетчиком трехфазного тока.

Чтобы исключить влияние параметров технологического режима бурения на показатели энергоемкости разрушения инструментами различного типа, все резцы испытывались при одинаковом режиме: осевое давление на забой — 1200 кг, число оборотов шпинделя в минуту — 238, количество промывочной жидкости — 10—12 л/мин. Удельную энергоемкость подсчитывали делением общей энергии, израсходованной в процессе бурения определенного интервала шпура, на объем разрушенной горной породы:

$$\mathcal{E}_w = \frac{A}{W}, \quad (1)$$

где  $A$  — работа, затраченная на бурение определенного интервала шпура, *вт·мин*;

$W$  — объем разрушенной породы, *см<sup>3</sup>*.

Интенсивность изменения энергоемкости разрушения в процессе испытания резца определяли по мере его износа, косвенно выражавшемся через механическую скорость бурения шпура. Величина удельных энергозатрат при бурении резцами РБ-42-3 и РКГ-1, установленная экспериментальным путем, приведена в таблице.

Таблица  
Энергоемкость бурения опытными резцами РБ-42-3 и РКГ-1  
в песчаниках крепостью  $f = 10-12$

Механическая скорость бурения, <i>см/мин</i>	РБ-42-3		РКГ-1	
	$\mathcal{E}$	$n$	$\mathcal{E}$	$n$
15	24,1	13	23,2	11
25	16,1	31	15,2	17
35	12,5	30	11,3	21
45	10,1	14	8,7	9
55	9,1	8	8,6	4
65	8,8	4	6,1	10
75	5,9	1	6,0	7
85	7,5	2	4,8	3
95	Данных нет		5,4	2
110	4,2	2	3,6	4

По данным затрат энергии на рис. 3 построен график зависимости энергоемкости от скорости проходки. Анализ кривой дает основание предполагать, что эта зависимость близка к гиперболической. Для вывода эмпирической формулы и определения отдельных параметров произведем выравнивание кривой, используя формулу гиперболы:

$$\mathcal{E}_w = b + \frac{a}{v} \quad (2)$$

и ее нормальные уравнения:

$$nb + a \sum \frac{1}{v} n = \sum \mathcal{E}_w n, \quad (3)$$

$$b \sum \frac{1}{v} n - a \sum \frac{1}{v^2} n = \sum \varepsilon w \frac{1}{v} n, \quad (4)$$

где  $v$  — механическая скорость бурения, см/мин;

$n$  — количество опытов в определенном интервале скорости бурения;

$a$  и  $b$  — параметры, зависящие от конструкции резца.

С помощью известных методов математической статистики (Длин, 1958) определим параметры  $a$  и  $b$ .

Эмпирическое уравнение зависимости энергоёмкости от механической скорости бурения будет иметь следующий вид: для резцов РБ-42-3

$$\varepsilon_{w_1} = 3,98 + 299,2 \frac{1}{v},$$

для резцов РКГ-1

$$\varepsilon_{w_2} = 1,8 + 323,6 \frac{1}{v}. \quad (5)$$

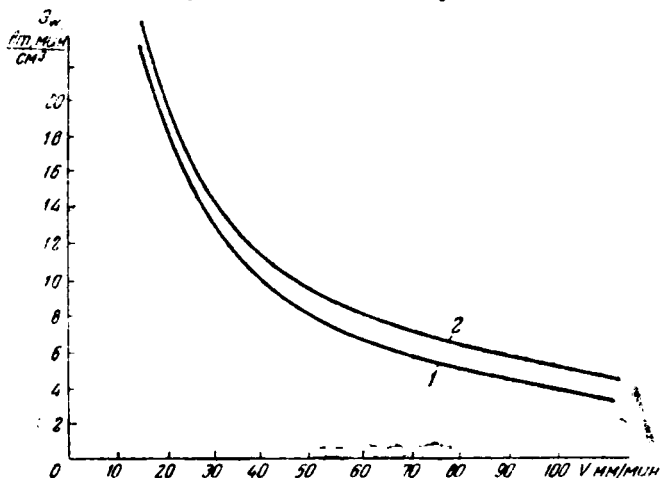


Рис. 3. Зависимость энергоёмкости разрушения от механической скорости бурения  
1—для резца РКГ-1; 2—для резца РБ-42-3

Результаты испытаний, приведенные в таблице, и кривые на рис. 3 показали, что с увеличением угла резания энергоёмкость разрушения горной породы резцовым инструментом возрастает. Большинство исследователей (Акопов, 1958; Гальперин, Абезгауз, 1964) объясняют это тем, что при работе резцом с большим углом резания возникают значительные деформации сжатия. Известно, что временное сопротивление горных пород сжатию в несколько раз превосходит прочность их другим видам деформации (растяжению, срезу, изгибу и кручению). Если рассматривать вопрос создания резцового инструмента, исходя только из энергоёмкости разрушения горных пород, то наиболее эффективным будет резец с минимальным углом резания. Однако при этом резко снижается его прочность. Экспериментальными исследованиями (Ветров, Дионисьев, 1951; Зеленин, 1959) установлен оптимальный угол резания — 45—110°, удовлетворяющий условиям прочности и энергоёмкости. Наличие значительного диапазона его изменений объясняется разнообразием физико-механических свойств горных пород. Меньший угол резания задается инструменту, предназначенному для разрушения слабых и пластичных материалов, больший — крепких и хрупких.

Таким образом, изучение энергоёмкости разрушения горных пород резцовым инструментом показало, что существует гиперболическая за-

висимость энергозатрат от механической скорости бурения и прямопропорциональная зависимость влияния угла резания на энергоемкость разрушения горных пород.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Акопов Р. В. Геометрия режущего инструмента при резании камня. Ереван, 1958.
- Ветров Ю. А., Дионисьев А. И. Сопротивление горных пород резанию. Углетехиздат, 1951.
- Гальперин М. И., Абезгауз В. Д. Машины для резания камня. Машгиз, 1964.
- Длин А. М. Математическая статистика в технике. Изд-во «Советская наука», 1958.
- Зеленин А. Н. Резание грунтов. Изд-во АН СССР, 1959.

Два дня (26 и 27 декабря 1968 г.) во ВНИИСИМСе проходило совещание молодых специалистов, на котором было заслушано 17 докладов (ниже напечатаны их тезисы).

Доклады посвящены вопросам изучения процессов природного и искусственного минералообразования, методам исследования синтетических кристаллов, аппаратуре, применяющейся при их синтезе.

Совещание проведено с целью повышения уровня подготовки молодых специалистов и активизации их научной деятельности по изучению процессов природного и искусственного минералообразования.

### ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

*А. А. Смирнов*

#### **МУАССОНИТ В ДОКЕМБРИЙСКИХ ПОРОДАХ АЛДАНА**

Муассонит считается редким минералом, хотя в последнее время его стали находить как в осадочных, так и в изверженных породах. Нами муассонит обнаружен в гранитно-гнейсах, пегматоидных аляскитовых гранитах, кварцевых жилах и кварцитах Сибири. Этот минерал ассоциирует с гранатом, цирконом, ильменитом, рутилом, брукитом, анатазом и лейкоксеном. Диагностика его производилась оптическим, рентгеноструктурным и другими методами. Данные расчета дебаеграммы показали присутствие двух модификаций муассонита: гексагональной —  $\gamma$ -SiCII и тригональной  $\gamma$ -SiCIV.

Приуроченность муассонита к разнообразным породам, метеоритам и кимберлитам (совместно с алмазом), древним метаморфическим толщам и осадочным образованиям, изверженным породам от основного до кислого состава, карбонатитам, пегматитам и гидротермальным кварцевым жилам свидетельствует о широком диапазоне условий его образования, так как не во всех случаях можно допустить, что он является ксеногенным.

В настоящее время известны три основных структурных модификации муассонита: тригональная, гексагональная и кубическая. Экспериментальные данные (Каменцев, 1950; Бережной, 1958) и находки этого минерала в природе свидетельствуют о приуроченности муассонита тригональной и гексагональной модификации к метеоритам и кимберлитам. Гексагональная и кубическая модификации характерны для более низкотемпературных образований.

*Г. П. Ступаков*

#### **ЩЕЛОЧИ В СЛЮДАХ КАК ИНДИКАТОРЫ ПРОДУКТИВНОСТИ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ ПЕГМАТИТОВ**

В результате изучения ряда объектов Казахстана установлено, что в пегматитах с крупными погребями и интенсивной гидротермальной

переработкой пород валовое содержание щелочей в серпентине составляет 5,24—6,73 вес. %. Для этой слюды характерен низкий показатель преломления ( $N_g$  1,548—1,557). В пегматитах с менее интенсивным выщелачиванием пород и меньшими размерами погребов отмечается мусковит с суммарным количеством щелочей от 6,97 до 7,77 вес. % и более высоким показателем преломления ( $N_g$  1,583—1,602). В пегматитах с крайне слабой хрустале-флюоритоносностью и слабо выраженными явлениями выщелачивания слюды характеризуются весьма высокими содержаниями щелочных элементов (7,27—11,69 вес. %), а показатель преломления их меняется в зависимости от соотношения тех или иных редких элементов ( $N_g$  1,571—1,598).

Полученные данные свидетельствуют о том, что состав указанных слюд может служить показателем степени выщелачивания, что в свою очередь дает возможность предварительно оценивать степень хрустальности пегматитов на глубине при детальном бурении.

*Р. В. Вязовова*

### УЛЬТРАМЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ ВЕРХНЕ-ТИМПТОНСКОГО И ВЕРХНЕ-АЛДАНСКОГО РАЙОНОВ СИБИРИ

По данным полевых наблюдений и минералого-петрографических исследований пород описываемого района нами были отмечены следующие их особенности: 1) неравномерное развитие кварц-полевошпатового материала в породах различного состава; 2) зависимость состава жильного материала от состава субстрата; 3) значительная выдержанность пород по простиранию; 4) обилие реликтов кристаллосланцев; 5) развитие пластообразных и согласных тел гранитоидов; 6) постепенные переходы между субстратом и жильным материалом; 7) отсутствие сопровождающего жильного комплекса, следов контактового метаморфизма и секущих контактов с вмещающими породами; 8) развитие гранобластовых и графических структур; 9) повсеместное развитие калиевого метасоматоза; 10) соответствие минеральных ассоциаций гранулитовой фации метаморфизма; 11) присутствие в составе калишпата в гранитоидах высокотемпературных калиевых полевых шпатов и натрового ортоклаза; 12) окатанность зерен акцессорных минералов.

Все это позволяет сделать выводы о том, что отмеченные разновидности гранитоидных пород образовались *in situ* в результате разнообразных процессов ультраметаморфизма.

*Н. А. Козырин*

### ОБ ОБРАЗОВАНИИ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ, ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Гарниерит (водный силикат никеля) широко распространен в коре выветривания ультраосновных пород и образуется в слабощелочных и нейтральных средах. Впервые он был получен искусственно в 1952 г. В. Ноллом и Г. Кирхером.

Автором этот минерал был получен из  $NiCl_2$  и окислов  $MgO$  и  $SiO_2$  в водном растворе в автоклавах и из металлического никеля и порошков горных пород (гранита, обсидиана, базальта) в экзоклаве. Установлено, что минерал имеет тонковолокнистую структуру, образуется в слабощелочных и нейтральных растворах при температурах 350°C и выше

из металлического никеля и при 250°C и выше из солей никеля и давлении 100 атм.

При химическом разложении кислых пород (обсидиана, гранита) щелочными растворами получен монтмориллонит ( $t=300^\circ\text{C}$ ,  $p=300$  атм), в кислых растворах — пирофиллит и хлорит.

Опал получен из растворов в системе  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  в результате резкого снижения температуры или давления или обоих параметров вместе.

*И. Ф. Богоявленский*

### МЕТАМОРФИЧЕСКАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ В ПОРОДАХ ИЗНАЧАЛЬНО БАЗАЛЬТОИДНОГО СОСТАВА НА ОДНОМ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЬЕЗОКВАРЦА

Среди метаморфических пород изучаемого месторождения, имеющих химический состав базальтоидов, встречаются разновидности иного состава: 1) меланократовые породы с повышенным (в 1,5—2 раза против нормального для базальтоидов) содержанием магния и кальция, пониженным — натрия и алюминия и нормальным или пониженным содержанием кремния; 2) лейкократовые, резко обедненные мафическими компонентами и кальцием, обогащенные кремнием ( $\text{SiO}_2$  до 74 вес. %) при большем или равном с базальтоидами содержании натрия и меньшем — алюминия; 3) существенно эпидотовые с повышенным против базальтоидов содержанием алюминия и пониженным — кремния и натрия, т. е. отклонение состава каждой разновидности от состава базальтоидов по любому из перечисленных компонентов компенсируется обратным по знаку отклонением в содержании того же компонента в двух других разновидностях. По химическому составу все они не имеют аналогов среди известных природных изверженных горных пород. Приведенные данные в совокупности с геологическими заставляют считать эти аномальные разновидности продуктами метаморфической дифференциации исходных пород базальтового состава, хотя, по мнению некоторых исследователей, лейкократовые разновидности представляют собой метаморфизованные кислые эффузивы или инъекции гранитоидной магмы. Такой взгляд на природу этих образований существенно меняет понимание структур хрусталеносных участков.

*В. В. Дронов*

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕЗИСА КРИСТАЛЛОВ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА

На примере одного из сибирских месторождений нами установлено, что в каждой генерации кристаллы-зародыши и кристаллы свободного роста имеют характерное только для данной генерации ограничение. Последовательный ряд смены габитусных форм кальцита от I до IV генерации в основном согласуется с типоморфными рядами, отмеченными в литературе: ромбоэдр  $\{0111\}$ , скаленоэдр  $\{2\bar{1}31\}$ , дипирамида  $\{881\bar{6}3\}$  и острый ромбоэдр  $\{02\bar{2}1\}$ .

Особенностями роста кристаллов исландского шпата являются развитие дипирамиды  $881\bar{6}3$  вместо призмы 1-го рода  $\{10\bar{1}0\}$  и продолжение морфологической эволюции их после зарождения острого ромбоэдра вплоть до образования крупных промышленных кристаллов, на которых в результате двойникования по пинакоиду появляются грани призмы 2-го рода  $\{1120\}$ , обладающие более высокой удельной поверхностной энергией по сравнению с ромбоэдром  $\{02\bar{2}1\}$ . При этом у призмы  $\{1120\}$  собственные пирамиды нарастания возникали лишь на опре-

деленном этапе эволюции, когда удлинение кристаллов достигало величины 3:1. В дальнейшем осуществлялся пропорциональный рост граней  $\{11\bar{2}0\}$  и  $\{02\bar{2}1\}$ .

*В. В. Комова*

### **ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ СО ЩЕЛОЧНЫМИ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИМИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ**

Совместо с В. С. Балицким проведены опыты по изучению процессов изменения калиевых полевых шпатов и плагиоклазов в щелочных натриевых кремнеземсодержащих гидротермальных растворах. На микроклины и различные плагиоклазы (альбит, олигоклаз, лабрадор и анортит) воздействовали 6%-ным раствором карбоната натрия при температурах 300—340°C и давлении 300—400 атм.

Установлено, что при альбитизации микроклина и олигоклаза происходят типичные ионнообменные реакции. Новообразования альбита представлены относительно прямолинейными однородными оторочками монокристаллического строения. С повышением в растворе концентрации кремнезема интенсивность альбитизации заметно уменьшается.

Альбитизация основных плагиоклазов сопровождается образованием поликристаллических агрегатов, сложенных ячеистым альбитом и гидросиликатами кальция типа фошагита. Это объясняется инертностью кальция, который практически не переходит в раствор, а образует труднорастворимые гидросиликаты.

В природных условиях при альбитизации средних и основных плагиоклазов гидросиликаты кальция не образуются. Это свидетельствует об умеренно щелочном характере минералообразующих растворов.

*В. П. Орлова*

### **О ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНИСТОГО НАТРИЯ И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ**

Совместно с В. С. Балицким и Л. Н. Хетчиковым проведены опыты по выяснению возможности перекристаллизации кристаллов кварца в водных растворах сернистого натрия, фторидов щелочных металлов и аммония. Установлено, что в растворах сернистого натрия и фтористого аммония, в которых кремнезем имеет относительно более высокую растворимость, перекристаллизация кварца протекает значительно интенсивнее, чем в растворах фторидов калия и натрия. Кристаллы кварца, выращенные в растворах сернистого натрия, совершенно прозрачны, имеют хорошую растущую поверхность и не содержат механических включений. Рост кристаллов кварца во фторидных средах заметно снижает (при прочих равных условиях) степень совершенства кристаллов, однако позволяет получить (особенно в бесщелочных средах) кристаллы с весьма малым содержанием элементов-примесей.

*Г. В. Хателишвили*

### **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ИСКУССТВЕННОГО АЛМАЗА**

Быстрый рост кристаллов искусственного алмаза приводит к захвату большого количества примесей, разнообразно ориентированных в

объеме кристалла. Помимо включений, в кристаллах наблюдаются трещины, фигуры роста на гранях и т. д., что также является свидетельством их дефектного формирования. Перечисленные дефекты — следствие изменяющихся термодинамических и физико-химических условий, существующих в кристаллизационной камере.

Исследование включений позволило выделить три их разновидности: 1) строго ориентированные нитевидные включения, возникающие при росте кристалла в условиях избыточного пересыщения; 2) включения неправильной формы, ориентированные в большинстве случаев согласно плоскостям спайности кристаллов и образующиеся при дендритном росте последних; 3) включения неправильной формы, захваченные при росте кристаллов из маточного расплава и неравномерно распределенные по всему объему кристалла. Включения этого типа по составу делятся на включения металла-растворителя и включения, состоящие из материала контейнера. Последний тип включений встречается главным образом в той части кристалла, которая растет в металле.

Трещиноватость алмаза обусловлена в основном изменением термодинамических условий при кристаллизации.

*А. В. Никитин, Л. Т. Литвин*

### **АЗОТ В АЛМАЗЕ**

Методами термовысвечивания, рентгеноструктурного анализа, электропроводности на переменном токе и оптической спектрометрии изучались примеси азота в алмазах, главным образом искусственных.

Установлено, что искусственные алмазы, подобно природным, могут обладать дефектами структуры типа замещающих комплексов N-Al, N-C-Al, N-B, N-C-B. В кристаллах с примесью бора наблюдается ярко выраженная тенденция к образованию ковалентных связей между азотом и бором. В искусственных алмазах с примесями элементов третьей группы таблицы Менделеева дисперсный азот служит гасителем дырочной проводимости за счет донорно-акцепторной компенсации.

Данные по рентгеноструктурному анализу и оптической спектрометрии позволили предположить, что наблюдаемые многими исследователями аномальные экстраотражения при лауэ-съемке вдоль оси [111] вызываются некоторыми атомами внедрения, связанными с наличием примеси азота.

*А. П. Зельцман*

### **ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРА**

Изучался механизм роста зародышей кристаллизации в растворе, обусловленный флуктуациями концентрации. Из анализа соответствующего случайного процесса получено дифференциальное уравнение второго порядка для функции распределения зародышей по размерам. Его стационарные решения использованы для нахождения влияния поверхностного натяжения и величины пересыщения на время жизни пересыщенного состояния раствора.

В пределе малых флуктуаций рассчитанная зависимость совпадает с полученной в рамках теории М. Фольмера.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЛЮДЫ ФТОРФЛОГОПИТ ( $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$ )

Сконструирована установка для изучения фторсиликатных расплавов с использованием герметичных железных тигелей и вольфрамомолибденовых (Гр. ВР 5/20) термопар. Установка работает непрерывно в защитной атмосфере водорода и позволяет измерять температуру плавления и кристаллизации методом дифференциально-термического анализа, изучать влияние времени выдержки на кристаллизацию, производить закалку образцов.

Исследовано влияние времени выдержки расплава при температурах 1400, 1420, 1450°C на величину переохлаждения. При перегреве расплава не свыше 1400°C время выдержки не влияет на переохлаждение. При увеличении температуры выдержки от 1400 до 1450°C переохлаждение расплава увеличивается соответственно от 55—65 до 125—135°C и тем быстрее, чем выше температура выдержки. Расплав шихты, приготовленный из природного калиевого полевого шпата  $MgO$  (периклаз),  $MgF_2$  (реактив), всегда переохлаждается в меньшей степени, чем расплав шихты из мелкомолотой слюды (скрапа).

Слюдяной расплав является сильно структурированной жидкостью. Предполагается, что характер химических связей в расплаве шихты из калиевого полевого шпата до температуры 1450°C близок к характеру связей в кристаллах слюды. Вероятно, такие же химические связи сохраняются в расплаве шихты из скрапа слюды при перегреве его не свыше 1400°C.

*Н. А. Козырин, С. А. Смирнова*

## ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГРАНИТА В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Действие воды на образцы гранита, находящиеся в разных температурных зонах автоклава, приводит к увеличению пористости (по сравнению с исходной) у образцов из зоны с повышенной температурой и уменьшению — у образцов из зоны пониженной температуры. В растворах карбонатов калия и натрия пористость, прочность и цвет породы при тех же температурах и давлениях изменяются интенсивнее, чем в воде. В натровом растворе пористость увеличивается в горячей зоне больше, чем в холодной; в калиевых растворах она практически одинакова.

Изменение физических свойств породы вызвано растворением, перераспределением и гидролитическим воздействием вещества, а в щелочных растворах — химическим взаимодействием раствора и породы. В этих образцах установлена зональность: канкринит + мусковит +  $Na_2CO_3$  → альбит + слюда + кварц → кварц + кпш + альбит (№ 13—20) + слюда.

*С. В. Кузьмина, В. А. Шумник*

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ВЕЛИЧИНУ МЕХАНИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В СИНТЕТИЧЕСКОМ КВАРЦЕ

Исследовано влияние примесей лития, железа, кобальта и германия на величину механических потерь в синтетическом кварце в интервале температур 75 ÷ 770°K.

Установлено, что добавление соли LiF в раствор при выращивании кристаллов приводит к значительному уменьшению величины механических потерь в области температур ниже 350°K и смещению начала высокотемпературного экспоненциального роста потерь в сторону более низких температур. Кристаллы, выращенные при повышенных температурах со скоростями большими 0,5 мм/сутки, по величине механических потерь в области низких температур приближаются к лучшим образцам природного кварца (в частности, бразильского), а в высокотемпературном интервале — превосходят его.

Добавление примеси железа в раствор не влияет на величину механических потерь при комнатных температурах, но значительно сдвигает начало экспоненциального роста потерь в сторону более высоких температур и уменьшает потери в области низких температур. Введение примеси германия в раствор также не влияет на величину механических потерь исследованных кристаллов. в то время как добавка окиси кобальта значительно ухудшает качество пьезокварца во всем интервале температур.

Синтетический кварц оптического качества, в котором существенно снижены дислокационные нарушения структуры, также имеет меньшую величину механических потерь по сравнению с оптически неоднородным кварцем.

*В. А. Линник*

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА И ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПЬЕЗОКВАРЦА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ УПРУГИХ ВОЛН**

Измерения параметров проводили на звукопроводах, изготовленных из кристаллов кварца, выращенных с различной скоростью на затравках  $x$  и  $z$ -срезов, имеющих величину механической добротности в пределах  $(0.3 \div 7.0) \times 10^6$ . Параметры определяли на ультразвуковой импульсной установке методом сравнения, что обеспечило высокую относительную точность измерений.

Результаты исследований показали, что при соблюдении идентичных технологических условий изготовления образцов величины скорости распространения упругих волн в выбранном направлении и акустические потери во всех звукопроводах постоянны (в пределах погрешности эксперимента), наличие дефектов (следы затравочного материала, включения маточного раствора и др.) в поверхностном слое звукопровода приводит к увеличению акустических потерь. величина температурного коэффициента скорости в исследованном интервале температур  $(+25 \div -80)^\circ\text{C}$  увеличивается с уменьшением скорости роста кристалла.

*Е. П. Ступаков*

### **К ВОПРОСУ ОБ ОДНОЗНАЧНОЙ ОЦЕНКЕ УСИЛИЯ ПРЕССА ПРИ КАЛИБРОВКЕ КАМЕР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПО РЕПЕРНЫМ ТОЧКАМ**

Калибровка твердофазной камеры высокого давления по скачкам проводимости металлов (Bi, Tl и др.) при определенных скоростях подачи давления в гидросистему вызывает изменение формы полиморфного перехода.

Для получения однозначной калибровочной характеристики, соответствующей условиям динамического нагружения аппарата, необходим учет поправки, связанной со скоростью,

Экспоненциальная аппроксимация кривой полиморфного перехода, рассмотренная на примере В1, позволила связать динамическую поправку, постоянную времени процесса перехода  $T$ , со скоростью подачи давления  $V$ . Получено выражение искомой величины в следующем виде:

$$T = \frac{Rm}{\operatorname{tg} \alpha} V,$$

где  $Rm$  — максимальное значение скачка электросопротивления при переходе;

$\operatorname{tg} \alpha$  — тангенс угла наклона касательной к экспоненте.

Сформулирован критерий однозначной оценки калибровочного значения усилия пресса при постоянной скорости нагружения в виде:

$$f = F + T,$$

где  $F$  — усилие пресса, при котором начинается переход;

$f$  — истинное усилие пресса.

В предельном случае при бесконечно малой скорости нагружения  $T \rightarrow 0$ . В итоге имеем идеальный переход.

## СОДЕРЖАНИЕ

### Геология, минералогия и разведка месторождений полезных ископаемых

Н. И. Андрусенко. Геолого-структурные особенности месторождений исландского шпата дайкового типа Сибирской платформы . . . . .	3
А. Г. Малышев. О возможности определения хрусталеносности пегматитов и кварцевых жил по химическим анализам водных вытяжек из кварца . . . . .	14
В. П. Петров. О генезисе кварцевых жил Алдана . . . . .	22
Е. К. Микульская. К вопросу о пьезоэлектричестве минералов . . . . .	28
Ю. А. Ткачев, Г. Д. Брезгунова, Н. И. Брезгунов. К вопросу о классификации гидротермальных месторождений пьезооптического кварца по степени изменчивости хрусталеносной минерализации . . . . .	45
Э. А. Нестеров. К методике геолого-экономической оценки месторождений пьезокварцевого сырья . . . . .	54
С. Н. Кондрашев, В. С. Кучинский. О привзрывном электромагнитном излучении . . . . .	61

### Экспериментальная минералогия и петрография и методы исследования кристаллов

В. С. Балицкий. Содержание и растворимость кремнезема в природных термальных водах и в газовой-жидких включениях минералов . . . . .	76
Л. Н. Хетчиков, Б. А. Дороговин, Г. Н. Кокарев, А. Г. Малышев. О соотношениях между температурами гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений в кварце хрусталеносных месторождений . . . . .	88
Л. А. Самойлович. Соотношение термодинамических параметров <i>P-F-t</i> для водных растворов карбоната натрия при повышенных температурах и давлениях . . . . .	93
А. А. Шапошников, Л. Н. Хетчиков. О влиянии концентрации растворов на температуру гомогенизации газовой-жидких включений в кварце . . . . .	101
А. Н. Ковалевский. К вопросу о сравнительной растворимости кристаллических граней . . . . .	104
Г. Н. Безруков, С. С. Горохов, А. Г. Давыдченко, Е. Е. Лисицина. Изменение пиропа в условиях высоких (до 15 кбар) давлений и температур (до 1500°C) . . . . .	108
Г. Н. Безруков, С. С. Горохов, А. Г. Давыдченко, Е. Е. Лисицина. Некоторые экспериментальные данные по изменению серпентинитов в области давлений и температур . . . . .	112
Л. А. Самойлович, Л. А. Гордиенко. Некоторые методы исследования оптических неоднородностей в кристаллическом кварце . . . . .	116
М. И. Самойлович, М. Л. Мейльман, А. И. Новожилов. Электронный парамагнитный резонанс Fe <sup>3+</sup> в топазе . . . . .	121
А. А. Бобр-Сергеев, И. В. Тимохина. Графический способ определения координации изоморфных элементов в ионных структурах с плотнейшей упаковкой на примере слюды . . . . .	125

## Краткие сообщения

Б. А. Мальков, И. Л. Комов. Некоторые особенности распределения лития и бора в кварце различного генезиса . . . . .	133
М. В. Лелекова. К вопросу о механизме влияния лития на качество искусственного кварца . . . . .	136
С. И. Матвеев, И. Н. Аникин, А. А. Бобр-Сергеев. Кристаллизация фторфлогопита в условиях, близких к изотермическим . . . . .	139
Ю. Н. Литвин, И. Н. Аникин. Опыт кристаллизации слюды в капле расплава . . . . .	142
С. М. Петухов. Исследование конструкции колонкового заряда взрывчатых веществ . . . . .	145
Н. В. Зиминов. Влияние угла резания на энергоемкость разрушения горных пород . . . . .	150
<b>Хроника</b>	
Тезисы докладов . . . . .	153

Труды ВНИИСИМСа, том XII  
**ГЕОЛОГИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЬЕЗОСЫРЬЯ**

Редактор издательства И. Е. Дмитриева

Переплет художника К. Керн

Корректор Г. Г. Большова

Техн. редактор В. В. Соколова

Сдано в набор 30/IX 1969 г.

T-97558

Подписано в печать 5/V 1970 г.

Формат 70 × 108 1/16 Печ. л. 10,25

Усл. печ. л. 14,35

Уч.-изд. л. 12,30

Бумага № 1

Индекс 3-4-1 Цена 96 коп. Тираж 1000 экз. Зак. 4618/10760-4

Третьяковский проезд, д. 1/19

Издательство «Недра», Москва, К-12,

Загорская типография

96 коп.

НЕДРА 1970