

Курманов

СИНТЕЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ



МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Труды

Том XIII

СИНТЕЗ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЕОЛОГИЯ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Москва—1970

Редакционная коллегия:

В. П. Бутузов (отв. редактор), *Л. Н. Хетчиков* (зам. отв. редактора),
И. Н. Аникин, *В. С. Балицкий*, *Н. П. Ермаков*, *Е. Я. Киевленко*,
С. Н. Кондрашев, *И. А. Островский*, *С. С. Горохов*,
И. И. Нестерова (отв. секретарь)

ОПЕЧАТКИ

Страницы	Строка	Напечатано	Следует читать
9	9 снизу	$z = \delta$	$z = \delta\tau$
9	1 снизу	$z = \delta\tau^2$	$z = \delta\tau^4$
10	15 сверху	$S = A + Bz + Cz^2$	$S = A + Bz + Cz^2$
62	10 снизу	OS_2^2	SO_2^2
135	6 снизу	высотемпера- турных	высокотемпе- ратурных

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В. П. БУТУЗОВ, Н. А. КОЗЫРИН,
В. И. СОРОКИН

ОПЫТЫ ПО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КВАРЦА В ЧИСТОЙ ВОДЕ

Растворимость кремнезема в воде при высоких температурах и давлениях может достигать весьма больших величин [5, 7, 8, 9, 11]. В пределах устойчивости тригональной низкотемпературной модификации кварца (α -кварца) при температурах порядка 400—550°C и давлениях 1000—4000 $\text{кг}/\text{см}^2$ растворимость его колеблется в интервале 2—9 $\text{г}/\text{л}$, увеличиваясь с ростом давления и температуры, и при давлениях 5000 $\text{кг}/\text{см}^2$ и температуре 600°C достигает 10—12 $\text{г}/\text{л}$ [7, 11]. Однако работ по перекристаллизации кварца в чистой воде неизвестно, если не считать упоминания Р. Мозебаха [4] об исследованиях Р. Накена [10] и неопубликованных данных Л. А. Гордиенко (устное сообщение). Между тем кристаллизация кварца из водного раствора, не содержащего катионов щелочных металлов и других примесей, могла бы открыть путь для получения кристаллов с новыми качествами.

С целью изучения этой возможности было проведено несколько опытов по выращиванию α -кварца в воде методом температурного перепада при давлениях 2500—4200 $\text{кг}/\text{см}^2$ и температурах 480—520°C (табл. 1). Опыты проводили в автоклаве объемом 0,5 л, изготовленном из сплава ЭИ-765. Автоклав имеет гидравлический затвор и внутренний низковольтный нагреватель [2]. Нагрев производили со скоростью 40°C в час. Точность регулировки температуры в режиме опыта составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Давление измеряли манометром СВ класса 1. Вдоль оси автоклава создавали постоянный перепад температур между его нижней (зоной растворения) и верхней (зоной кристаллизации) частью. В качестве шихты в зону растворения помещали обломки синтетического кварца размером 5—10 мм. В зоне кристаллизации подвешивали затравки из того же материала кубической формы с 20-миллиметровыми ребрами, ориентированными параллельно осям z , x и y (опыты 25, 26), или пластинки размером $3 \times 10 \times 25$ мм (опыты 27, 28, 48), выпиленные параллельно плоскости пинаконда. Автоклав заполнялся дистиллированной водой. Время нахождения сосуда в режиме роста изменялось от 10 до 196 часов. При этом наблюдалось растворение кварца в горячей зоне автоклава и перенос его в менее нагретую верхнюю часть. Остывание сосуда происходило в течение 24—30 часов. После опыта определялся баланс вещества, т. е. масса перенесенного и оставшегося нерастворенным кремнезема, содержание кремнезема в растворе, а также рН раствора. Перенесенный материал исследовали оптически, химически, рентгенометрически, а также методами ИКС и электронной микроскопии.

Во всех проведенных опытах отмечалось интенсивное растворение и перенос кремнезема в верхнюю часть автоклава. Кварц шихты обнаруживал отчетливые следы растворения, вплоть до полного растворения. Общий вес перенесенного материала колебался в пределах

Результаты опытов по перекристаллизации кварца в дистиллированной воде

№ опыта	Температура		Давление, кг/см ²	Вес перекристаллизованного кварца, г	Время опыта, час	Вес шихты, г	Содержание вещества в растворе после опыта, г/л	рН раствора после опыта	Нарост на затравку, мм	Описание перенесенного материала	Примечания
	Верх	Низ									
25	480	520	4000	3,7	23	45	0,47	5,45	Нет	Скрытокристаллический кварц в верхней части автоклава	
26	480	520	4200	38,2	101	45	0,6	5,23	0,4	Мелкокристаллический кварц, опал (кахалонг)	Шихта растворилась почти полностью
27	500	540	4000	18,34	23	139,7			Нет, затравка покрыта трещинами	Волокнистый опал	Течь в автоклаве. Обломки кварца покрыты трещинами
28	520	560	2500—900	27,2	24	142,4	0,61	5,51	0,5	Мелкокристаллический кварц, кристобалит (люссатит)	Течь в автоклаве
48	480	520	3500	12,7	196	142,7	0,67	5,47	1,0	Мелкокристаллический кварц	

3,7—38,2 г в зависимости от продолжительности и других условий опыта. В растворе постоянно обнаруживался кремнезем в количествах 0,47—0,67 г/л. В первые минуты после вскрытия автоклава раствор был прозрачным, но затем постепенно опалесцировал и образовывался осадок аморфного кремнезема. Холодный раствор непосредственно после вскрытия автоклава имел рН равное 5,23—5,51.

Среди новообразований в продуктах опыта установлены: α -кварц, кристобалит и опал. α -кварц обнаружен главным образом в верхней части автоклава в виде нароста на затравку и слоя спонтанно образовавшихся кристаллов на стенках автоклавов и на проволоке, удерживающей затравку.

Максимальный нарост на затравку, полученный в результате проведенных опытов (26, 28, 48), не превышает 1 мм. Во всех случаях нарост является дефектным и представляет собой слой кристаллов, сросшихся гранями призмами. Макроскопически обнаруживаются границы зерен, явление поглощения одного кристалла другим и пустоты — «проколы» до плоскости затравки. Все кристаллы ориентированы одинаково и наследуют ориентировку затравки. Хорошо прослеживаются грани ромбоэдра, начинающие оформляться по периферии наростшего слоя. Скорость роста, по результатам опытов 26 и 48, составляет 0,12—0,09 мм в сутки в направлении z.

Помимо нароста на затравку, кварц выделяется еще в нескольких формах. На стенках автоклава, в верхней его части, почти во всех опытах наблюдается образование плотного стекловидного поликристаллического слоя кварца совместно с другими формами кремнезема (опыт 26, 27, 28) или без них (опыт 26, 48). Толщина слоя может достигать 1 мм. Как показал химический анализ, содержание в нем Na составляет $1,9 \cdot 10^{-3}$, а в исходном кварце — $2,8 \cdot 10^{-3}$. Размер зерна кварца соответствует 0,2—0,25 мм. На проволоке, на которой подвешена за-

Результаты рентгенометрического изучения новообразований, полученных при перекристаллизации кварца

Кварц				α-квистобалит				Кахалонг (α-квистобалит с примесью кварца)			
Михеев [3]		Изучаемый образец		Китайгородский [2]		Изучаемый образец		Михеев [3]		Изучаемый образец	
<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$
2	4,69	2	4,55			3	4,775			1	9,4
5	4,24	4	4,3			5	4,491			1	8,5
		1	4,15			5	4,304	4	4,49	5ш	4,67
		1	3,8	100	4,04	10	4,083	3	4,29	10	4,2
								10	4,06		
5	3,68	5	3,72			2	3,243	1	3,68	1	3,73
		3	3,53	16	3,13	3	3,143	6	3,34	3	3,4
10	3,34	10	3,34	20	2,85	3	2,850	3	3,15	3	3,2
		1	2,98			2	2,744			1	3,1
2	2,70	1	2,73			1	2,572	3	2,85	3	2,90
2	2,51	1	2,53	32	2,48	9	2,492	4	2,75	3	2,77
5	2,45	4	2,47			1	2,354			1	2,68
2	2,34	2	2,34			1	2,242	7	2,494	7	2,51
5	2,28	4	2,28	5	2,11	3	2,126	1	2,362	1	2,34
4	2,23	2	2,23	5	2,02	3	2,026	1	2,26	1	2,23
1	2,17	1	2,16	12	1,93	5	1,938	4	2,13	2	2,14
5	2,12	5	2,12	12	1,87	5	1,873	4	2,04	1	2,04
4	2,00	3ш	1,99		1,754	1	1,785	4	1,933	3	1,95
4	1,97										
		1	1,910		1,726	1	1,736	4	1,872	3	1,882
9	1,813	9	1,817	5	1,69	3	1,698	3	1,816	1	1,828
3	1,696	3	1,703		1,63	1	1,649	2	1,778	1	1,776
5	1,668	4	1,671	12	1,61	7	1,616	4	1,699	3	1,703
1		1ш	1,610	1	1,57	2	1,577			1	1,657
9	1,539	9	1,540	4	1,53	3	1,541	8	1,611	4	1,615
3	1,512	3	1,517		1,49	7	1,511	6	1,539	4	1,540
4	1,450	4	1,451	5	1,43	3	1,438	5	1,494	2	1,493
2	1,42	2	1,420	2	1,40	2	1,403	8	1,434	3	1,433
8	1,380	10ш	1,378	3	1,37	3	1,372			1	1,423
	1,372										
1	1,352	1	1,356		1,349	2	1,353	6	1,373	3	1,371
1	1,320	1	1,322	3	1,339	2	1,335			1	1,339
1	1,304	1	1,302	3	1,300	3	1,305	5	1,300	3ш	1,302
6	1,285	4	1,287	3	1,279	2	1,284	5	1,282	3	1,282
1	1,269	1	1,272	1	1,235	1	1,238	3	1,239	1	1,234
7	1,253	5	1,251		1,221	2	1,227	4	1,223	1	1,223
5	1,226	4	1,227	1	1,203	2	1,208	2	1,207	2	1,203
8	1,198	5	1,196	2	1,181	3	1,186	8	1,182	2ш	1,184
8	1,182	7	1,179		1,173	1	1,171	2	1,153	1	1,154
7	1,161	4	1,153		1,108	2	1,1114	4	1,113	1	1,141
2	1,139	1	1,141	3	1,095	5	1,098			1	1,108
1	1,117	1	1,116		1,085	2	1,081	7	1,097	5ш	1,097
1	1,089	1	1,088			2	1,058	3	1,082	1	1,080
8	1,079	9	1,080			1	1,046	3	1,047	1	1,044
2	1,062	2	1,062			1	1,002			1	1,0999
1	1,057	1	1,057			2	0,990			1	0,988
6	1,046	4	1,047								
5	1,042	3	1,043								
7	1,033	6	1,033								
7	1,013	6	1,014								
2	1,008	1	1,008								
		1	1,002								
2	0,999	5	0,999								
7	0,987	5	0,987								
		4	0,977								
		5	0,974								

травка (опыт 48), получены агрегаты мелких (0,2—0,3 мм) кристаллов кварца, росших, видимо, одновременно с затравкой. Отдельные кристаллы имеют дипирамидальную форму (границы призмы отсутствуют). Границы обоих ромбоэдров развиты примерно одинаково, что придает кристаллам гексагональный облик [6], однако рентгенограмма его, как и других выделений кварца, идентична рентгенограмме низкотемпературного тригонального кварца (табл. 2). Похожие формы дает кварц, выделяющийся в виде мелких кристаллов (0,01 мм) в массе α -кристобалита (опыт 28). В опыте 28 помимо нароста на затравку на верхней части стенки автоклава, в холодной зоне, отложился трехслойный осадок, состоящий из двух слоев кварца: первого (по времени) — стеклообразного (толщина 0,3 мм) и второго — мелкокристаллического (0,7 мм), разделенных войлокоподобным слоем (до 1 мм) α -кристобалита с отдельными дипирамидальными кристаллами кварца, тяготеющими к границам со вторым слоем. Подобное строение слоя, видимо, связано с двухкратным падением давления в процессе опыта с 2500 до 900 кг/см².

α -кристобалит образует волокнистый слой, разделяющий два слоя кварца (опыт 28). Он представлен нитевидными выделениями (люссатит, табл. 2) диаметром 0,07—1,0 мкм и шаровидными, имеющими сферолитовое строение (диаметр сферолитов от 0,1 до 1 мкм) (рис. 1).



Рис. 1. Нитевидные и сферолитовые выделения кристобалита. Одноступенчатая угольная реплика. Увел. 10800

Опал встречается в виде бесформенных комочков размером 2—5 мм в шихте в виде волокнистых выделений в месте разгерметизации автоклава (опыт 27) или фарфоровидного осадка на поверхности затравки (опыт 26). Показатель преломления опалов колеблется в пре-

делах 1,442—1,445. Для волокнистой разновидности толщина волокон составляет 0,04—0,05 мм при длине 0,3—0,4 мм. Кристаллическая фаза опала представлена α -кристобалитом с небольшим количеством кварца (табл. 2). Фарфоровидный осадок при общей слоистой текстуре при большом увеличении обнаруживает глобулярное строение и составлен из шариков кремнезема диаметром 0,1—0,5 мкм (рис. 2). Рентгенограмма этой разновидности опала близка к рентгенограмме для кахалонга (табл. 2).

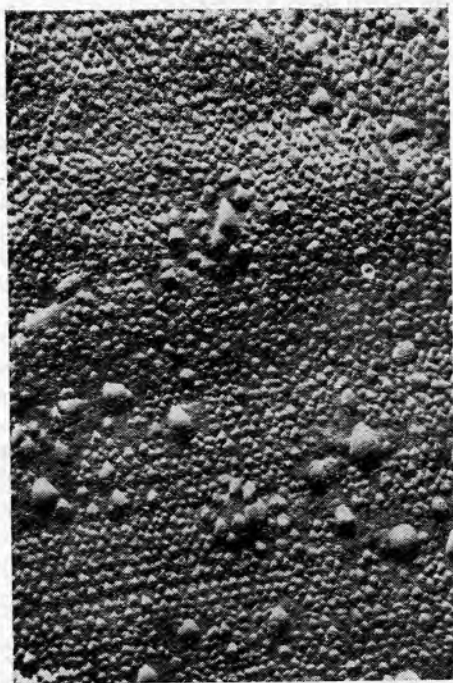


Рис. 2. Полосчатое строение опала, сложенного сферолитовыми выделениями кремнезема. Одноступенчатая угольная реплика. Увел. 11000

Опыты, проведенные по изучению системы $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур 480—520°C и давлении 2500—4200 кг/см², показали принципиальную возможность кристаллизации кварца на затравку. Установлено также, что нарост на затравку происходил в основном в результате температурного градиента растворимости кварца в воде в период нахождения автоклава в режиме опыта, а не во время охлаждения сосуда. Об этом свидетельствует увеличение со временем толщины наростшего слоя, а также факт спонтанного нароста кварца только в верхней части автоклава. По формам роста («прокольный», поликристалльный) можно судить о большом пересыщении при кристаллизации, которое при существующем перепаде температур (40°C) могло достигать 1,5—2,0 г/л [11]. Снижение пересыщения могло уменьшить и так небольшую скорость роста (0,5 мм за 100 часов по оси z). Принимая во внимание технические трудности получения высоких температур и давлений, следует признать этот метод получения кристаллов кварца весьма трудоемким.

Колебания температуры, давления или других параметров, как правило, сопровождаются кристаллизацией кремнезема в отличных от кварца минеральных формах. Одной из таких форм явился α -кристобалит. В литературе отсутствуют упоминания о синтезе люссатитовой

формы α -квистобалита. В наших опытах люссатит кристаллизовался, видимо, из пересыщенного раствора кремнезема в результате скачкообразного падения давлений при неизменной температуре. В других случаях, например при выводе автоклавов из режима, это приводило к образованию опала. Постоянное совместное присутствие этих двух форм кремнезема в природных образованиях не противоречит той близости условий образования их, которое наблюдается в проведенных опытах, а именно — значительное пересыщение кремнеземсодержащих слабоминерализованных водных растворов в результате резкого падения температуры или давления.

Следует отметить, что мелкокристаллический кварц в верхней части автоклава образовался в момент установления заданного температурного режима. Порции высокотемпературного кремнеземсодержащего раствора поднимались вверх и, соприкасаясь с холодными стенками автоклава, отлагали на них избыточный SiO_2 в виде скрытокристаллического кварца. При наступлении температурного равновесия в системе образование спонтанных зародышей кварца прекращалось. В результате адиабатного расширения флюида (опыт 27) происходит одновременное изменение давления и температуры. Переход флюида в газ вызывает резкое снижение температуры, что сопровождается растрескиванием кварца. Кварцевая пластинка (затравка) или его обломки (шихта) покрываются сетью трещин.

Вполне вероятно, что полученные результаты могут быть использованы для объяснения механизма образования в природе отдельных разновидностей скрытокристаллического и трещиноватого кварца.

Таким образом, проведенные нами исследования помогли показать принципиальную возможность наращивания кварца на затравку в системе $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур от 480 до 560°C и давлений от 2500 до 4200 кг/см^2 . Кроме того, установлено, что колебания температуры, давления или других параметров в режиме опыта способствуют кристаллизации кремнезема в формах, отличных от кварца (квистобалит, опал), а резкое изменение температуры вызывает растрескивание кварца.

Литература

1. Бутузов В. П., Кац Г. С., Безруков В. А., Сорокин В. И. Конструкция лабораторного автоклава. Н. И. Хитаров. Хроника «Геохимия», 1964, № 6.
2. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.—Л., Гостехтеориздат, 1952.
3. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолиздат, 1957.
4. Мозебах Р. Гидротермальная растворимость кварца с точки зрения гетерогенного равновесия. В сб.: «Термодинамика геохимических процессов». М., ИЛ., 1960.
5. Хитаров Н. И. 400-ная изотерма системы $\text{SiO—H}_2\text{O}$ в пределах давления до 4000 кг/см^2 . «Геохимия», 1956, № 1.
6. Цинобер Л. И., Самойлович М. И., Гордиенко Л. А., Ченцова Л. Г. Исследование аномального плеохронизма кристаллов синтетического кварца с дымчатой окраской. «Кристаллография», т. 12, вып. 1, 1967.
7. Anderson G. M., Burnham C. W. The solubility of quartz in supercritical water. Amer. J. Sci., 1965, v. 263, № 5.
8. Kennedy Y. I. A portion of the system silica-water. Econ. Geol., 1950, v. 45, 629—653.
9. Kennedy Y. I., Wasserburg G. I., Heard H. A., Newton K. S. The upper three-phase region in the system $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. Amer. J. Sci., 1962, v. 260, № 7.
10. Nacken R. Die hydrathermale Mineralsynthese als Grundlage zur Züchtung von Quarzkristallen. Chemiker—Ztg/74 Jahrg. 1950, № 50.
11. Well D. F., Fyfe W. S. The solubility of quartz in the range 1000—4000 bars, and 400—550°C. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1964, v. 28, pp. 1243—1255.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

О ВЛИЯНИИ ФОРМЫ, РАЗМЕРОВ И КОЛИЧЕСТВА ПИНАКОИДАЛЬНЫХ ЗАТРАВОЧНЫХ ПЛАСТИН НА СКОРОСТЬ РОСТА КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Известно, что при синтезе кварца гидротермальным методом на величину пересыщения, а следовательно и на скорость роста кристаллов, при одном и том же перепаде температур между камерами роста и растворения влияют площади поверхностей растущих кристаллов и площади растворения шихты [1,4].

В статье рассматривается изменение величины растущей поверхности кристалла кварца при росте на пинакоидальных затравочных пластинах (0001). При изучении кристаллов, выращиваемых гидротермальным методом на затравочных пластинах гексагональной формы, грани у которых параллельны грани «*m*» кристалла, можно заметить, что величина изменения растущей поверхности зависит от трех факторов: толщины наросшего слоя, геометрического соотношения размеров затравочной пластины, роста граней малого ромбоэдра. Рост призмы и большого ромбоэдра незначителен. Поэтому в дальнейшем для упрощения техники расчетов величина изменения призмы и большого ромбоэдра не учитывается.

Практика выращивания кристаллов показала, что изменение лишь соотношения характерных размеров (*l* и *b*) затравочных пластин при одной и той же их первоначальной площади может привести к резкому изменению скорости роста и соответственно качества полученных кристаллов (рис. 1). Так, при измерении наросшего слоя прибором ПИН [2] было установлено, что толщину кристаллов по пинакоиду можно описывать уравнением прямой линии:

$$z = \delta\tau. \quad (1)$$

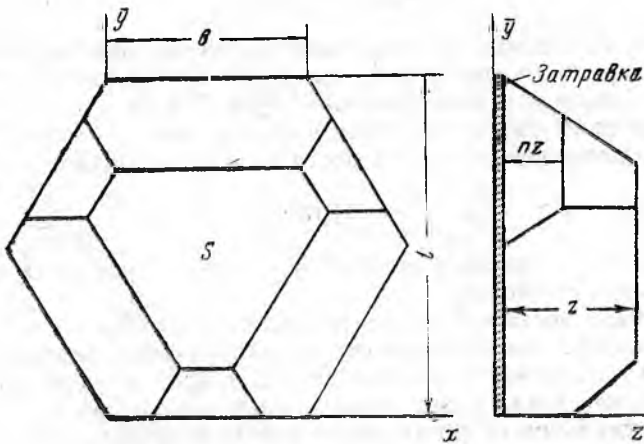


Рис. 1. Характерные размеры затравки и кристалла

Однако наблюдались случаи, когда скорость роста по пинакоиду оказывалась непостоянной и с течением времени падала. На это ранее указывал В. Е. Хаджи [3], фиксируя снижение скорости роста кристаллов кварца к концу цикла. В нашем эксперименте измерение скорости роста кристаллов производилось автором с помощью прибора ПИН. При этом удалось установить, что толщину наросшего слоя во времени можно описать уравнением:

$$z = \delta\tau\alpha, \quad (2)$$

где z — толщина выросшего слоя в направлении оси z (c);
 δ — скорость роста (во втором случае в начальный период);
 τ — время роста кристалла;
 α — постоянная величина для данного цикла выращивания.

Уравнение (1) является, по-видимому, частным случаем уравнения (2) при $\alpha=1$. Предполагается, что на скорость роста влияет и соотношение величины растущей поверхности кристаллов и поверхности растворения шихты. Поэтому при синтезе кристаллов необходимо учитывать изменение этих величин. Для решения поставленной задачи были выведены зависимости изменения величины растущей поверхности (0001) от толщины выросшего слоя кристалла при различных соотношениях размеров затравочных пластин и скоростей роста пинакоида и малого ромбоэдра. Основываясь на постоянстве углов кристалла, изменение его растущей поверхности можно описать уравнением:

$$S = A + B_z + C_z^2, \quad (3)$$

где S — величина растущей поверхности кристалла;
 A, B и C — коэффициенты уравнения.

Коэффициенты A, B и C являются постоянными до определенного значения z , т. е., когда ребро $\frac{1101}{0001}$ равно нулю. Назовем это значение «критическим» ($z_{кр}$). При значениях $z > z_{кр1}$ или $z > z_{кр2}$ величина растущей поверхности будет изменяться также по уравнению второго порядка, но с другими коэффициентами A, B и C . Чтобы описать первоначальную величину растущей поверхности кристалла 0001, можно воспользоваться следующим уравнением:

$$S = lb + 0,29l^2 - (2-n)(0,9l + 0,78b)z + 1,06(2-2n-n^2)z^2. \quad (4)$$

Это уравнение приемлемо только при значениях $z < z_{кр}$, т. е., когда

$$\frac{0,64l}{1+n} \geq z \leq \frac{1,11b}{1+n}$$

Чтобы не приводить последующие уравнения изменения величины растущей поверхности кристалла, она дается отношением ее к площади затравочной пластины в виде графиков* (рис. 2, 3, 4).

В приведенном выше уравнении и на рисунках 2—4 величина n характеризует отношение скоростей роста малого ромбоэдра и пинакоида:

$$n = \frac{z''}{z} = 1,62 \frac{\delta_r}{\delta_n}, \quad (5)$$

где z — величина отрезка z (или «С») в призме кристалла со стороны малого ромбоэдра;

δ_r, δ_n — скорости роста малого ромбоэдра и пинакоида.

У кристаллов, синтезированных на затравочных пластинах z — среза, величина n изменяется в пределах $0 \leq n \leq 1$, $n=0$ соответствует такому положению, когда грань малого ромбоэдра не растет, а в случае $n=1$ — максимальной скорости роста малого ромбоэдра, т. е. грань малого ромбоэдра практически отсутствует. На рисунках 2—4 показано влияние различных размеров затравочных пластин и малого ромбоэдра на растущую поверхность 0001 кристалла при предельных значениях « n » и одном промежуточном, когда $n=0,5$. Изменение величины растущей поверхности для удобства выразим в относительных единицах $\frac{S}{S_{zx}}$ и $\frac{z}{l}$, где S — растущая поверхность; S_{zx} — поверхность затравочной пластины; z — толщина выросшего слоя по оси z (c); l — характерный размер затравочной пластины по оси y .

* Графики выполнены А. А. Медведевой.

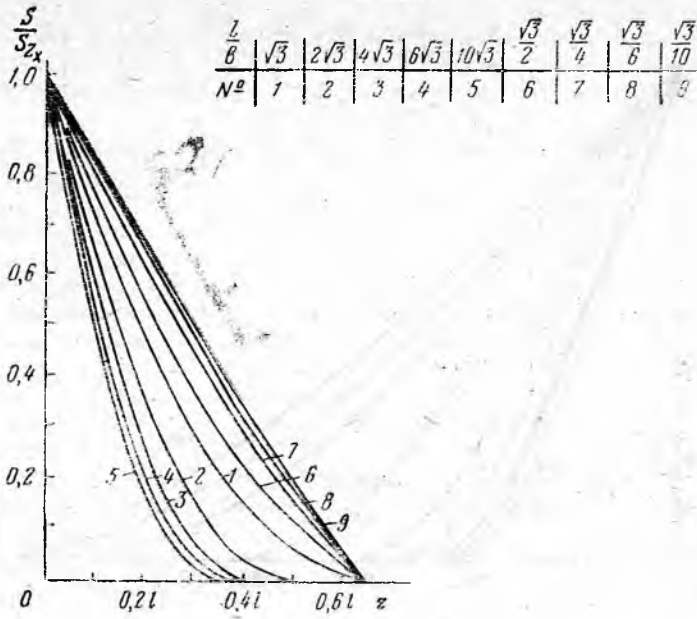


Рис. 2. Влияние размеров затравки на растущую поверхность кристалла при $n = 0$

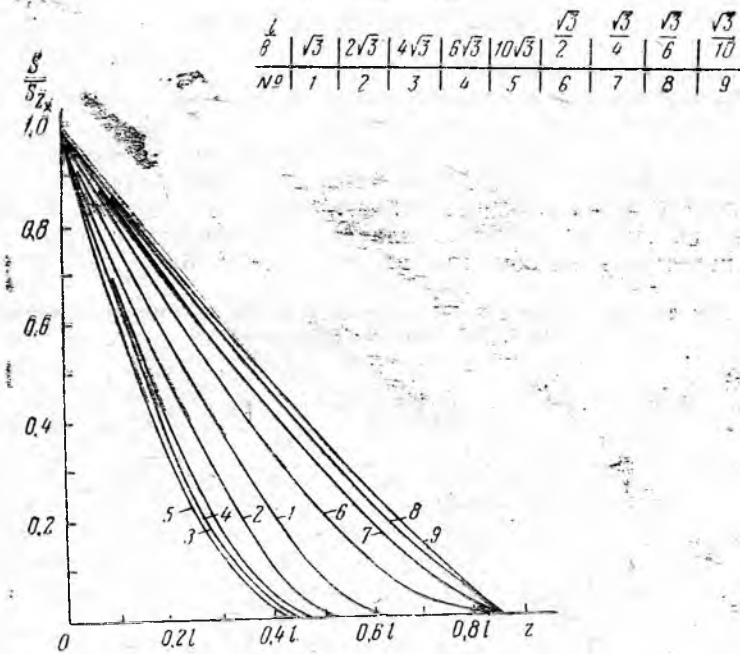


Рис. 3. Влияние размеров затравки на растущую поверхность кристалла при $n = 0,5$

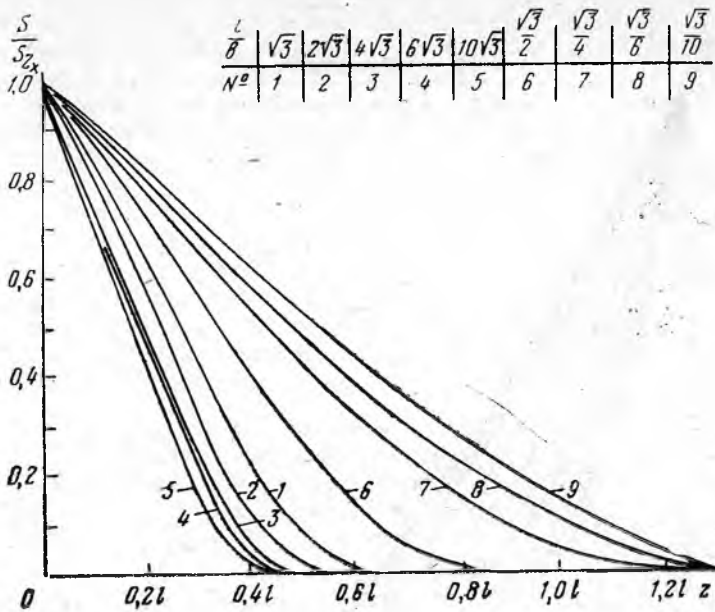


Рис. 4. Влияние размеров затравки на растущую поверхность кристалла при $n = 1$

Затравка, имеющая форму равностороннего шестиугольника, может быть представлена в виде соотношения $\frac{l}{b} = \sqrt{3}$. Если соотношение $\frac{l}{b} = 4\sqrt{3}$, то размер b затравки будет в четыре раза меньше, чем этот же размер у правильного шестиугольника, а при $\frac{l}{b} = \frac{\sqrt{3}}{4}$ — в четыре раза больше его.

Приведем пример изменения скорости роста во времени в зависимости от величины растущей поверхности.

В эксперименте, состоящем из четырех циклов, с одним и тем же количеством шихты и одинаковой площадью первоначальной завески затравочных пластин изменять будем лишь их количество и размеры. Вырастим на этих затравочных пластинах кристаллы одинаковой толщины и подсчитаем их конечные площади (см. таблицу, рис. 2—4).

Влияние формы и размеров затравочных пластин на конечную величину растущей поверхности кристаллов

Эксперимент	Размер l , см	$\frac{l}{b}$	S_{zr} , см ²	Кол-во затравок	ΣS_{zr} , см ²	z	n	$\frac{S}{S_{zr}}$	S , см ²	ΣS , см ²
1	5	$\frac{\sqrt{3}}{10}$	15,2	10	152	3,2	0	0,0	0,0	0,0
2	7,05	$\frac{\sqrt{3}}{10}$	30,4	5	152	3,2	0	0,28	8,5	43
3	7,05	$\frac{\sqrt{3}}{10}$	30,4	5	152	3,2	1	0,6	18,2	91
4	9,3	$10\sqrt{3}$	30,4	5	152	3,2	1	0,05	1,5	7,6

Из данных таблицы видно, что при пропорциональном изменении размеров затравочных пластин на 41% (для сохранения их суммарной первоначальной площади) конечная площадь их изменилась на 28%.

Изменение соотношений $\frac{l}{b}$ от $\frac{\sqrt{3}}{10}$ до $10\sqrt{3}$ привело к изменению соотношения конечных поверхностей на 55%.

Если в первом случае (см. табл.) теоретически шихта вся «выработалась» и в камере растворения ее не осталось, то в третьем случае на тот же период ее должно быть не менее 60% от первоначальной поверхности затравочных пластин. Причем первоначальная площадь затравочных пластин была одна и та же. Для сохранения постоянной скорости роста в третьем случае необходимо уменьшать площадь завешиваемых затравочных пластин или увеличивать камеру растворения для нормального обеспечения растущих поверхностей кристалла материалом. Если общий вес в этом случае будет больше, чем в первом, то это, очевидно, повлияет на скорость роста кристаллов. Для подтверждения данного предположения составим уравнение баланса растворения шихты и роста кристаллов:

$$\frac{d}{d\tau} [\rho N_{кр} V_{кр} + \lambda \rho N_1 V_{ш} + (1-\lambda) \rho N_2 V_0] = 0, \quad (6)$$

где ρ — плотность кристалла и кусочка шихты (принято $\rho_k = \rho_{ш} = \rho$);

$V_{кр}$ — объем выросшего слоя кристалла; —

$V_{ш}, V_0$ — объем растворяющегося кусочка шихты;

$N_{кр}, N_1, N_2$ — количество кристаллов и кусочков шихты.

В уравнении (6) λ — это часть шихты, состоящая из отдельных равномерно растворяющихся круглых кусочков, а $(1-\lambda)$ — часть шихты, в которой всегда присутствуют кусочки шихты первоначального размера (нерастворившиеся). Если принять $\frac{dz}{d\tau} = \delta_{кр}$, а $\frac{dr}{d\tau} = \delta_p$, то получим следующую зависимость:

$$\delta_{кр} = \delta_p \frac{S_{ш}}{S_{кр}}, \quad (7)$$

где $\delta_{кр}$ и δ_p — скорости роста кристаллов и растворения шихты;

$S_{ш}$ и $S_{кр}$ — общие площади растворения шихты и роста кристаллов.

На основании полученного уравнения (7) можно сделать следующие выводы.

1) если величина растущей поверхности кристаллов уменьшается быстрее, чем величина поверхности шихты, то рост кристаллов можно описать уравнением (1), где $\alpha = 1$.

2) если величина поверхности шихты уменьшается быстрее, чем величина растущей поверхности кристаллов, рост последних описывается уравнением (2), где $\alpha < 1$. В этом случае поверхность растворения шихты не может обеспечить роста кристаллов с постоянной скоростью, в результате чего последняя уменьшается. При этом недостаток в поступающем кремнеземе уже не компенсируется поверхностью растворяющейся шихты, что может привести к «прокольному» росту кристаллов.

3) случай, когда рост кристаллов описывался бы уравнением (2), в практике роста кварца не наблюдался. Это связано, видимо, с тем, что при установившихся параметрах пересыщение раствора кремнеземом не может превысить предельную величину, которой соответствует максимальная скорость роста кристаллов в этих условиях. Когда отношение площадей растворяющейся шихты к растущей поверхности кристаллов меньше единицы, скорость роста кристаллов уменьшается.

Р. А. Лодиз и Дж. У. Нильсен установили, что отношение поверхности шихты к растущим поверхностям кристаллов для равномерной скорости роста должно быть не менее 5. Но в уравнение (7), кроме отношения поверхностей шихты и кристаллов, входит еще величина скорости растворения шихты (δr). Поэтому утверждение указанных авторов о том, что отношение поверхностей шихты и кристаллов должно быть не менее 5, для равномерной скорости роста, не совсем правильно. В практике, например, наблюдается неравномерное растворение шихты по высоте и радиусу сосуда. Правда, этот фактор определяется в основном конструктивными особенностями сосуда, неравномерным распределением температуры в зоне шихты, степенью омывания ее потоком растворителя, расположением нагревателей и т. д. Несмотря на это, соотношение $\frac{S_{ш}}{S_{кр}} = 5$ [4], видимо, является частным случаем для конкретных условий роста и определенной конструкции сосуда.

Л и т е р а т у р а

1. Андреев Н. И. Скорость роста и растворения кристаллов. ЖРФХО, ч. химич., № 40, вып.3, 1908, 397—444.
2. Голиков М. И., Романов Л. Н., Баранов К. А. Устройство для дистанционного измерения толщины кристаллов, выращиваемых в условиях высоких температур и давлений. Описание изобретения к авторскому свидетельству № 158218, 1963.
3. Хаджи В. Е. Исследование закономерностей распределения неструктурной примеси в искусственном кварце. Тр. ВНИИП, т. VI, 1962.
4. Laudise R. A., Nielsen J. W. Hydrothermal growth of crystals. Solid State Physics, 1961, vol. 12, 149.

*Всероссийский научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

М. И. ГОЛИКОВ, А. А. ШАПОШНИКОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ И ОЦЕНКА ЗАТРАВОЧНОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Рациональное воспроизводство затравочного материала является одним из основных условий успешного развития промышленности синтетического монокристалльного кварца. Оно определяет эффективность производства и последующей переработки кристаллов, возможность оперативного выпуска кристаллических блоков заданной ориентации, а также стандартизацию продукции по размерам и качеству.

Промышленный гидротермальный синтез кварца осуществляется преимущественно на затравках z и x -срезов*, т. к. эти срезы (поверхности роста) позволяют наращивать на них качественный материал с достаточно высокой скоростью. При использовании синтетических кристаллов для воспроизводства затравочного материала следует учитывать отсутствие роста кристаллов в направлении y и уменьшение размеров по этой оси в процессе роста за счет образования граней ромбоэдров, что не позволяет в дальнейшем получить затравочный материал крупнее, чем исходный. Кристаллы, пригодные для разделки затравок, а также сами затравки должны отбираться с учетом их дальнейшего назначения. Для этого все разновидности синтетических кристаллов необходимо классифицировать по определенному признаку. За основу классификации предлагаем взять характерные размеры кристаллов и затравок, для которых определяющими критериями будут их размеры по оси y и сумма отрезков оси x , лежащих в плоскости гексагональной призмы (рис. 1, 2, 3, 4).

* Обозначения кристаллографических и линейных элементов затравок и кристаллов приняты в соответствии с нормалью ЮО.707.001.

Обозначим характерные размеры затравочного материала для кристаллов, синтезированных на прямоугольных затравках z и x -срезов, следующим образом.

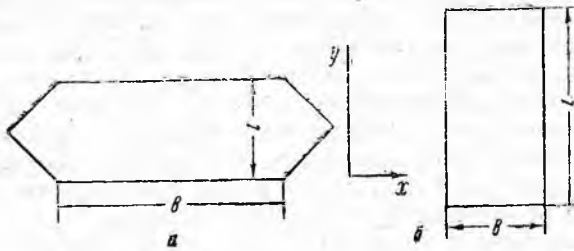


Рис. 1. Характерные размеры товарной затравки:

a — zx ; b — zy

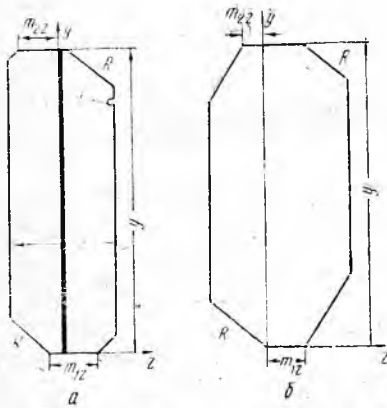


Рис. 2. Характерные размеры затравок x -среза:

a — затравки, выпиленные из кристалла z -среза; b — затравки выпиленные из кристалла x -среза

Рис. 3. Характерные размеры изделия из кристалла x -среза.

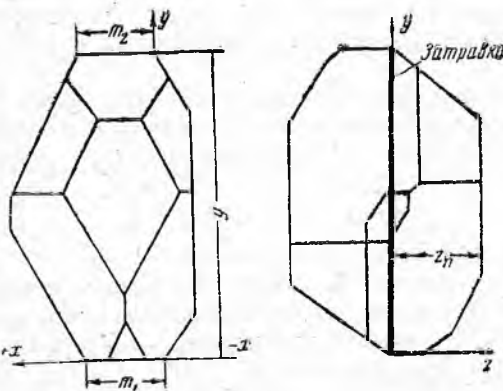
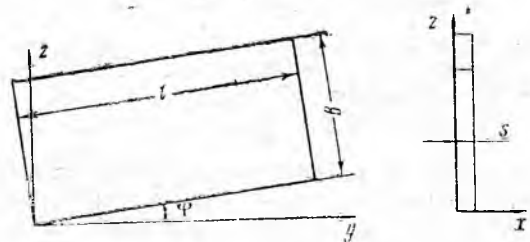


Рис. 4. Характерные размеры кристалла (затравки) z -среза

Для z -кристалла: l — размер по оси y ; b — по оси x ; для x — кристалла: l — размер по оси y ; b — по оси z ; s — по оси x . Поскольку промышленность выпускает три различных по конфигурации разновидности кристаллов (zx , zy , xy), предлагаем следующую классификацию затравочного материала: исходный — zx , zy ; переходный — zx , zy ; товарный — zx , zy , xy ; некондиционный.

К «исходному» материалу можно отнести кристаллы и затравки, которые могут быть использованы для воспроизводства исходного и производства переходного затравочного материала. Такие кристаллы в результате разделки дают три-четыре «исходные» затравки за счет внутренних (призатравочных) слоев роста. Поверхностные области используются для производства переходных затравок.

Разделка исходного кристалла (рис. 5) должна производиться в следующей последовательности. Сначала распиливают тригональную призму на затравки xy , оставшийся блок — на затравки zy (размер по оси y не уменьшается). Кристаллы zy (рис. 6) идут на разделку для

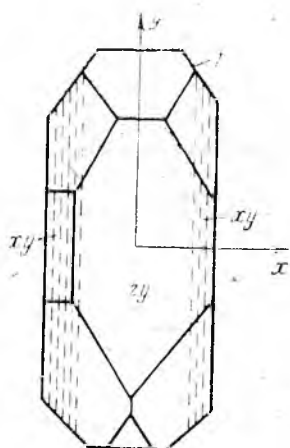


Рис. 5. Рекомендуемая разделка исходного кристалла z -среза на затравки xy и zy :
1 — границы разделки

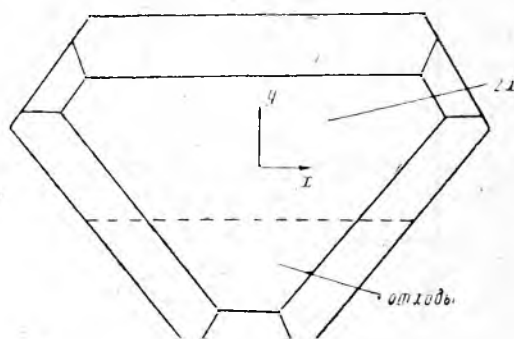


Рис. 6. Рекомендуемая разделка исходного кристалла z -среза на затравки zx

затравок zx (размер по оси y уменьшается, а по оси x остается прежним). Часть затравок, полученных из исходных кристаллов, а также кристаллы, из которых выпиливают товарные затравки, являются «переходным» затравочным материалом. Переходные кристаллы опиливают под общий размер (по контуру), а затем распиливают на пластины. К «товарному» затравочному материалу относятся затравки, соответствующие размерам граней l и b , на которых выращивают товарные кристаллы.

Основываясь на постоянстве углов кристалла, определяющие критерии можно получить, учитывая выклинивание кристалла в зависимости от его характерных размеров. Так, для товарной затравки определяющим критерием будет:

$$K_T = l + 1,73b + 3,15z_{II} \cdot (1 - 0,64n),$$

где K_T — определяющий критерий товарной затравки;

l — характерный размер товарной затравки в направлении оси y ;

b — характерный размер товарной затравки в направлении оси x ;

z_{II} — характерный размер переходного кристалла от затравки до растущей поверхности в направлении оси z (на одну сторону);

n — отношение $\frac{z''}{z''}$. Для кристаллов, выращенных по обе стороны от затравки, $n=0$;

z'' — размер грани призмы, прилегающей к малому ромбоэдру от затравки в направлении оси z (рис. 4).

Тогда определяющим критерием K_n переходной затравки и кристалла будет:

$$K_n = y + 0,87 (m_{1x} + m_{2x}) \text{ или } K_{\tau} \leq K_n,$$

где y — характерный размер переходного кристалла или затравки в направлении оси y ;

m_x — характерный размер отрезка оси x , лежащего в плоскости гексагональной призмы.

С помощью этой зависимости установлена связь размеров прямоугольной товарной затравки и размеров кристалла, из которого должна быть изготовлена данная затравка.

Если $K_n = K_{\tau}$, K_n будет минимальным определяющим критерием (K_n^{min}), то максимальный (K_n^{max}) критерий принимается таким, который позволяет из кристалла получить минимальную переходную затравку.

С учетом выклинивания кристалла, в случае, когда K_n соответствует максимальному критерию, указанная выше зависимость принимает вид:

$$K_n^{max} = y + 0,87 (m_{1x} + m_{2x}) - 3,15z_n (1 - 0,64n).$$

Приведем эту зависимость к критерию товарной затравки, тогда

$$K_{\tau}^{max} = l + 1,73b + 6,3z_n (1 - 0,64n)$$

Следовательно, переходные затравки и кристаллы должны находиться между максимальной и минимальной величинами определяющих критериев:

$$K_n^{min} \leq K_n \leq K_n^{max} \text{ при } b \geq \frac{1}{2} 0,87(m_{1x} + m_{2x}).$$

Минимальный размер исходных затравок, или максимальный размер переходных, определяется критерием $K_n^{max} = K_n^{min}$. На пополнение количества исходных затравок, учитывая естественный отход материала исходного кристалла, следует выпиливать три-четыре затравки максимальных размеров, т. е. исходные затравки должны отличаться по величине определяющего критерия от затравок с максимальными и минимальными величинами примерно на 50 мм.

$$K_n^{min} \leq K_n \leq K_n^{max}.$$

Эти расчеты приведены для кристаллов zx и zy , из которых получают товарные стандартные прямоугольные затравки. Однако нужно иметь в виду, что в процессе синтеза растут и грани тригональной призмы, и если их не экранировать, то кристалл будет увеличиваться по оси x . Максимальный размер его в этом направлении составит $0,57l$.

Затравки x -среза целесообразнее получать из z -кристаллов. После получения x -кристаллов затравка должна быть сохранена в своих характерных размерах, поэтому кристалл рекомендуется разделять следующим образом: 1) сориентировать плоскость z , после чего в этой плоскости произвести опиловку кристалла под пластину или другое изделие; 2) выпилить затравку с сохранением ее характерных размеров (рис. 2,б).

Определяющим критерием (K_z) для затравок x -среза, полученных из z -кристаллов, будет

$$K_z = y + 0,95z' + 0,78 (m_{1z} + m_{2z}');$$

для затравок x -среза, полученных из x -кристаллов,

$$K_x = y + 1,73 (m_{1z} + m_{2z}),$$

где y — характерный размер затравки по оси y ;

m_z — характерный размер отрезка оси z , лежащего в плоскости гексагональной призмы;

z' — характерный размер z -кристалла в направлении оси z (z — размер кристалла в обе стороны от затравки).

Из x -кристаллов обычно изготавливают изделия в виде крупных пластин, многоугольников, шайб больших диаметров (≥ 40 мм): Для выяснения возможностей получения из этих кристаллов различных изделий нужно рассчитать определяющий критерий предполагаемого изделия. Так, для прямоугольных пластин будем иметь:

$$K_z \geq K_l \leq K_x$$

$$K_z = 3,5s + (\cos\varphi + 1,73 \sin\varphi) l + 1,73b \text{ при } m_z \leq b,$$

где K_z , K_x — определяющие критерии затравок x -среза;

K_l — определяющий критерий изделия;

s — размер изделия в направлении оси x ;

l — размер изделия в направлении оси y ;

b — размер изделия в направлении оси z ;

φ — угол поворота пластины вокруг оси x .

Для изделий в виде многостороннего многоугольника или круга x -среза определяющий критерий затравок и изделий должен быть таким:

$$K_z = 3,5s + 2,0D,$$

где D — диаметр описанного круга многоугольника изделия x -среза.

Для удобства нахождения определяющих критериев кристаллов и затравок желательно иметь специальный рабочий стол, горизонтальная поверхность которого размечена в определенном масштабе. Учет затравочного материала целесообразно вести поштучно. Предложенная система классификации синтетических кристаллов даст возможность правильно оценивать, рассчитывать и планировать выпуск затравочного материала.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

И. Н. АНИКИН, Т. П. БАТИЩЕВА,
Т. Г. ПЕТРОВ, Е. Б. ТРЕЙВУС

ОПЫТ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ ИСКУССТВЕННОГО ФТОРФЛОГОПИТА

Изучение качества искусственной слюды необходимо для выяснения особенностей кристаллизации и совершенствования технологии ее выращивания [1, 2]. Для оценки дефектности получаемых монокристаллических пластин нами разработана следующая методика.

Из разных частей поликристаллического слитка отбирают образцы (5—10 шт.) так, чтобы они по возможности равномерно были распределены по диаметральному сечению слитка. Вес образцов колеблется от 0,1 до 1 кг. Образцы расщепляют на пластинки толщиной около 1 мм. Полученную слюдяную массу рассеивают на фракции по размерам при помощи специального лотка — «одномерного сита», на котором рядами расположены тонкие стержни. Расстояния между стержнями от ряда к ряду последовательно уменьшаются. Между рядами стержней при рассеивании скапливаются пластины слюды соответствующих фракций: меньше 10 мм, от 10 до 35 мм, от 35 до 60 мм, больше 60 мм. От каждой фракции, кроме фракции размером меньше 10 мм, отбирают определенное количество пластин для исследования так, чтобы их

вес составлял приблизительно 1% от веса фракции. Фракцию размером меньше 10 мм на дефектность не изучали, так как слюда этих размеров в виде монокристаллов мало используется в промышленности. Всего из трех изученных плавков было взято 373 пластины. Пластины слюды подсвечивают снизу и на участки их, свободные от неоднородностей, накладывают целлулоидные кружки диаметром 10, 20, 30, 40, 50 мм. Отношение площади, занятой кружками, ко всей площади пластины составляет величину, которая названа нами «коэффициентом полезной площади» (К). Этот коэффициент является количественной мерой оценки качества слюды. Для учета качества слюды по каждому типу дефектов в отдельности кружки накладывают так, что наличие других дефектов при этом игнорируют.

Коэффициент полезной площади по всем пластинкам одной фракции усредняют и вычисляют средневзвешенный коэффициент полезной площади для каждого образца по формуле:

$$K = \frac{\sum K_i \cdot S_i}{S}$$

где K_i — среднеарифметический коэффициент i — той фракции;
 S_i — площадь слюды соответствующей фракции; S — площадь всей слюды данного образца.

Площадь каждой из изученных пластин определяют исходя из веса пластины, удельного веса слюды и толщины пластины, которую измеряют с точностью до 0,1 мм. Также определяют площадь слюды каждой из фракций и всего образца в целом.

Так как в изученных плавках наиболее распространенными макроскопическими дефектами являются трещины и скелетные образования, то необходимо изучать коэффициент полезной площади по трещинам ($K_{тр}$) и по скелетным образованиям ($K_{ск}$). Коэффициенты полезной площади сопоставляют также с плотностью ямок травления [3].

Изложенная методика является простой, она близка к методике промышленной сортировки слюды и позволяет количественно сравнивать между собой степень пораженности кристаллов разными дефектами.

Как видно (см. таблицу), коэффициент полезной площади по трещинам для трех изученных плавков в 2—2,5 раза ниже, чем соответствующий коэффициент по скелетным образованиям. Это указывает на то, что для улучшения качества слюды необходимо в первую очередь обратить внимание на причины образования трещин и на совершенствование технологического процесса в направлении уменьшения их количества.

Коэффициент полезной площади слюды различных плавков, %

№ плавки	$K_{тр}$		$K_{ск}$	
	от—до	среднее значение	от—до	среднее значение
15	10—23	18	39—59	48
20	10—35	21	15—55	41
21	5—40	17,3	22—62	42,3

Так, в плавке № 20 в отличие от плавки № 15 после окончания кристаллизации проводили медленное охлаждение всего слитка (отжиг). В результате пластины этого опыта имеют максимальный $K_{тр}$ и выход крупных пластин (свыше 20×20 мм) в 5 раз выше, чем в опыте № 21 и в 12 раз выше, чем в опыте № 15.

Коэффициенты полезной площади ($K_{тр}$ и $K_{ск}$) обнаруживают значительные колебания. Наименьшие колебания коэффициентов наблюдаются в плавке № 15, а в плавке № 20 колебания $K_{тр}$ и $K_{ск}$ приблизительно равны и $K_{тр}$ обнаруживает меньшие колебания, чем в плавках № 15 и № 21. Последнее, вероятно, связано с отжигом слитка опыта № 20.

Максимальный суммарный коэффициент полезной площади ($K_{тр} + K_{ск}$) отмечен по опыту № 15, здесь же получен и максимальный общий выход годных пластин по сравнению с другими опытами.

То, что коэффициенты полезной площади по каждому из данных дефектов близки для разных плавов, отражает реальное положение дел, т. к. условия кристаллизации этих плавов (температурные режимы, химизм) также близки. Иначе говоря, те отличия, которые были в условиях кристаллизации плавов, сравнительно мало отразились на коэффициентах полезной площади. Близость K для разных плавов свидетельствует также о достаточной достоверности использованной методики.

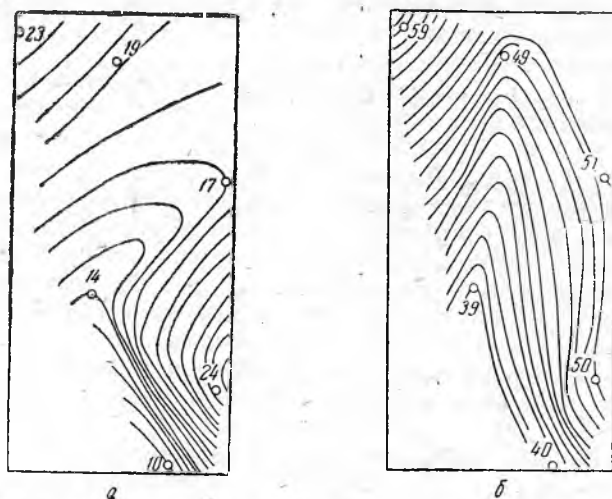


Рис. 1. Карты изолиний коэффициентов полезной площади по сечению слитка плавки № 15:
а — $K_{тр}$; б — $K_{ск}$ (кристаллизация происходила сверху вниз)

Изучение распределения коэффициентов полезной площади по слитку проводилось путем анализа карт изолиний значений K . При этом оказалось, что здесь нет устойчивых закономерностей. В одних случаях карты изолиний как будто отражают направление кристаллизации слитка и проявляют симметрию относительно осевой линии слитка (рис. 1б), в других случаях это не наблюдается (рис. 1а, 2). На рис. 2 отчетливо видны другие особенности распределения K : выявляются участки слюды пониженного качества в середине нижней части слитка, улучшение качества слюды наблюдается к периферии слитка. В верхней части слитка изолинии, как на рис. 2а, так и на рис. 2б, одинаковым образом опоясывают участок мелкокристаллического материала. Фрагментарность этих картин, очевидно, связана с недостаточным количеством отобранных образцов. Другая и, вероятно, более существенная причина заключается в том, что из-за резкой анизотропии скоростей роста кристаллов слюды в условиях их хаотического зарождения расплав рассекается кристаллами, возникшими в самом начале кристаллизации, на отдельные камеры. Дальнейшее снижение температуры в условиях малой скорости роста граней (001) слюды (которыми ог-

раничены камеры расплава) приводит к сильному переохлаждению расплава, что, с одной стороны, ведет к возникновению новых центров кристаллизации, с другой — к развитию скелетных образований. В результате возникновения новых центров кристаллизации камеры расплава рассекаются на более мелкие. Такая стадийность кристаллизации, идущая на фоне постоянно меняющегося переохлаждения расплава, приводит к тому, что кристаллы, взятые из одного места, могут оказаться выросшими в существенно различных условиях. Поэтому значения коэффициентов полезной площади для двух соседних кристаллов могут быть различными.

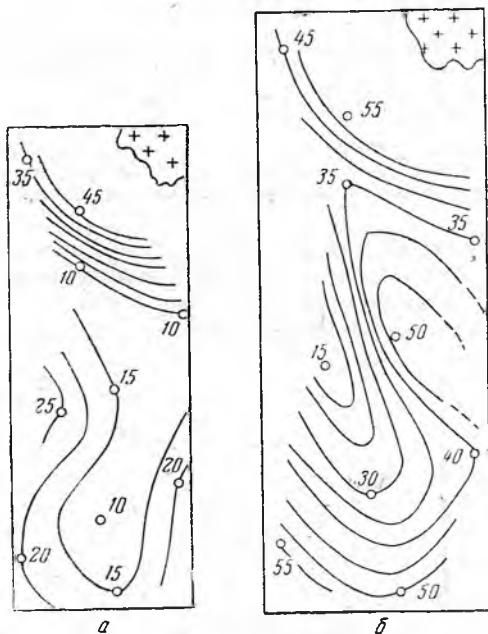


Рис. 2. Карты изолиний коэффициентов полезной площади по сечению слитка плавки № 20:

а — $K_{тр}$ б — $K_{ск}$ (кристаллизация происходила сверху вниз; вверху справа изображен участок мелкокристаллического материала).

Таким образом, в более сопоставимых условиях роста могут оказаться кристаллы, выросшие не в одном месте тигля, а кристаллы, имеющие приблизительно одинаковые размеры и выросшие в разных местах тигля. Действительно, в процессе изучения слюды было замечено, что кристаллы средних фракций имеют наибольшие коэффициенты полезной площади. На графиках зависимости $K_{тр}$ и $K_{ск}$ от площади пластины обнаруживается слабый максимум в районе размеров пластин 15—25 см² (рис. 3). Этот максимум выражен слабо потому, что при расщеплении слюды от больших пластин легко отделяются краевые части (осколки) с низкими значениями K . В результате коэффициент полезной площади по большим пластинам оказывается завышенным, а по пластинам малых и средних размеров — заниженным.

Коэффициенты корреляции (r) между $K_{тр}$ и $K_{ск}$, вычисленные по известным формулам [4, 5] для плавки № 15, 20 и 21 соответственно равны 0,49; 0,26 и 0,62.

Из этих данных видно, что коэффициент корреляции обнаруживает большие колебания, причины которых неясны. Отсутствие или слабая корреляция* между обоими коэффициентами отражает слабое сходство между картами изолиний для того и другого коэффициента.

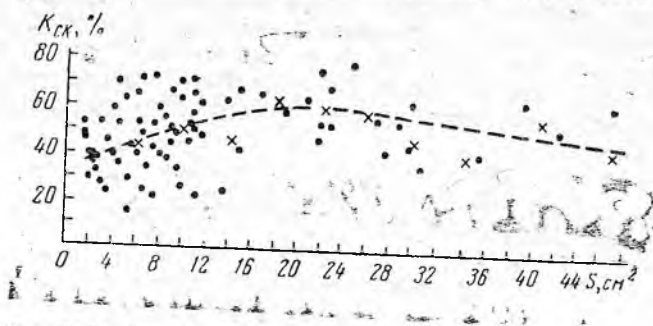


Рис. 3. График зависимости $K_{ск}$ от площади пластины для плавки № 15 (крестиками показаны усредненные значения $K_{ск}$ для соответствующего интервала площадей, равного 4 см^2).

О слабой корреляции между обоими коэффициентами свидетельствует также рис. 4. Аналогичные графики получены и по другим плавкам. Поскольку для возникновения трещин более благоприятны скелетные участки кристаллов, следовало ожидать большей корреляции.

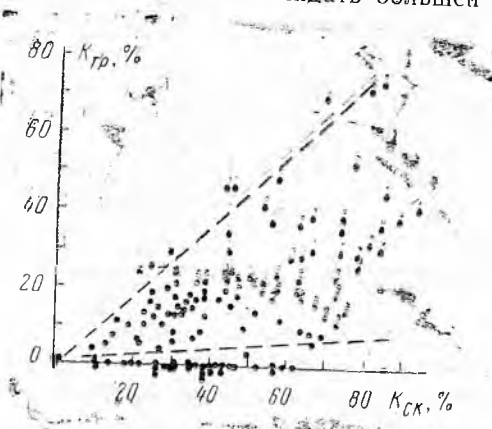


Рис. 4. График связи между $K_{тр}$ и $K_{ск}$ для плавки № 21 (пунктирные линии изображают границы областей связности)

Как видно (рис. 4), точки на графике группируются в основном внутри трех областей («областей связности»). Это становится более наглядным, если построить другой график, на котором по оси абсцисс откладывать отношение $K_{тр}/K_{ск}$, а по оси ординат — число пластин, в которых встречено данное отношение (рис. 5). Как видно, максимумы отношения $K_{тр}/K_{ск}$ соответствуют 0; 0,4—0,6 и 1. По нашему мнению, наличие областей связности обусловлено тем, что имеются скелетные образования и трещины разного происхождения. Так, имеются скелетные участки, образовавшиеся в пирамидах роста призмы (110), в пирамидах роста пинакоида (010) и в пирамидах роста базопинакоида (001). Те и другие отличаются морфологически. Способность к трещинообразованию у слюды в пределах скелетных участков указанных трех

* При числе измерений около 10 с вероятностью 95% можно утверждать, что при $r < 0,6$ нет корреляции, при $r > 0,6$ есть корреляция, при $r > 0,7$ весьма значительная корреляция [4].

видов должна быть разная, что и определяет наличие дискретных областей связности. С другой стороны, имеются трещины разного происхождения: трещины, возникшие в процессе кристаллизации; небольшое количество трещин возникает при охлаждении слитка и, наконец, какая-то часть трещин образуется при его механической разделке.

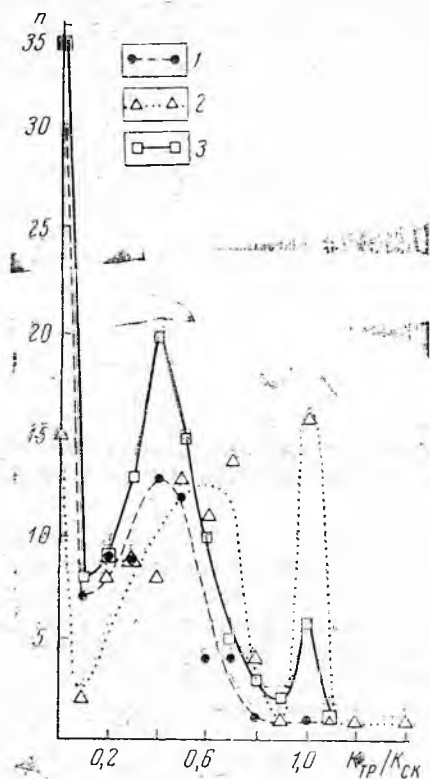


Рис. 5. График, связывающий отношение $K_{тр}/K_{ск}$ с числом измерений:

1 — плавка № 15; 2 — плавка № 20; 3 — плавка № 21

С каждым из этих этапов трещинообразования может быть связано резкое, скачкообразное ухудшение качества кристаллов. Для пластин, являющихся осколками краевых частей более крупных кристаллов, характерны $K_{тр}$ и $K_{ск}$ равные 0. Между коэффициентами полезной площади и плотностью ямок травления не удалось установить корреляции, по-видимому, из-за небольшого количества наблюдений (6—10) и больших колебаний (в пределах одного порядка) плотности ямок травления. Наиболее значимый коэффициент корреляции, равный 0,51, найден между $K_{тр}$ и плотностью ямок травления в плавке № 15. Возможно, что при большем количестве наблюдений должна обнаружиться корреляция между K и плотностью ямок травления. Причем корреляция может наблюдаться лишь с одним из коэффициентов полезной площади (вероятней всего, с коэффициентом полезной площади по трещинам), т. к. между обоими коэффициентами полезной площади нет корреляции.

Таким образом, как видно из изложенного, количественная оценка дефектности слюдяных слитков приводит к ряду интересных результатов, которые могут быть использованы в технологической практике.

Литература

1. Анникин И. Н., Рудич К. Н. Условия кристаллизации и некоторые свойства искусственного фторфлогопита и других продуктов синтеза. Тр. ВНИИП, т. 4, вып. 2, 1960.
2. Анникин И. Н. Некоторые условия кристаллизации фторфлогопита из системы $K_2O-MgF_2-Al_2O_3-MgO-SiO_2$. «Неорганические материалы», т. 3, № 11, 1967.
3. Анникин И. Н., Петров Т. Г., Трейвус Е. Б. Некоторые особенности дефектного строения кристаллов искусственной слюды (фторфлогопит). «Неорганические материалы», т. 6, № 3, 1970.
4. Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М., 1961.
5. Щиголев Б. М. Методы обработки наблюдений. Астрономический календарь, постоянная часть. М., 1962.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

Ленинградский государственный университет

В. С. БАЛІЦКИЙ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОДНОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ОКОЛОПОЛОСТНОГО МЕТАСОМАТОЗА И РОСТА КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Образование хрусталеносных полостей в миароловых пегматитах связано с процессами изменения вмещающих пород. Многочисленными исследователями хрусталеносных пегматитов в различных районах нашей страны и за рубежом установлено, что после завершения этапа магматической кристаллизации наиболее ранним процессом изменения вмещающих пород является альбитизация [2, 4, 5]. Затем (во времени) ее сменяет серицитизация (жильбертитизация), после которой следует стадия образования монтмориллонита, нонtronита, каолинита и других минералов. В то же время в кристаллах, растущих в полостях пегматитов, происходит закономерная смена отдельных зон роста и поколений с присущими им типоморфными особенностями [1, 8]. В частности, при изучении миароловых пегматитов Центрального Казахстана было установлено, что в полизональных кристаллах рост зон дымчатого кварца происходил одновременно с выщелачиванием и альбитизацией околополостных пород. Более поздние цитриновидная и бесцветная зоны роста кристаллов кварца формировались уже на фоне выщелачивания и серицитизации пород. В тесной ассоциации с цитриновидным и бесцветным кварцем и серицитом находится основная масса флюорита, хотя начало кристаллизации его связано во времени с ростом поздних зон дымчатого кварца.

Исследования также показали, что характер и интенсивность процессов изменения околополостных пород во многом определяется составом и степенью дифференцированности пегматитовых тел. Так, в кварц-полевошпатовых (25—50% кварца) и существенно полевошпатовых (кварца менее 25%) телах непосредственно к полостям растворения примыкают породы преимущественно альбитового состава с ячеистой и кавернозной текстурой (т. н. «альбитовая губка»). Затем (в сторону от полости) ее сменяет порода, в которой микроклин нацело замещен альбитом, а кварц полностью выщелочен; далее фиксируется зона пород с полностью альбитизированным микроклином, но с незатронутым выщелачиванием кварца. И, наконец, следуют неизменные породы. Наиболее интенсивно изменены полевошпатовая и графическая зоны пегматитов, расположенные в придонных частях хрусталеносных погребов. Не-

Баланс привноса-выноса компонентов при альбитизации гранитов, вмещающих
хрусталеносный погреб*
(по А. Н. Лукашеву)

Компоненты	Гранит, объемный вес 2,5			Измененный гранит, объемный вес, 2 0			
	Вес. %	Пересчет на 100%	Содержание, кг/м ³ × 10	Вес. %	Пересчет на 100%	Содержание, кг/м ³ × 10	Привнос (+) Вынос (-)
SiO ₂	76,51	76,08	1902	66,26	65,86	1317	-585
TiO ₂	0,10	0,10	2	0,40	0,40	8	+6
Al ₂ O ₃	12,56	12,49	312	19,03	18,90	378	+66
Fe ₂ O ₃ +FeO	1,85	1,83	46	0,98	0,97	19	-27
MnO	0,17	0,17	4	0,04	0,04	1	-3
MgO	0,29	0,29	7	0,24	0,24	5	-2
CaO	0,70	0,70	18	1,25	1,24	25	+7
Na ₂ O	3,70	3,68	92	9,92	9,85	197	+102
K ₂ O	4,00	3,98	100	0,46	0,46	9	-91
Прочие	0,16	0,16	4	0,08	0,08	2	-2
H ₂ O+ппп	0,37	0,37	9	1,56	1,55	31	+22
F ₂	0,15	0,15	4	0,41	0,41	8	+4
Сумма	100,56	100,00	2500	100,63	100,00	2000	-500

* Здесь и в таблицах 2, 3, 4 пересчет привноса-выноса химических компонентов произведен по методу А. Е. Карякина [5].

редко эти процессы распространяются и во вмещающие граниты и, как правило, сосредоточены также под хрусталеносными погребам.

Альбитизация пегматитов и гранитов сопровождается более или менее интенсивным выносом кремнезема и калия и в меньшей степени железа; привносятся натрия и увеличивается содержание алюминия (табл. 1). Серицитизация накладывается на альбитизированные породы с привносом калия и максимально развита в зоне «альбитовой губки» (табл. 2).

В полевошпато-кварцевых (50—80% кварца) и кварцевых (кварца более 85%) телах образование полостей растворения сопровождается в основном мусковитизацией и серицитизацией окологранных пород; альбитизация имеет весьма ограниченное распространение.

Таблица 2

Баланс привноса-выноса компонентов при образовании десилицированных гранитов под хрусталеносным погребом
(по А. Н. Лукашеву)

Компоненты	Гранит, объемный вес 2,5			Измененный гранит, объемный вес 1,8			
	Содержание, %	Приравненное к 100%	Содержание, кг/м ³ × 10	Содержание, %	Приравненное к 100%	Содержание, кг/м ³ × 10	Привнос (+) Вынос (-)
SiO ₂	76,25	76,14	1903,5	66,18	66,16	1191,24	-712
TiO ₂	0,22	0,22	5,5	0,05	0,05	0,90	-4
Al ₂ O ₃	12,67	12,64	316,0	18,46	18,46	322,8	+6
Fe ₂ O ₃ +FeO	1,10	1,10	27,5	1,31	1,31	23,58	-4
MnO	0,09	0,09	2,25	0,01	0,01	0,18	-2
MgO	0,18	0,18	4,5	0,45	0,45	8,10	+3
CaO	0,62	0,62	15,5	0,50	0,50	9,00	-6
Na ₂ O	3,80	3,80	95,0	3,90	3,96	71,28	-22
K ₂ O	4,33	4,32	108,0	8,60	8,60	154,8	+42
Прочие	0,10	0,10	2,5	0,07	0,07	1,26	1
H ₂ O+ппп	0,52	0,52	13,0	0,37	0,37	6,66	-7
F ₂	0,27	0,27	6,75	0,06	0,06	1,08	-5
Сумма	100,15	100,00	25000	100,02	100,00	1800	-790

В ряде пегматитовых тел, имеющих состав средний между кварц-полевошпатовыми и полевошпато-кварцевыми пегматитами, формирование полостей растворения сопровождается образованием кварц-серицит-альбитового парагенезиса.

Следует отметить, что независимо от характера изменения вмещающих пород, последние с приближением к полости характеризуются все возрастающим выносом из них кремнезема (и ряда других компонентов, которые уже определяются типом изменения пород). В то же время непосредственно в полости происходит рост относительно многочисленных и иногда довольно крупных кристаллов кварца, а также микроклина, альбита, флюорита и других минералов. Это, с учетом относительной замкнутости полостей, позволяет считать, что образование кристаллов кварца в них происходит за счет кремнезема, выщелоченного из вмещающих пород. Выщелачивание же кварца из вмещающих пород и рост его в полостях могут сопровождаться в зависимости от конкретных условий процессами альбитизации и серицитизации.

Указанные выводы проверены экспериментально. Особенности перераспределения компонентов во время изменения пород позволили применить для этих целей метод температурного перепада, широко используемый при искусственной перекристаллизации кварца и других минералов [10]. Остальные условия опытов (термодинамические параметры, состав растворов и т. п.) подбирались согласно данным, полученным при минералого-геохимических исследованиях пегматитов и особенно при термобарометрии минералов по газовой-жидким включениям [7, 9].

Воссоздание процессов выщелачивания и альбитизации гранитов и пегматитов с одновременным ростом кристаллов кварца проводилось в жаропрочных стальных автоклавах, имеющих двухсекционный обогрев, позволяющий создавать в автоклаве две (нижнюю и верхнюю) температурные зоны. Устройства терморегулирования позволяли задавать (и при желании изменять) величину температурного перепада (ΔT) и тем самым регулировать интенсивность конвекционных потоков и массообмена в автоклаве. Контроль за температурой в нижней (T_n) и верхней (T_v) частях автоклава и давлением (P) осуществлялся по внутренним хромель-копелевым термопарам и манометрам.

Для более интенсивного прохождения процесса в качестве исходного раствора был взят однократный водный раствор карбоната натрия. Изменению подвергались массивные граниты со сравнительно простым минеральным составом (кварц — 35—30%; микроклин, часто пертитизированный — 65—60%; биотит — 5—1%; аксессуарные — флюорит, апатит, циркон), графический и субграфический кварц-микроклиновый и кварц-альбитовый пегматит, а также микроклин-пертит и альбит из полевошпатовой зоны пегматита. Породы выпиливались в виде кубиков объемом до 50 см³ и пластинок толщиной 0,5—1 см и подвешивались в нижней и верхней зонах автоклава. Насыщение раствора кремнеземом достигалось за счет растворения мелко раздробленного кварца, помещенного в нижней зоне автоклава. По интенсивности растворения кварца-шихты в нижней зоне автоклава и нарастания новообразований кварца в верхней зоне возможно было судить о степени относительного недосыщения-пересыщения раствора кремнеземом.

Опыты проводились при температуре T_n 340°C, $P=400$ атм и ΔT в различных опытах от 5 до 30°C с продолжительностью от 10 до 150 суток. В результате выяснилось, что граниты и пегматиты, помещенные в нижней более горячей части автоклава интенсивно выщелочены. В опыте, продолжавшемся 10 суток при $\Delta T=30^\circ\text{C}$, кварц из пластинок гранита и пегматита оказался выщелоченным полностью и первоначально массивная порода превратилась в кавернозную и губчатую (рис. 1). Микроклин-пертит в этих условиях оказался более устойчивым мине-

ралом и разрушился только на глубину до 1 мм. Альбит пертитовых вrostков обнажился на поверхности образцов в виде ячєстных и причудливых узоров, не отличимых от текстур выщелоченных микроклин-пертитов блоковых и полевошпатовых зон пегматитов. В кварц-альбитовом графическом пегматите выщелоченным оказался только кварц. Порода после опыта по своему облику стала не отличимой от «альбитовой губки» придонных частей хрусталеносных пегматитов (рис. 1).

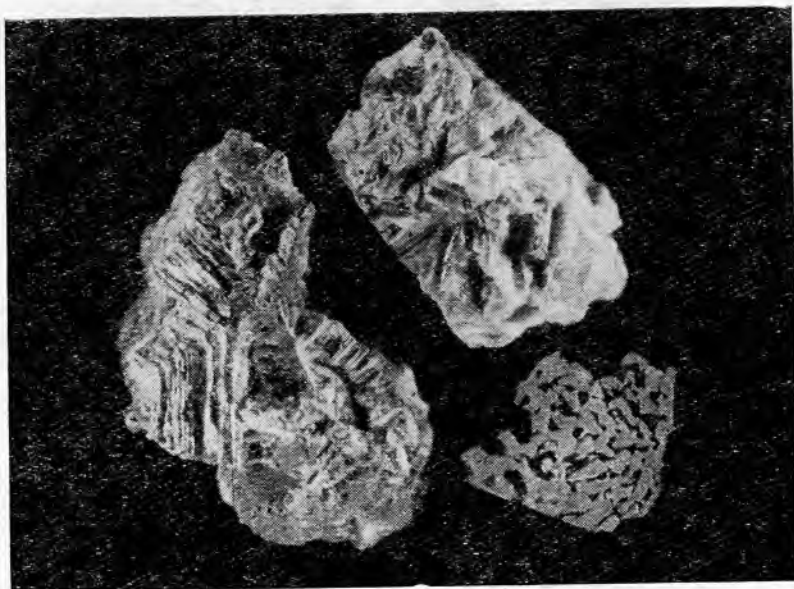


Рис. 1. Искусственно выщелоченные гранит (1) и кварц-альбитовый пегматит (2).
3—природный выщелоченный кварц-альбитовый пегматит («альбитовая губка»).
Нат. вел.

Листочки и агрегаты биотита в граните и пегматите заместились тонковолокнистым агрегатом рибекита и акмита, а аксессуарный флюорит и апатит—гидросиликатом кальция типа окенита (минеральные новообразования диагностированы оптическими и рентгенометрическими методами). Серицит, развитый первоначально по пертитовым вrostкам альбита, частично разрушился. Уменьшение температурного перепада (до 10—5°C) привело к тому, что наряду с выщелачиванием кварца микроклин начал замещаться альбитом (рис. 2). Причем с уменьшением величины температурного перепада интенсивность альбитизации возросла.

В верхней, относительно менее нагретой, зоне автоклава изменения гранитов и пегматитов носят иной характер. Зерна первичного кварца в гранитах и пегматитах, как это уже отмечалось ранее [3], разрослись в виде многочисленных кристаллов, а микроклин заместился альбитом. При неполном замещении зерен микроклина альбитом на образцах гранита и пегматита отчетливо видна оторочка альбитизации (рис. 3). Биотит также замещен рибекитом и акмитом, а серицит на участках полной альбитизации микроклина разрушился и исчез. По флюориту развился уже не гидросиликат, а кальцит; апатит остался без изменений. Кристаллики кварца, растущие в этих условиях, окрасились после гамма-облучения в дымчатый цвет.

Результаты опытов, проводившихся при температурном перепаде равном 5, 10 и 30°C, показали, что интенсивность альбитизации микроклина и рибекитизации биотита возрастает при уменьшении величины температурного перепада. В противном случае (при $\Delta T=30^\circ\text{C}$) на поверхности образцов зарождаются многочисленные кристаллики кварца;

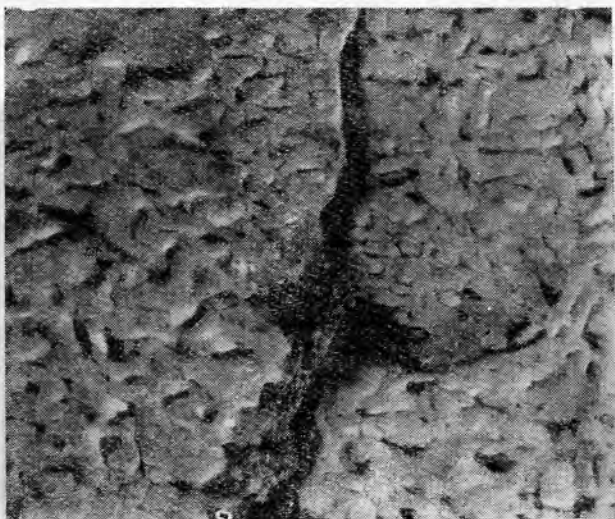


Рис. 2. Искусственно полученные псевдоморфозы замещения альбита по микроклину в графическом кварц-микроклиновом пегматите. Кварц выщелочен. В трещинке в центре снимка—рибекит, образовавшийся по биотиту. Увел. в 3 раза

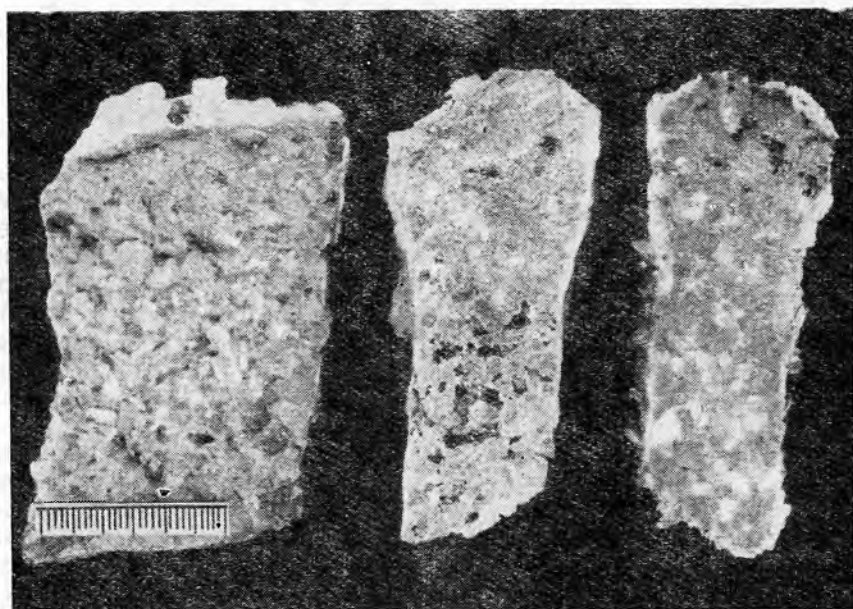


Рис. 3. Характер изменения гранита в различных зонах автоклава. Слева снимка — исходный гранит; в центре — выщелоченный гранит из нижней зоны автоклава; справа — гранит с оторочкой альбитизации и новообразованными кристалликами кварца из верхней зоны автоклава. Увел. $\times 0,75$.

толщина оторочек новообразований резко сокращается. О скорости замещения микроклина альбитом можно судить по мощности альбитовых оторочек, которые в опытах, длившихся 10, 24 и 100 суток (при прочих равных условиях), оказались равными соответственно 0,25, 0,5 и 0,7 мм.

При альбитизации кварц-полевошпатового пегматита перераспределение компонентов в рассматриваемых условиях (табл. 3) весьма напоминает природный процесс (табл. 1).

Таблица 3

Баланс привноса-выноса компонентов при альбитизации кварц-полевошпатового пегматита под воздействием карбонатно-натриевых щелочных растворов

Компоненты	Кварц-полевошпатовый пегматит, объемный вес 2,51			Измененный кварц-полевошпатовый пегматит, объемный вес 2,43			
	Вес. %	Пересчет на 100%	Содержание, кг/м ³	Вес. %	Пересчет на 100%	Содержание, кг/м ³	Привнос (+) Вынос (-)
SiO ₂	77,64	77,49	194,49	75,55	75,86	184,34	-10,15
TiO ₂	0,10	0,10	0,25	0,07	0,07	0,17	-0,08
Al ₂ O ₃	11,61	11,59	29,09	12,99	13,05	31,71	+2,62
Fe ₂ O ₃	0,24	0,24	0,60	0,83	0,83	2,01	+1,41
FeO	0,04	0,04	0,1	Не опр.			
MnO	0,02	0,02	0,05	Сл.	Сл.	Сл.	-0,05
MgO	0,12	0,12	0,30	0,52	0,52	1,26	+0,96
CaO	0,17	0,16	0,40	0,50	0,50	1,21	+0,81
Na ₂ O	3,30	3,30	8,28	4,62	4,64	11,21	+2,93
K ₂ O	6,40	6,39	16,05	3,81	3,83	9,90	-6,15
SO ₃	0,03	0,03	0,7	Не опр.			
H ₂ O+ппп	0,55	0,55	1,38	0,70	0,70	1,70	-0,33
Сумма	100,22	100,00	251,59	99,59	100,00	243,51	-8,09

Серицитизацию гранитов и пегматитов с одновременным ростом кристаллов кварца осуществили в других условиях. Исходя из того, что в природных объектах серицитизация развивается в основном по альбитизированным породам, а кварц ассоциирует с серицитом и флюоритом, в качестве исходного были взяты водные растворы фторидов (5—10% KF и др.), которые в ряде опытов подкислялись плавиковой кислотой до pH 3,5—4. Размещение образцов в автоклавах было таким же, как и в описываемых выше опытах.

Опыты проводились при $T_n=330-320^\circ\text{C}$, $P=300\text{ атм}$ и $\Delta T = 30-40^\circ\text{C}$. Наиболее продолжительным был опыт, длившийся 60 суток. В результате выяснилось, что в нижней зоне автоклава из гранитов и кварц-альбитовых графических пегматитов был интенсивно выщелочен кварц, а поверхность альбита (в случае подкисленного раствора) покрылась налетом шелковистого и тонкокристаллического чешуйчатого серицита. Микроклин приобрел характерную темно-бурую окраску и покрылся налетом тонкодисперсного минерала—ноитронита (?). Такой же налет глиноподобного минерала приобрели образцы гранита (в параллельных опытах, проводившихся в аналогичных условиях, но в растворе, неподкисленном плавиковой кислотой, подобного налета на образцах не отмечено). Зерна биотита во всех опытах замещены тонкокристаллическим агрегатом амфибола. Вокруг зерен биотита появилась бурая оторочка гидроокислов железа.

В верхней зоне автоклава на зернах первичного кварца, а также на специально подвешенных монокристалльных (ромбоэдрических) затравках кварца происходил рост кристаллов кварца. Следует отметить, что новообразования кварца имеют весьма значительные дефекты, на-

поминающие в деталях формы роста кристаллов кварца, ассоциирующихся в пегматитах с серицитом и флюоритом, и после ионизирующего облучения не темнеют (рис. 4).

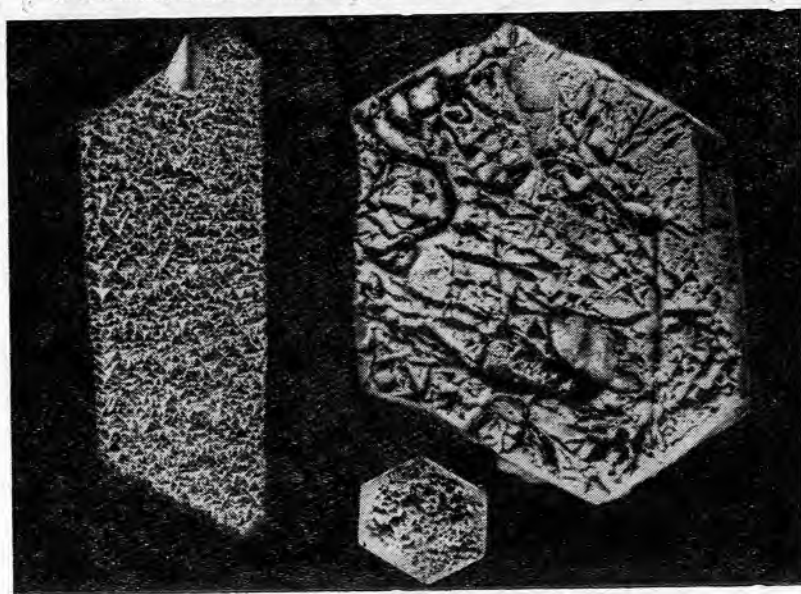


Рис. 4. Характер регенерации кварца, выращенного во фторидном растворе (слева и внизу снимка), и природного кристалла, ассоциирующего с флюоритом и серицитом. Нат. вел.

Таблица 4

Баланс привноса-выноса компонентов из гранита под воздействием подкисленного фторидно-калиевого раствора

Компоненты	Гранит неизменный, объемный вес 2,40			Измененный гранит после опыта, объемный вес 2,35			
	Вес. %	Пересчет на 100%	Содержание, кг/м ³	Вес. %	Пересчет на 100%	Содержание, кг/м ³	Привнос (+) Вынос (-)
SiO ₂	75,98	76,17	182,80	75,15	75,53	177,39	-5,41
TiO ₂	0,36	0,36	0,86	0,24	0,24	0,56	-0,30
Al ₂ O ₃	12,01	12,04	28,29	12,37	12,46	29,37	+0,48
Fe ₂ O ₃ +FeO	0,95	0,95	2,28	1,04	1,04	2,44	+0,16
MgO	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,09	+0,04
CaO	0,69	0,69	1,65	0,48	0,48	1,12	-0,52
MnO	0,03	0,03	0,07	0,03	0,03	0,07	±0,00
Na ₂ O	3,97	3,98	9,55	3,25	3,27	7,68	-1,87
K ₂ O	5,10	5,12	12,28	6,54	6,56	15,47	+3,19
H ₂ O+ппп	0,40	0,40		0,37	0,37		
F ₂	0,24	0,24	0,57	Не опр.			
Сумма	99,75	100,00	238,39	99,51	100,00	234,19	-4,23

По альбиту в этих условиях также развивается тонкочешуйчатый серицит и нонтронит (?). Микроклин остается без изменений. В процессе изменения гранитов помимо кремнезема из них выносился натрий, высвобождающийся при замещении альбита серицитом (табл. 4). С образованием последнего связано увеличение в измененной породе содержания калия (табл. 2).

Иная картина наблюдалась при воздействии на такие же граниты чистой воды. Опыты проводили в жаропрочных автоклавах объемом до 8 л*. Образцы гранитов подвешивали в нижней и верхней зонах автоклава и выдерживали в них в течение 30 суток при $T_n=340^\circ\text{C}$, $T_v=280^\circ\text{C}$ и $P=400$ атм. Результаты анализа раствора после опыта свидетельствуют о выносе из гранита главным образом кремнезема (150 мг/л). Остальные компоненты были выщелочены в относительно небольшом количестве (до десяти мг/л, из которых половина приходится на окись натрия).

Микроскопическое изучение шлифов показало, что характер изменения гранитов, находившихся в нижней и верхней зонах одного и того же автоклава, различен. В первом случае кварц из гранитов вынесен, а вместо него образовались характерные каверны выщелачивания; во втором случае видны новообразования кварца, ассоциирующие с серицитом. Последний развивается по микроклину, причем в более нагретой (нижней) зоне автоклава этот процесс происходит интенсивнее. Зерна биотита в обеих зонах автоклава частично замещены хлоритом. В целом процесс носит гидролизный характер. Разница в интенсивности его протекания в двух температурных зонах обусловлена различной концентрацией (за счет наличия температурного перепада) кремнезема, калия и других компонентов.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что образование кристаллов кварца может сопровождаться различными по характеру изменениями гранитов и пегматитов. Характер и интенсивность этих процессов при выбранных температурах и давлениях полностью определяются составом воздействующих растворов, величиной и направлением изменения температурного перепада между зонами растворения и кристаллизации кварца. Так, при взаимодействии гранитов и пегматитов со щелочными карбонатно-натриевыми растворами, одновременно происходят процессы выщелачивания, альбитизации и образования кварца. При резком недосыщении раствора кремнеземом граниты и пегматиты разрушаются с образованием полостей растворения. В растворах, близких к насыщению кремнеземом, кварц выщелачивается медленно, а калиевые шпаты замещаются альбитом. При слабом пересыщении раствора кремнеземом начинается кристаллизация кварца с одновременной и относительно интенсивной альбитизацией полевых шпатов. И, наконец, в условиях высокого перенасыщения раствора кремнеземом происходит интенсивная кристаллизация кварца, а альбитизация полевых шпатов протекает значительно медленнее.

Во фторидно-калиевых растворах выщелачивание гранитов и пегматитов в более нагретой зоне сопровождается серицитизацией альбита, в то время как калиевый полевой шпат заметных изменений не претерпевает. В менее нагретой зоне образуются кристаллы кварца. В целом процесс изменения пород и роста кристаллов протекает значительно менее интенсивно, чем в щелочных карбонатно-натриевых растворах. При взаимодействии чистой воды с этими же породами последние выщелачиваются и изменяются несравненно слабее, чем во фторидно-калиевых растворах. Вынос кварца из гранита в более нагретой зоне автоклава сопровождается серицитизацией калиевого полевого шпата, в менее нагретой происходит кристаллизация новообразований кварца; серицитизация микроклина проявляется слабее.

Несмотря на разницу протекаемых процессов, все они способствуют, с одной стороны, выщелачиванию гранитов и пегматитов и образованию в них полостей растворения, а с другой — росту кристаллов кварца. При сопоставлении результатов экспериментов и природных процессов выявляется много общих черт. Процессы выщелачивания, се-

* Опыты проведены совместно с Н. А. Козыршиным.

рицитизации и кристаллизации кварца в телах полевошпато-кварцевого и кварцевого составов, воспроизводятся при взаимодействии чистой воды с гранитами, выщелачивание, альбитизация и рост кристаллов дымчатого кварца в пегматитовых телах кварц-полевошпатового и полевошпатового составов почти не отличимы от результатов взаимодействия аналогичных пород со щелочными карбонатно-натриевыми растворами. Последующая серицитизация альбитизированных пород и рост кристаллов кварца (не темнеющих после ионизирующего облучения) воспроизводятся в общих чертах воздействием на граниты и пегматиты фторидных почти нейтральных растворов.

Л и т е р а т у р а

1. Балицкий В. С., Самойлович М. И., Новожилов А. И., Ступаков Г. П. О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия. Минералог. сб. № 20, вып. 3, 1966.
2. Гинзбург А. И., Родионов Г. Г. и др. Вопросы геологии и генезиса пегматитов. В сб.: «Геология месторождений редких ископаемых элементов», вып. 22, 1964.
3. Григорьев Д. П., Лушников В. Г. О кристаллизации кварца на граните и пегматите. Тр. ВНИИСИМС, т. VIII, Изд-во «Недра», 1964.
4. Дмитриев Л. В. Гранитные пегматиты Центрального Казахстана. Материалы ВСЕГЕИ, нов. серия, вып. 29, 1960.
5. Захарченко А. И. О физико-химических условиях образования пегматитов. «Геохимия», 1965, № 11.
6. Карякин А. Е. Вмещающие породы — источник материала для минералов хрусталеносных гнезд. Зап. ЛГИ, т. 3, вып. 2, 1955.
7. Наумов В. Б., Балицкий В. С., Хетчиков Л. Н. О соотношении температур образования, гомогенизации и декрепитации газово-жидких включений. Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 1.
8. Плескова М. А., Балицкий В. С. Типоморфные особенности и условия образования флюорита в пегматитах Центрального Казахстана. Минералог. сб., № 20, вып. 4, 1966, Изд-во Львовск. ун-та.
9. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Гаспарянц Н. Р. О возможности определения химического состава и концентрации минералообразующих растворов по химическому составу газово-жидких включений в минералах. Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 5.
10. Walker A., Buchler E. Growing large quartz crystals. Ind. and Engng Chem., 1950, vol. 42, № 7.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

С. С. ГОРОХОВ, А. Г. ДАВЫДЧЕНКО,
Е. Е. ЛИСИЦЫНА

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛЬМАНДИНА ЮЖНОУРАЛЬСКИХ ЭКЛОГИТОВ ПРИ ДАВЛЕНИИ 10—25 кб И ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 1500°C

В последние годы большое внимание уделяется изучению минералов и горных пород при высоких температурах и давлениях [1, 2, 3, 4]. В нашу задачу входило исследование фазового превращения граната из эклогитов д. Шубино (Ю. Урал). Кристаллы этого минерала имеют ромбододекаэдрическую форму, идиобластичны и достигают в поперечнике 10 мм. Показатель преломления их — 1,800. Центральные части кристаллов содержат мельчайшие включения глаукофана, омфацита, эпидота, рутила. Химический состав граната (в %): SiO_2 —39,76; TiO_2 —3,17; Al_2O_3 —18,19; Fe_2O_3 —2,94; FeO —21,1; MnO —0,70; CaO —7,70; MgO —4,96; Na_2O —0,27; K_2O —0,24; H_2O^- —0,12; H_2O^+ —0,25; сумма—100,21 (альмандин—53; пироп—21,6; гроссуляр—13,3; андрадит—10,5; спессартин—1,6).

Изучение поведения альмандина при воздействии на этот минерал высоких давлений и температур проводилось на установках одноосного сжатия с внутренним нагревом образцов в контейнерах из литографско-

го камня. Мелкоизмельченный увлажненный гранат помещали в цилиндрический графитовый нагреватель с внутренним диаметром 10 мм и высотой 12—14 мм, который в свою очередь вставляли в цилиндрическое отверстие контейнера. Температуру в образце определяли по данным градуировок или непосредственно платино-платинородовой или хромель-алюмелиевой термопарами, горячие спай которых находились в центральной части рабочей камеры. Присутствие воды (до 10% веса образца) несколько снижало температуру плавления граната. Температурный перепад как по вертикали (от центра образца к торцам), так и в горизонтальном направлении (от нагревателя к оси цилиндра) составлял около 150°C. Давление определяли калибровкой по точкам полиморфных переходов висмута и таллия.

Опыты проводили следующим образом. При определенном давлении образец нагревали до температуры, несколько превышающей температуру плавления, и в этом режиме систему выдерживали 5 мин. Затем без изменения давления за несколько секунд температуру снижали до заданной и сохраняли в течение 30 мин. Образец закаливали снижением температуры до 150—200°C в течение 5—10 сек с последующим снижением давления до атмосферного и охлаждением образца до комнатной температуры.

Для определения температуры плавления граната и изучения явлений перекристаллизации в твердом состоянии образец нагревали до необходимой температуры, выдерживали его при этой температуре в течение 30 мин, а затем закаливали.

Результаты экспериментов показали, что при давлении 10 кб гранат плавится в интервале температур 1000—1100°C. Медленное охлаждение расплава ведет к кристаллизации магнетита, шпинели, мелилита (?), анортита, моноклинного пироксена, оливина. Магнетит кристаллизуется одним из первых минералов. Он образует мельчайшие (размером 1—2 мк) идиоморфные кристаллы и скелетные сростки их, а также неправильные более крупные (до 0,2 мм) выделения, в некоторых случаях окруженные бурыми окислами железа.

В тесной ассоциации с магнетитом кристаллизуется шпинель в виде бесцветных или светло-зеленых октаэдров, реже ромбододекаэдров. Содержание этих минералов в продуктах кристаллизации не превышает 2—5%. Изредка встречаются изометричные прямоугольные кристаллы бесцветного одноосного отрицательного минерала с прямым погасанием относительно нерезко выраженной спайности. Предположительно этот минерал определен как мелилит (геленит).

Плагноклаз является преобладающим минералом, кристаллизующимся при давлении 10 кб. Он выделяется вслед за магнетитом и шпинелью. Минерал представлен удлиненно-призматическими, иногда шестоватыми кристаллами, достигающими в длину 1 мм. Двойников в шлифах не обнаружено. Оптические константы ($2V_{Np}=76^\circ$, $N_g=1,586$, $N_p=1,579$) характеризуют его как анортит.

В интерстициях между табличками анортита наблюдаются мелкие (до 0,1 мм) короткопризматические светло-желтые кристаллы высокопреломляющего минерала с прямым погасанием относительно слабо выраженной спайности, идентифицируемого как оливин. Наряду с оливином встречаются мелкие зерна моноклинного пироксена, кристаллизующегося в незначительных количествах вслед за плагноклазом. Новообразований граната при этом давлении не наблюдается, что свидетельствует о его неустойчивости в данных условиях.

При давлении 15 кб в основном кристаллизуется пироксен. При медленном понижении температуры образуются короткостолбчатые и удлиненные кристаллы с хорошо развитыми гранями призмы, иногда оканчивающимися гранями дипирамиды. Размеры кристаллов варьи-

руют в пределах 0,05—0,5 мм. При быстром охлаждении пироксен кристаллизуется в виде сферолитов, иногда концентрирующихся вокруг магнетита. Оптическая характеристика ($N_g=1,743$; $N_p=1,725$; угол cN_g до 42° , $2V_{N_g}=47-49^\circ$) и результаты рентгеновского исследования минерала* позволяют отнести его к группе авгита, а при большом содержании титана в исходном гранате — к титанистому авгиту (Nm и Np — буро-фиолетовый, N_g — буровато-желтый) [6]. Пироксен, особенно в высокотемпературных зонах, тесно ассоциирует с мелкими идиоморфными кристаллами и скелетными образованиями магнетита, образуя взаимные дендритовидные прорастания. Анортит при давлении 15 кб встречается в меньшем количестве, а присутствие оливина, шпинели и меллита в этих условиях, как и при более высоких давлениях, не установлено.

Минимальное давление, при котором появляются новообразования граната, кристаллизующегося совместно с магнетитом, реже с титанавгитом — 15 кб. При увеличении давления содержание граната возрастает, а при 25 кб происходит полная перекристаллизация исходного размельченного материала в гранат. Гранат, особенно при высоких давлениях, кристаллизуется в виде крестообразных форм скелетного роста, но чаще представлен идиоморфными ромбододекаэдрами и тетрагонтриоктаэдрами в виде отдельных кристаллов (размером до 0,8 мм) и их сростков. Синтезированный при различных давлениях гранат имеет сходные оптические свойства ($N=1,803$) и рентгенографическую характеристику с исходным гранатом. Рентгенограмма граната, полученного при 20 кб, аналогична рентгенограмме граната, образовавшегося при 25 кб, и рентгенограмме исходного образца.

Основная масса граната образуется в процессе перекристаллизации исходного образца в твердом состоянии, однако при давлении 25 кб в ряде опытов гранат, по-видимому, кристаллизуется из расплава. В большинстве исследуемых образцов присутствует стекло, состав и количество которого в зависимости от условий образования (T и P) заметно варьирует. Стекло, полученное в результате плавления граната при 25 кб, имеет показатель преломления 1,780, близкий показателю преломления граната. В процессе кристаллизации расплава при 15 кб с образованием титан-авгита и граната показатель преломления оставшегося стекла снижается до 1,700. У стекла из остаточного расплава после кристаллизации анортита и титан-авгита при 10 кб показатель преломления равен 1,660. Эти данные свидетельствуют о дифференциации вещества в процессе последовательной кристаллизации минеральных фаз.

Исходя из состава исходного граната, изучаемую систему можно рассматривать как шестикомпонентную: $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-FeO-MgO-CaO$ (TiO_2 и MnO — компоненты-примеси). Наиболее полным устойчивым минеральным парагенезисом данной системы при постоянных внешних условиях (P и T Const) является шестиминеральный парагенезис. Следовательно, ассоциация минералов, полученных при 10 кб: магнетит+шпинель+анортит+мелилит+пироксен+оливин, возможно, представляет собой невариантный парагенезис. Присутствие стекла является, очевидно, следствием недостаточной длительности опыта при температуре невариантной точки ввиду значительного замедления скорости кристаллизации при понижении температуры. Об этом свидетельствует мелкозернистость наиболее поздних минеральных образований — оливина и пироксена.

Характер минералообразования в исследуемой системе в некоторой степени приближается к таковому в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

* Рентгенометрическое определение минеральных новообразований проведено сотрудником лаборатории структурных исследований ВНИИСИМС Г. П. Клиентовой.

цием и железом пород (пироксениты, перидотиты) к более глубоким зонам, а богатых плагиоклазом (габбро, базальты) — к зонам меньшей глубинности.

Л и т е р а т у р а

1. Бойд Ф. Р., Ингланд Дж. Л. Пироп. В сб.: «Вопросы теоретич. и эксперим. петрологии». М., ИЛ, 1963.
2. Грин Д. У., Рингвуд А. Э. и др. Петрология верхней мантии. М., Изд-во «Мир», 1968.
3. Йодер Х. С. мл. Система гроссуляр-альмандин-пироп-вода. В сб.: «Вопросы теоретич. и эксперим. петрологии». М., ИЛ, 1963.
4. Чиннер Г. А., Шерер Дж. Ф. Сечение гроссуляр-пироп при атмосферном давлении. В сб.: «Вопросы теоретич. и эксперим. петрологии», М., ИЛ, 1963.
5. Yoder H. S. Almandite garnet stability range. Amer. Miner., 1955, v. 40, № 3—4, p. 342 (abstract).
6. Index to the X-ray Powder data file (ASTM), Philadelphia, USA, 1962.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

А. Г. ДАВЫДЧЕНКО, Л. И. ЗВЯГИНЦЕВ,
Е. А. САНИНА

ОСТАТОЧНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ И ИЗМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Изменения некоторых физико-механических свойств и деформаций в известняках, обсидианах и кварцевых порфирах в результате воздействия на эти породы высоких давлений (до 40 кб) и температур (до 700°C) исследовались на установках одноосного сжатия в пиропиллитовых контейнерах с внутренним нагревом [2]. В этих условиях испытываемое образцом сжатие было неравномерно всесторонним. Поскольку гип деформации зависит от характера создаваемых напряжений, предварительно были проведены опыты по качественному определению характера и величины неравномерности напряжений, создающихся в камере высокого давления. С этой целью изготовленные из пиропиллита многослойные контейнеры, а также цельные контейнеры с тонкослойным образцом были подвергнуты давлению в 10, 20, 40 и 50 кб. На фотографиях пришлифовок (рис. 1) видно, что 1) степень деформированности

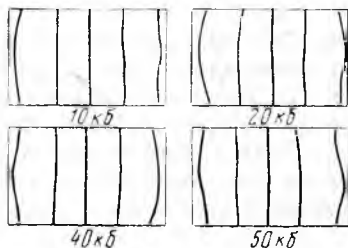


Рис. 1. Деформация слоистых контейнеров при воздействии давления

слоев в центральной части контейнера мала и постепенно увеличивается к его периферии; 2) степень деформированности слоев контейнера после воздействия давления в 10 и в 50 кб почти одинакова, т. е. увеличения деформации с повышением давления не наблюдается. Из этих данных следует, что при малых давлениях градиенты в рабочей камере

превышали или были равными (в центральных частях) величине внутреннего трения пиррофиллита, а в случае повышения давления эти градиенты становились ниже, что могло обуславливаться влиянием двух факторов: уменьшением градиента давления и увеличением внутреннего трения пиррофиллита. Величина внутреннего трения веществ в значительной мере зависит от температуры. Для большинства из них повышение температуры при отсутствии фазовых и структурных изменений ведет к уменьшению внутреннего трения и снижению предела упругости, т. е. способствует пластической деформации. Согласно экспериментальным данным [7], величина истинной деформации пиррофиллита с повышением температуры до 700°C слабо увеличивается. Результаты проведенных опытов показали, что деформации пиррофиллитов, возникающие при температуре до 600°C, аналогичны деформациям, полученным при комнатной температуре. Это позволяет считать, что градиенты давления в центральных частях рабочей камеры с повышением общего давления постепенно уменьшаются, а неравномерно всестороннее сжатие при низких давлениях с повышением давления приближается к равномерно всестороннему. Изучение характера деформаций в контейнерах из парафина также подтверждает вывод о незначительной величине градиента давления в центральных частях контейнера.

Полученные экспериментальные данные позволяют расшифровать характер напряжений, создающихся в реакционной камере, и объяснить некоторые особенности деформаций образцов горных пород при воздействии на них определенного давления.

Образцы горных пород (известняки, обсидианы, кварцевые порфиры) в виде цилиндров диаметром 8 мм и высотой 6 мм помещали в контейнер и подвергали медленному сжатию до заданной величины давления, а затем нагреванию в течение 5—10 мин. После этого прекращали нагрев и медленно снимали давление. Наряду со структурно-петрографическим изучением пород проводилось также измерение объемного веса, эффективной пористости и процентного количества мелких (<0,0002 мм), крупных (>0,0002 мм) и полузамкнутых «бутылочных» пор. Объемный вес определялся методом гидростатического взвешивания, эффективную пористость — методом полного форвакуумного водонасыщения, дифференцированную пористость — адсорбционным методом [1].

Характер деформаций известняков

Известняки из Центрального Дагестана — верхнемелового возраста, пелитоморфные. Среди мелкозернистой основной массы их содержатся редкие обломки органогенных остатков размером 0,1—0,2 мм. В результате воздействия на известняки давления в 10—40 кб в них отмечается слабая деформированность органогенных остатков. Образцы цилиндрической формы укорачиваются (до 20%) в направлении главного усилия и расширяются по диаметру с развитием двух систем трещин, отчетливо фиксируемых в шлифах. Первая система представлена серией закрытых микротрещин, идущих под острым (10—35°) углом к оси главного усилия (трещины скалывания). В торцовых частях образцов эти трещины изгибаются в результате более позднего пластического течения материала образца и контейнера в радиальном направлении в процессе неравномерного сжатия. Микротрещины выделяются более светлой окраской. Вторую систему образуют более редкие грубые трещины, расположенные перпендикулярно оси главного усилия, большей частью залеченные перекристаллизованным карбонатом.

Установлено, что в опытах с нагревом пород до 700°C при давлении 10 кб количество микротрещин первой системы уменьшается до

полного исчезновения, количество трещин второй системы не изменяется. Среди последних преобладают трещины без следов залечивания.

Объемный вес известняков после проведения опытов с высокими давлениями уменьшается, а эффективная пористость увеличивается; причем это изменение почти не зависит от величины давления, колеблющегося в пределах 15—40 кб (см. рис. 2, таблицу). Изучение дифференцированной пористости известняков после воздействия на них давления в 10—40 кб показало резкое увеличение процентного содержания крупных пор ($>0,0002$ мм), постепенное увеличение количества мелких пор ($<0,0002$ мм) и резкое уменьшение с последующим незначительным увеличением полузамкнутых («бутылочных») пор (рис. 3).

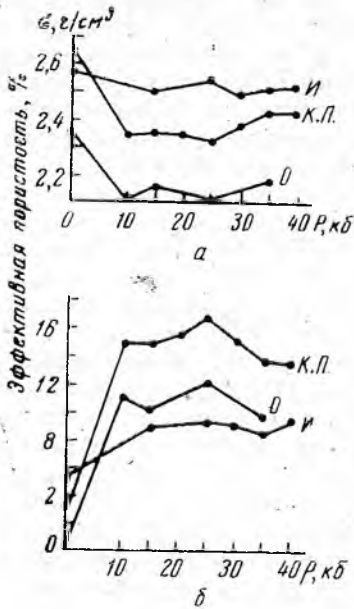


Рис. 2. Изменение объемного веса (а) и эффективной пористости (б) в известняках (и), обсидианах (о) и кварцевых порфирах (кп) в результате воздействия на них давления

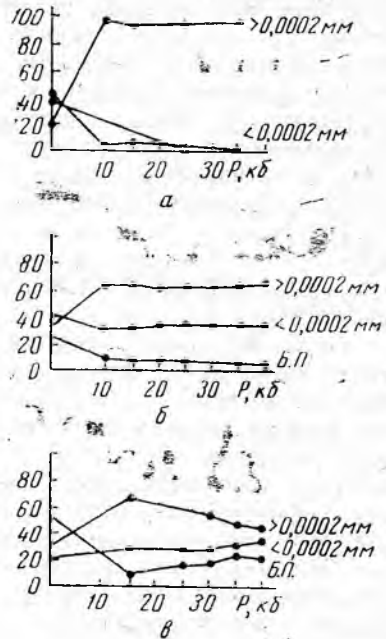


Рис. 3. Изменение дифференцированной пористости обсидиана (а), кварцевых порфиоров (б) и известняков (в) в результате воздействия высоких давлений (БП — бутылочные поры)

Иная картина наблюдается при воздействии на известняки температуры до 700°C при давлении в 10 кб (рис. 4, 5). Наиболее существенным является непрерывное увеличение объемного веса известняка с превышением величины удельного веса кальцита. В целом изменение объемного веса находится в соответствии с изменением эффективной пористости, которая в значительной мере определяется соотношением дифференцированной пористости и, прежде всего, количеством крупных пор. Рост объемного веса известняков (до $2,78$ г/см³) лишь отчасти можно объяснить уменьшением эффективной пористости. Основная причина этого явления, по-видимому, — частичное фазовое превращение кальцита в арагонит (уд. в = $2,93$ — $2,95$). Существующие при высоких давлениях близкие к арагониту по плотности кальцит II и кальцит III при атмосферных условиях неустойчивы [5]. Поскольку арагонит по сравнению с кальцитом устойчив в области больших давлений и меньших температур [6, 8, 9], а по полученным данным наблюдается повышение объемного веса кальцита в опытах с нагревом

**Объемный вес и пористость обсидиана, кварцевого порфира и известняка
в результате воздействия на них давления и температуры**

Давление, кб	Температура, °С	Обсидиан					Кварцевый порфир					Известняк				
		Объемный вес, г/см ³	Эффективная пористость, %	Дифференцированная пористость по отношению к эффективной пористости, %			Объемный вес, г/см ³	Эффективная пористость, %	Дифференцированная пористость по отношению к эффективной пористости, %			Объемный вес, г/см ³	Эффективная пористость, %	Дифференцированная пористость по отношению к эффективной пористости, %		
				>0,0002	<0,0002	полузамкнутые поры			>0,0002	<0,0002	полузамкнутые поры			>0,0002	<0,0002	полузамкнутые поры
10	200	2,40	1,70	64	34	2	2,54	7,54	52	47	1	2,61	4,98	39	44	17
»	300	2,33	4,65	53	47	0	2,62	5,14	41	52	7	2,66	4,21	30	53	17
»	400	2,33	6,45	50	44	6	2,50	7,23	52	44	4	2,68	4,42	30	56	14
»	500	2,44	1,56	69	13	18	2,62	7,15	55	45	0	2,78	2,96	30	62	8
»	600	—	—	—	—	—	2,65	5,97	46	45	9	2,78	3,14	38	56	6
»	700	2,45	1,89	69	9	22	2,67	4,16	33	57	10	2,78	2,74	27	66	7
10	20	2,11	11,14	97	3	0	2,34	15,14	61	30	9	—	—	—	—	—
15	»	2,15	10,15	94	6	0	2,35	15,04	62	31	7	2,50	9,00	66	17	7
20	»	—	—	—	—	—	2,34	15,65	59	33	8	—	—	—	—	—
25	»	2,11	12,30	96	3	1	2,32	16,91	61	33	6	2,53	9,41	57	28	15
30	»	—	—	—	—	—	2,37	14,27	61	33	6	2,48	9,22	54	29	17
35	»	2,17	9,72	97	3	0	2,42	13,70	62	33	5	2,50	8,62	47	31	22
40	»	—	—	—	—	—	2,42	13,62	63	33	4	2,51	9,46	44	35	21

Для неизмененных образцов

2,35 0,16 20 42 38 22,66 3,20 34 43 26 2,57 5,27 30 20 50

при температурах устойчивости его, следовательно, можно полагать, что переход кальцита в арагонит происходил в период охлаждения известняка. Если при комнатной температуре воздействие давления в 10—40 кб не приводило к превращению кальцита в арагонит, то предварительный нагрев известняков выше 400°C при давлении 10 кб с последующим охлаждением, очевидно, способствовал достижению равновесия и переходу кальцита в арагонит. Последний, по-видимому, частично сохраняется в качестве метастабильной фазы при снятии давления.

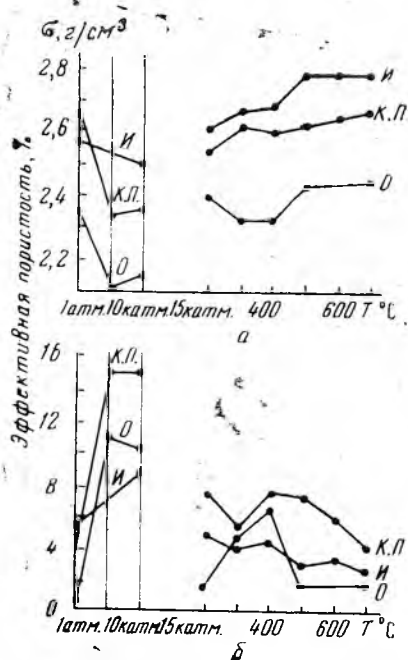


Рис. 4. Зависимость объемного веса (а) и эффективной пористости (б) известняков (л), обсидиана (о) и кварцевых порфиров (кп) от температуры при $P = 10$ кб

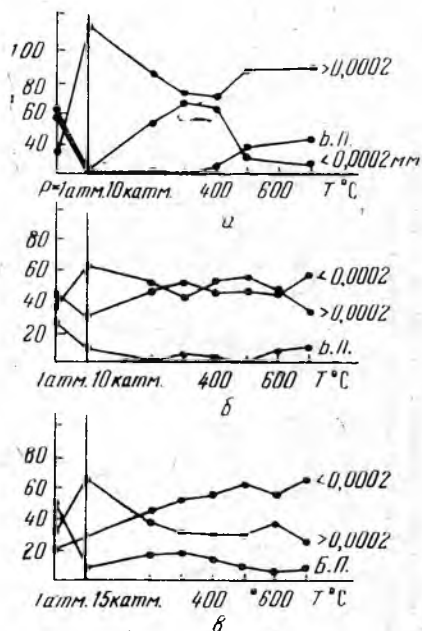


Рис. 5. Изменение дифференцированной пористости обсидианов (а), кварцевых порфиров (б) и известняков (в) в результате воздействия температуры при $P = 10$ кб

Изменения в обсидианах

Обсидианы Армении состоят из прозрачного изотропного стекла ($N = 1,497 \pm 0,002$) с четко выраженными полосками пылевидного материала. Встречаются микроскопические нитевидные, игольчатые и шаровидные кристаллиты, реже — микролиты плагиоклаза.

Воздействие на обсидианы давления от 10 до 40 кб приводит к образованию во всех образцах двух систем трещин. Наиболее развиты трещины отрыва, субпараллельные оси главного усилия. Реже встречаются неправильные зоны микротрещин, расположенные под углом к оси главного усилия (трещины скалывания). Очень редки трещины, перпендикулярные к этой оси. Изучение объемного веса, эффективной (рис. 2) и дифференцированной (рис. 3) пористости образцов обсидианов до и после опытов, проведенных при указанных давлениях, показало одинаковый с известняками характер изменения этих характеристик: резкое уменьшение объемного веса после опытов, увеличение эффективной пористости, количества крупных пор и независимость этих изменений от величины давления.

При нагревании обсидианов от 200 до 700°C и воздействии на них давления 10 кб в них образуются угловые плавно изогнутые трещины. Измерения показали, что максимальный перепад температуры в образце во время опытов достигает 150°C. О характере изменения объемного веса и пористости обсидианов после нагрева можно судить по кривым графиков (рис. 4, 5).

В шлифах обсидиана, испытывавшего нагрев выше 300—400°C, установлено появление анизотропии, усиливающейся с повышением температуры, что, по-видимому, связано с упорядочением структуры. Сравнение рентгенограмм неизмененного обсидиана и подвергнутого нагреву до температуры 500°C при давлении 10 кб показало более высокую степень раскристаллизованности породы в последнем случае.

Изменения и превращения в кварцевых порфирах

В результате воздействия на кварцевые порфиры высокого давления в них отмечается более интенсивное развитие вторичных минеральных образований, чаще в форме сферолитов. В порфировых выделениях плагиоклаза происходит перекристаллизация эпидота и серицита в более крупные зерна. Рудный минерал окружается каемками эпидота. Кварц порфировых выделений и основной массы имеет более резко выраженные следы давления (трещины, волнистое и мозаичное угасание). Отмечаются перитектические структуры обрастания зерен кварца венцом вторичных минеральных образований. При более высоких давлениях порода испытывает очень тонкое перетиранье. Основная масса представлена агрегатом сферолитов вторичных минералов (слюда, эпидот, рудный), неправильными скоплениями эпидота, тонкозернистым агрегатом кварца.

Трещинообразование в кварцевых порфирах ограничивается развитием системы притертых трещин скалывания и зон перетертого материала, наклоненных под углом 30—35° и больше к оси главного усилия (рис. 6).

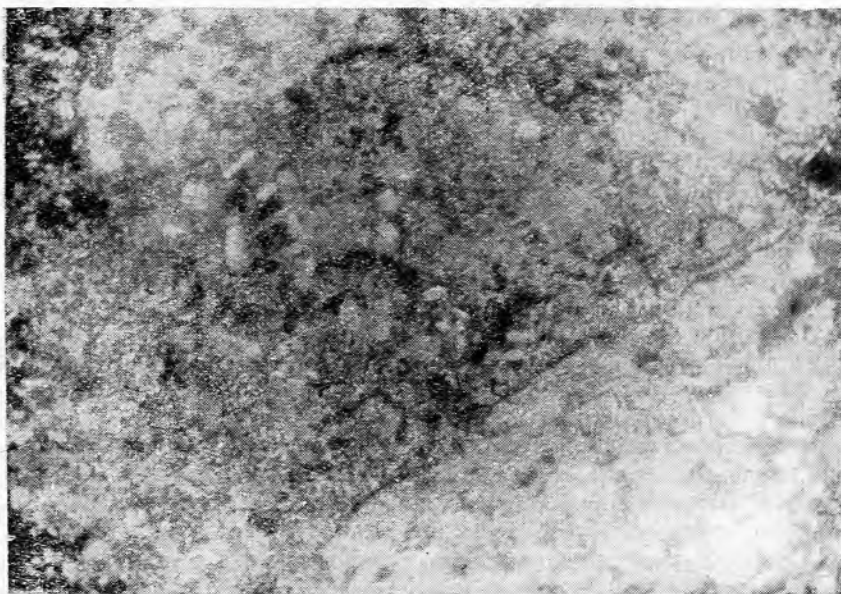


Рис. 6. Зона скалывания в кварцевом порфире, испытывавшем давление 30 кб

Нагревание кварцевых порфиров при давлении 10 атм существенно го влияния на развитие трещиноватости не оказывает.

Изменения объемного веса и пористости (рис. 2—5) кварцевых порфиров в результате воздействия на них давления и температуры в принципе ничем не отличаются от таковых известняков и обсидианов.

Изложенные выше данные по характеру деформаций горных пород в камере высокого давления на установках одноосного сжатия позволяют выяснить генезис описанных микроструктур, возникающих при воздействии высоких давлений.

Установлено три системы трещин: трещины отрыва (в обсидианах), субпараллельные оси главного усилия, трещины скалывания (в известняках, обсидианах, кварцевых порфирах), расположенные под углом к этой оси, и трещины, перпендикулярные к ней (в известняках, редко в обсидианах).

Трещины отрыва, характеризующие хрупкую деформацию, развиваются в наиболее хрупкой породе — обсидиане и возникают в самом начале сжатия образцов, когда наименьшее из главных напряжений (боковое сжатие) отрицательно. В этих условиях пластических свойств у обсидиана не отмечается и упругая деформация, очевидно, сразу сменяется хрупкой деформацией, проявляющейся в образовании трещин отрыва, параллельных направлению максимального сжатия. В менее хрупких кварцевых порфирах и известняках трещины отрыва не образуются.

Повышение всестороннего давления приводит к образованию трещин скалывания, представляющих собой результат концентрации пластических движений сдвигового характера на малом числе поверхностей. Эти движения происходят в направлениях максимальных касательных напряжений. «При повышении гидростатического давления образование открытых трещин уступает место пластической деформации со скалыванием по бесчисленным трещинам скалывания, располагающимся под углом в 45° к направлению давления» [4]. По нашим наблюдениям и данным других исследователей [3], угол между трещинами скалывания и направлением ориентированного давления в известняках обычно меньше 45° [3].

Увеличение общего давления в рабочей камере ведет к усилению пластических свойств породы. В этих условиях происходят деформации в виде дифференциальных сдвиговых перемещений, межзернового движения, что проявляется в изгибании микротрещин отрыва и скалывания в торцовых частях образцов за счет пластического течения материала в радиальном направлении, в изменении формы и размеров образцов.

Таким образом, трещины отрыва и скалывания возникают при сжатии образцов. Об этом свидетельствует также уменьшение количества этих трещин в известняках, испытавших последующее температурное воздействие (за счет перекристаллизации).

Третья система грубых, нередко открытых трещин, перпендикулярных оси главного усилия, развивается в образцах также независимо от величины воздействовавшего на них давления. Однако на образование этих трещин не влияет ни температура, ни форма образца. Следовательно, указанные трещины следует относить к деформациям, возникающим в процессе снятия давления. Их положение относительно деформирующих напряжений свидетельствует о том, что в этот период величина бокового сжатия превышает нагрузку по вертикали.

Таким образом, в процессе начального сжатия эллипсоид деформаций, отражающий соответствующий характер напряжений в образце, имеет вид сжатого эллипсоида вращения, кортская ось которого — ось вращения совпадает с осью образца и направлением главного усилия. В процессе дальнейшего сжатия с повышением общего давления этот

эллипсоид видоизменяется, приближаясь к шару. Эллипсоид деформаций периода разгрузки представляется в виде вытянутого эллипсоида вращения. В соответствии с этим сжатие образца преимущественно с торцов в процессе нагрузки сменяется растяжением по той же оси при снятии нагрузки. Следовательно, трещины третьей системы генетически также следует относить к трещинам отрыва, но уже периода разгрузки. Существование среди них открытых и залеченных трещин можно объяснить образованием их в различные стадии этого периода. Трещины, сформировавшиеся в начальную стадию, залечиваются, поздние остаются открытыми. Температурное воздействие весьма способствует перекристаллизации и залечиванию этих трещин.

В связи с такой трактовкой образования трещин третьей системы находит объяснение на первый взгляд значительное уменьшение объемного веса и увеличение эффективной пористости во всех образцах горных пород, испытавших воздействие высоких давлений, а также независимость этих изменений от величины воздействовавшего на образец давления. Это обусловлено тем, что формирование трещин отрыва третьей системы, а также частичное раскрытие других трещин, происходило в стадию разгрузки при низких давлениях (меньше 10 кб). Эти процессы отражаются на количестве крупных пор ($>0,0002$ мм). Противоположное влияние температуры на объемный вес и пористость обуславливается процессами перекристаллизации и залечивания трещин и, кроме того, повышением пластических свойств породы, препятствующим образованию открытых трещин отрыва.

1. Таким образом, изучение напряжений в рабочей камере установок высокого давления показало существование значительных градиентов давления на первых этапах сжатия (осевое давление превышает гидростатическое) с последующим выравниванием напряжений. Этот режим давления согласуется с режимом давления в земной коре, где, согласно представлениям большинства исследователей, с глубиной и, следовательно, с повышением общего давления стрессовые напряжения ослабевают и давление приближается к гидростатическому.

2. Возникновение различных видов деформаций в образцах горных пород при воздействии на них определенного давления обусловлено неравномерным сжатием (при нагрузке) или растяжением (при разгрузке) при низких значениях давления, т. е. в условиях существования наиболее высоких градиентов давления.

3. Повышение общего давления ведет к постепенной смене хрупких деформаций в образцах горных пород пластическими, что согласуется с данными других исследователей. Повышение гидростатического давления увеличивает пластические свойства пород и предел прочности со смещением хрупких деформаций в область больших напряжений, вплоть до полного их исчезновения.

4. В условиях незначительного всестороннего давления характерны пластические деформации в форме скольжения с концентрацией их на малом числе поверхностей (трещины скалывания). При более высоких общих давлениях характерны пластические движения без разрыва (дифференциальные сдвиговые перемещения, межзерновые и внутризерновые).

5. Отличие деформаций, возникающих при разгрузке, от деформаций, наблюдающихся при сжатии, заключается в отсутствии в первом случае следов пластической деформации. Это объясняется тем, что при сжатии в процессе увеличения общего давления происходит повышение пластичности, при разгрузке же общее давление резко падает и свойства тел приближаются к таковым при атмосферных условиях, т. е. к хрупким.

6. Установлено почти полное отсутствие в различных условиях давления и температуры явлений пластичности для обсидианов, наличие

высоких пластических свойств у известняков и промежуточных — у кварцевых порфиров. Повышение температуры способствует преимущественной реализации образующихся в образцах горных пород неравномерных напряжений в форме пластических деформаций.

7. Явления перекристаллизации при воздействии на породы неравномерного давления без нагрева отмечаются в известняках и кварцевых порфирах (вторичное минералообразование) преимущественно в зонах скалывания и меньше — в трещинах отрыва периода разгрузки. Влияние температуры на эти процессы в сторону их усиления отмечается у обсидианов и в меньшей мере у известняков, т. е. у пород, наиболее богатых летучими компонентами.

Литература

1. Беликов Б. П., Залесский В. В., Розанов Ю. А., Санина Е. А., Тимченко И. П. Методы исследований физико-механических свойств горных пород. В сб.: Физико-механические свойства горных пород». Изд-во «Наука», 1964.
2. Бутузов В. П., Безруков Г. Н., Давыдченко А. Г., Литвин Ю. А. Экспериментальное изучение распределения температуры в рабочей камере установок высокого давления. В сб.: «Физико-механические свойства горных пород верхней части земной коры». М., Изд-во «Наука», 1968.
3. Де Ситтер Л. У. Структурная петрология. М., Изд-во ИЛ, 1960.
4. Елисеев Н. А. Структурная петрология. Изд-во Ленингр. ун-та, 1963.
5. Bridgman P. W. The physics of high pressure, 1949.
6. Clark S. P. A note on calcite-aragonite equilibrium. Am. Mineral., 1957, 42, 564.
7. Hulse C. O., Graf R. B. Effect of temperatures on the mechanical properties of solid pressure-transmitting media. Pyrofillite. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 5, 1593—1597.
8. Jamieson J. C. Phase equilibrium in the system calcite—aragonite. J. Chem. Phys., 1953, 21, 1385.
8. Mac Donald G. J. W. Experimental determination of calcite—aragonite equilibrium relations at elevated temperatures and pressures. Am. Mineral., 1956, 41, 744.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР*

А. В. НИКИТИН, Л. Т. ЛИТВИН

О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСИ АЗОТА НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗОВ

Изучение примесей азота в алмазе представляет интерес в связи с тем, что эти примеси влияют на различные механические и электрические свойства алмазоподобных кристаллов [1, 3, 10]. Нами приведены основные результаты исследований, проведенных на большом количестве разновидностей алмазов, главным образом искусственных. Синтез образцов осуществлялся по описанной в литературе методике [5, 6, 7]. Исследования проводились методом термовысвечивания, рентгеноструктурного анализа, электропроводности на переменном токе и оптической спектроскопии.

Термолюминесцентные измерения кристаллов (рис. 1), предварительно возбужденных рентгеновским излучением в интервале температур 20—400°C, показали, что имеется корреляция между содержанием дисперсной примеси азота в алмазе и интенсивностью пика в районе 115°C [2].

В результате исследований установлено наличие связи концентрации центров свечения с количеством дисперсного азота. Однако утверждать, что непосредственная локализация этих центров происходит на

азоте, нельзя. Это связано с тем обстоятельством, что термолюминесценцией в районе 115°C обладают также природные алмазы типа II, почти не содержащие примеси азота [13]. По-видимому, азот играет в процессе свечения косвенную роль.

Измерения электропроводности на частоте 36 мГц искусственных алмазов с примесью бора в зависимости от среднего размера образцов показали, что удельное сопротивление кристаллов увеличивается с увеличением содержания дисперсного азота (рис. 2, а, б). Полученные результаты находятся в соответствии с известной для донорных примесей способностью к гашению дырочной проводимости [1].

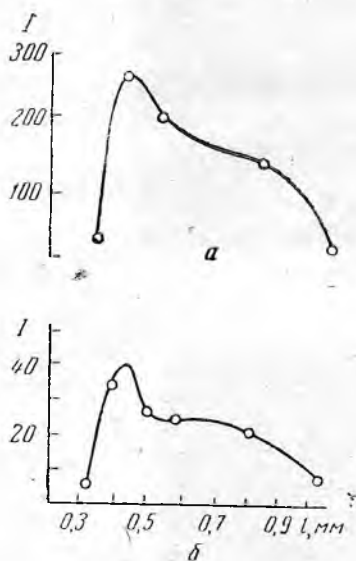


Рис. 1. Зависимость интенсивности:
а — термолюминесценции; б — линии ЭПР от размера кристаллов

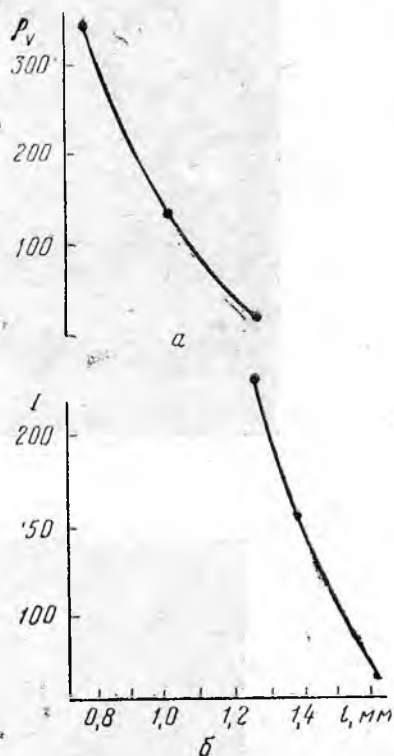
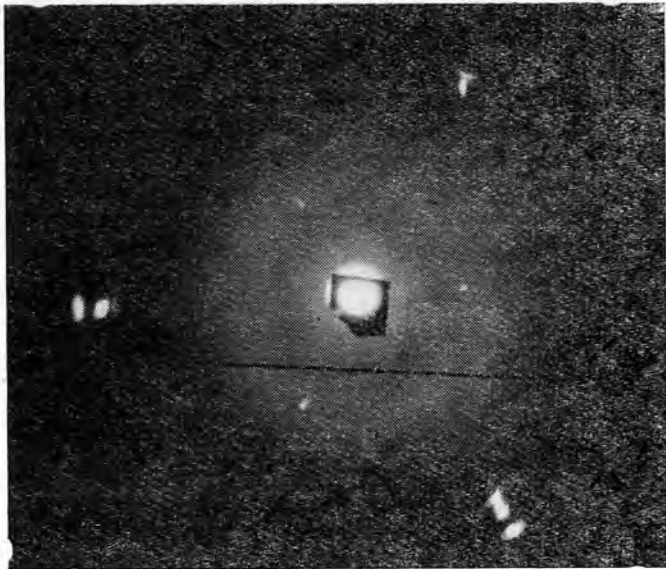


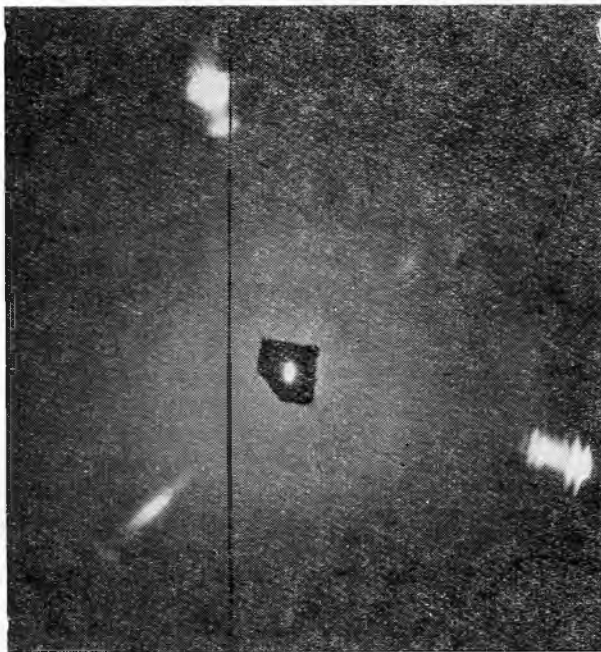
Рис. 2. Зависимость интенсивностей:
а — удельного сопротивления; б — линии ЭПР от размеров кристаллов с примесью бора

На лауэграммах искусственных алмазов (рис. 3,а) наблюдается присутствие рефлексов побочной фазы вблизи рефлексов (111) алмаза, первичный пучок параллелен [111], одно из направлений [011] вертикально. Экстраотражения у данных алмазов отсутствуют. Известно [10, 11], что экстраотражения вызываются дефектами, сосредоточенными в определенных плоскостях в пределах одной элементарной ячейки. В природных алмазах экстраотражения приписываются [8, 9, 12] большому содержанию азота (до 0,23%), образующего в плоскостях куба «плейтециты», которые производят некоторую деформацию кристаллической решетки, или карбидам металлов [4]. На лауэграммах, снятых с ряда природных кристаллов алмазов (трубка «Мир»), не содержащих по данным ЭПР и инфракрасного поглощения значительных количеств примеси азота, экстраотражения отсутствуют. Нами рассмотрен случай (рис. 3) влияния азота на искусственные кристаллы, выращенные в одинаковых условиях синтеза, но с добавкой (рис. 3,б) к ме-

таллам-растворителям избытка азота (до 20%) в виде Mn_4N . Влияние азота проявляется в ухудшении структуры алмаза: размываются как селективные алмазные отражения, так и рефлекссы побочной фазы. Интенсивность пятен вблизи (111) настолько возрастает, что нельзя сказать, появились или нет в данной области какие-либо новые рефлекссы.



a



б

Рис. 3. Лауэграммы монокристаллов искусственных алмазов, синтезированных в одинаковых условиях:
а — без добавки Mn_4N ; б — с добавкой Mn_4N

Таким образом, азот, несомненно, влияет на физические свойства алмазов. Наличие связи отражений с азотом можно только предполагать. Одного лишь азота недостаточно для возникновения дополнительных рефлексов. Последние, вероятно, могут вызываться присутствием дефектов, энергия образования которых в присутствии азота значительно меньше. Одним из таких дефектов может быть углерод вблизи примесного азота.

Л и т е р а т у р а

1. Городецкий А. Ф., Кравченко П. В. Полупроводниковые приборы. М., Изд-во «Вышая школа», 1967.
2. Никитин А. В., Безруков Г. Н., Варагин В. С., Бутузов В. П., Хателишвили Г. В. Термолуминесценция искусственных алмазов. «Физ. твердого тела», т. 10, вып. 1, 1968.
3. Павлов П. В., Зорин Е. И., Тетельбаум Д. Н., Попов Ю. С. О донорных свойствах азота, введенного в кремний и германий ионной бомбардировкой. ДАН СССР, 1965, т. 163.
4. Футергендлер С. И., Хателишвили Г. В. Аномальные рентгеновские отражения от природных и синтетических алмазов. «Кристаллография», 1968, т. 13.
5. Bovenkerk H. P. Some observation on the morphology and physical characteristic of synthetic diamond. Conf. on very High Pressure, Bolton, 1960, 13, 1.
6. Bovenkerk H. P., Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M., Wentorf R. H. Preparation of diamond. Nature 1959, 184, 1094.
7. Bundy F. P., Hall H. P., Strong H. M., Wentorf R. H. Preparation of diamond. Nature, 1955, 176, 51.
8. Elliott R. G. Proc. Phys. Soc. London, 1960, 76, 787.
9. Evans T., Phaal C. P. Imperfection in type I and II diamonds. Proc. Roy. Soc., 1962, A270, 538.
10. Hoerni J. A. and Wooster W. A. Acta Cryst., 1958, 8, 187.
11. James P. F., Evans T. Diffraction constant from precipitates in type I diamonds. Phyl. Mag., 1965, v. 11, 109.
12. Kaiser W., Bond W. Z. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. Phys. Rev., 1959, 115, 4.
13. Nahum D., Halperin. Thermoluminescence and the relation between thermal and optical activation energies in diamond. J. Phys. Chem. Solids, 1963, 24, 7, 823.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

Н. Е. ФИЛОНЕНКО, Т. П. НИКИТИНА,
Н. М. КАМЕНЦЕВА

О ДВОЙНИКАХ РОСТА КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Изучение кристаллов кубического нитрида бора под микроскопом позволило обнаружить пластинки, имеющие часто форму, близкую к шестиугольной; одна из наиболее развитых поверхностей пластин изобилвала дефектами. Предполагалось, что эта поверхность является плоскостью срастания индивидов. Она появилась в результате разрушения двойников при выщелачивании послойно расположенных в них включений побочных продуктов реакций [1].

Исследования фазового состава и микроструктуры кубического нитрида бора подтвердили высказанное предположение и позволили получить дополнительные сведения о двойниках этих кристаллов.

Синтез кубического нитрида бора осуществлялся на высокотемпературной установке конструкции ИФВД АН СССР в системе $MgB_2 - BN$ при давлении 40—70 кб и температуре 1500—2300°. Время выдержки составляло 15 сек—30 мин*. Компоненты шихты размещались в реакционном объеме так же, как указано в работе Г. Н. Безрукова и др. [2].

* Синтез проведен В. И. Ивановым и Л. И. Фельдгуном.

Продукты синтеза, содержащие эвтектический слой с растущими от него друзами кристаллов кубического нитрида бора, исследовали в шлифах, изготовленных как из исходных спеков, так и из друз кристаллов кубического нитрида бора, выделенных из спеков путем выщелачивания [3]. Более крупные двойники рассматривали под МБС и МИМ-8м и ПМТ-3 до и после травления их граней [4].

Изучение полированных шлифов спеков показало, что большая часть зарождающихся кристаллов кубического нитрида бора представлена двойниками роста, размеры которых зависят от выдержки, в течение которой происходит процесс кристаллизации. Так, при выдержке в 15 сек они не превышают 10 мкм. Более длительная выдержка приводит к увеличению размеров двойников и росту их по нормали к поверхности эвтектического слоя; головки двойников роста упираются в слой вторичного гексагонального нитрида бора. В шлифах спеков, изготовленных по уже известной в литературе методике [5], отчетливо видно также, что в процессе роста двойника маточный расплав захватывался им в плоскости срастания индивидов кубического нитрида бора и кристаллизовывался с образованием эвтектики нитрида и диборида



a



b



б

Рис. 1. Двойники роста кристаллов кубического нитрида бора в спеке с включениями в плоскости срастания эвтектики нитрида и диборида магния (*a*) и призматических кристаллов бора (*б*), двойник роста с головкой в выщелоченном спеке (*в*). Свет отраженный. Увел. 80 \times

магния (рис. 1,*a*). Реже на месте срастания индивидов наблюдается кристаллизация привнесенного из эвтектического расплава бора в виде призматических тетрагональных (?) кристаллов, вытянутых вдоль удлинения двойников роста (рис. 1,*б*).

При изучении друз кристаллов кубического нитрида бора в аншлифах, подвергнутых кратковременной (1—2 мин) полировке, отчетливо наблюдаются двойники роста по различным неровностям слагающих их индивидов (рис. 1, в). Верхняя часть двойников состоит из головок совершенного строения с тонким двойниковым швом, не нарушенным включениями побочных фаз. Головки двойников имеют уплощенную, реже изометричную форму. Путем травления их удалось установить, что двойники представлены срастаниями по плоскости (111) . Головки двойников огранены только в своей верхней части, основанием их является неровная поверхность. В связи с этим наиболее развитые грани $\{111\}$ и $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ имеют чаще пятиугольную форму с углами у оснований, близкими к 90° (рис. 2).

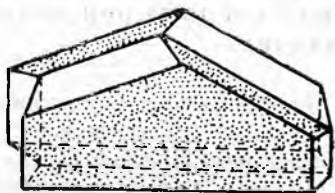


Рис. 2. Головка двойника роста кристаллов кубического нитрида бора; заштрихованы грани $\{1\bar{1}\bar{1}\}$

Для двойников роста кристаллов кубического нитрида бора характерна различная интенсивность окраски срастающихся индивидов; обычно тонкие светло-коричневые, прозрачные индивиды срастаются с крупными темно-коричневыми и черными непрозрачными. Отражательная способность у наиболее развитых граней двойников различная: более высокая у темноокрашенных граней $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ и более низкая у слабо окрашенных $\{111\}$. Эта особенность позволила наблюдать прослойки базальных пластинок вторичного гексагонального нитрида бора в плоскости срастания индивидов кубического нитрида бора. Срастание кристаллов происходило по граням (111) кубического и (0001) гексагонального нитрида бора. По-видимому, в данном случае мы имеем дело с полиморфной двойниковой эпитаксией, вызванной изменяющимися термодинамическими условиями в процессе синтеза.

Проведенные исследования показали, что образование двойников роста кристаллов кубического нитрида бора аналогично образованию двойников роста других соединений $(A^{III}B^V)$ и связано, очевидно, со значительным пересыщением и не стехиометрическим соотношением компонентов в расплаве [6]. Так, образование двойников роста кристаллов кубического нитрида бора происходило при повышенном, против стехиометрии, содержании бора в расплаве.

Литература

1. Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Никитина Т. П., Фельдгун Л. И., Филоненко Н. Е., Хателишвили Г. В. О кристаллизации кубического нитрида бора и синтетического алмаза. ДАН, т. 179, № 6, 1968.
2. Никитина Т. П., Филоненко Н. Е. О кристаллизации кубического нитрида бора. Тр. ВНИИАШ, № 5, Изд-во «Машиностроение», Л., 1967.
3. Положенцев Л. И. Метод изготовления полированных шлифов из продуктов синтеза кубического нитрида бора. «Абразивы и алмазы», НИИТМАШ, № 6, 1965.
4. Строителев С. А. Образование двойников роста кристаллов германия, кремния и полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Изв. СО АН СССР, серия химических наук, № 3, вып. 1, 1966.

5. Филоненко Н. Е., Зарецкая Г. М., Каменцева Н. М., Фельдгун Л. И. О травлении граней кристаллов кубического нитрида бора. ДАН, т. 179, № 1, 1968.

6. Филоненко Н. Е., Иванов В. И., Фельдгун Л. И. О морфологии кристаллов кубического нитрида бора. ДАН, т. 164, № 6, 1965.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
абразивов и шлифования*

Л. А. САМОИЛОВИЧ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЕЙ P-T-F-х-ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ПАРАМЕТРАХ

За последние годы появилась необходимость в постановке опытов по гидротермальной обработке веществ при повышенных параметрах с использованием растворов соляной кислоты. Проводить эти исследования в незащищенных реакторах не представлялось возможным. Поэтому разрабатывались конструкции автоклавов, футерованных защитными материалами, в том числе фторопластом — 4. Но эти автоклавы не имели специальных магистралей для измерения давления, хотя знание этого важного параметра весьма необходимо как для обеспечения надежности работы аппаратуры, так и для проведения исследований.

Учитывая это, мы исследовали взаимозависимости между основными термодинамическими параметрами водных растворов соляной кислоты — давлением, температурой, коэффициентом заполнения системы жидкой фазой и концентрацией (*P-T-F-х* — зависимости). Методика проведения эксперимента принципиально не отличалась от ранее описанной [1]. Имелись лишь некоторые различия в конструктивном оформлении аппаратуры. Был изготовлен специальный стальной автоклав, футерованный фторопластом — 4. Металлические части затвора автоклава представляли собой обычный флянцевый затвор с ножевым уплотнением по кольцевой медной прокладке. Контактный фторопластовый вкладыш имел самоуплотняющийся конусный затвор. В вытяжке затвора, соединяющей реакционный объем с измерительной системой, проходил канал диаметром 5 мм и длиной 70 мм. В канале двигался поршень из фторопласта, который отделял исследуемый агрессивный раствор от ртути. Ртуть заполняла канал вытяжки и всю магистраль до электровводов, фиксирующих ее положение. Ртуть в системе выполняла двойную функцию — разделителя (агрессивной и передающей давление среды) и нуля-инструмента. Благодаря ртути в системе выдерживали и контролировали в первом приближении изохорические условия, которые имеют место при постановке опытов в сосудах без выводов магистралей для измерения давления.

Как известно, для проведения опытов по изучению *P-F-T-х* — зависимостей необходимо вначале определить свободный реакционный объем. С этой целью в серии предварительных опытов с чистой водой было установлено, что внутренний объем фторопластового вкладыша не оставался постоянным вследствие необратимой деформации фторопласта при повышенных параметрах. Оказалось, что при температуре 200°C и давлении 300 кг/см² свободный объем системы во втором, третьем и четвертом опытах соответственно уменьшался (а коэффициент заполнения возрастал) на 10, 6, 5 и 1,2% по сравнению с первым опытом. В последующих опытах с использованием этого вкладыша замет-

ных изменений объема не наблюдалось. Объем вкладыша оставался постоянным и при комнатных условиях (с точностью $\pm 0,1 \text{ см}^3$). При комнатных условиях объем измеряли водой, заливаемой в предварительно вакуумированный сосуд. Поскольку при зарядке сосудов обычно оперируют коэффициентом заполнения системы при нормальных условиях, мы ограничились измерением свободного объема системы при температуре 20°C и атмосферном давлении. Еще раз отметим, что был использован вкладыш после предварительных 6—7 опытов с водой при повышенных параметрах (P до 300 кг/см^2 и T до 280°C). Поэтому приводимые нами данные без дополнительных расчетов могут быть применены в практике соответствующих работ с использованием фторопластовых контактных футеровок.

Остановимся на характеристике системы соляная кислота — вода. При 25°C и атмосферном давлении растворимость в воде, по справочным данным, составляет 40 вес. % [2]. Т. к. р. HCl в воде отрицательный и при 100°C растворимость падает до 29 вес. %. Фазовые равновесия в системе $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ при повышенных параметрах не изучались.

Нами были исследованы водные растворы соляной кислоты концентраций $3N$ (10 вес. %) и $6N$ (20 вес. %). Растворы нужных концентраций готовили путем разбавления бидистиллированной водой 37,2-процентной кислоты заводского изготовления марки о. с. ч. Плотность полученного раствора измеряли пикнометрическим способом. Коэффициент заполнения системы определяли расчетным путем:

$$F = \frac{m}{V_{\text{своб}} \rho},$$

где m — масса залитого в сосуд раствора (взвешивание производили на весах АДВ—200);

ρ — плотность раствора при $T=20^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении,
 $V_{\text{своб}}$ — свободный объем системы (внутренний объем фторопластового вкладыша, включая канал вытяжки до поршня) при $T=20^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении.

При различных значениях коэффициентов заполнения (0,91—0,81) снимали серию P - T -кривых. Как и в случае водно-солевых систем, P - T -кривые при фиксированном F состояли из двух участков, резко отличающихся значениями первой производной давления по температу-

ре — $\frac{dP}{dT}$. Первый участок относится к гетерогенной области — области

равновесия жидкость—пар, где величина $\frac{dP}{dT}$ плавно увеличивается с повышением температуры. При переходе в гомогенную область наблюда-

ется резкий излом P - T -кривой, после чего, если не изменять F , $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{F,x}$ становится постоянной величиной. При уменьшении F величина $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{F,x}$

также уменьшается и в первом приближении может быть выражена следующим уравнением: $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{F,x} = aF - v$, где a и v — эмпирические

константы, зависящие от концентрации раствора. Для 3-нормального раствора HCl $a=33,75$; $v=19,37$; для 6-нормального — $a=33,33$, $v=19,37$. По излому P - T -кривой определяли параметры гомогенизации системы в жидкую фазу.

Ранее отмечалось [1], что в присутствии нелетучих компонентов изохоры водных растворов в гомогенной жидкой области сдвигаются в сторону высоких температур по сравнению с аналогичными изохорами чистой воды, т. е. при одинаковых коэффициентах заполнения темпера-

тура гомогенизации водно-солевых систем выше, чем для воды. Соляная кислота является летучим компонентом, а парциальное давление паров HCl при высоких температурах выше, чем давление насыщенных паров чистой воды. Поэтому было неясно, как должны сдвигаться изохоры соляной кислоты по сравнению с изохорами чистой воды.

Однако известно, что температура кипения водных растворов HCl повышается с ростом концентрации, достигая максимального значения — 109,9° при содержании HCl в паре 23,1 вес. % и 20,29 вес. % в растворе. При дальнейшем увеличении концентрации HCl температура кипения падает, составляя, например, 16,7° при содержании HCl в паре 98,15% и 44,98% в растворе.

В нашем случае при изменении концентраций водного раствора соляной кислоты от 0 до 6*N* температура кипения возрастает с ростом концентрации. В соответствии с этим оказалось, что температура гомогенизации при фиксированном коэффициенте заполнения для водных растворов соляной кислоты концентрации 3*N* и 6*N* выше, чем для воды и с ростом концентрации раствора непрерывно увеличивается (см. табл. и рис. 1).

Различие в температурах гомогенизации воды и водных растворов HCl (ΔT) с ростом *F* не уменьшается, как это отмечалось ранее для водно-солевых систем, а возрастает. Возможно, это связано со специфической поведением коэффициента линейного расширения фторопласта. С ростом коэффициента заполнения, как и в случае чистой воды, $T_{\text{гом}}$ уменьшается (рис. 2).

Соотношение между давлением, температурой, составом и исходным коэффициентом заполнения системы на линии равновесия жидкость—пар для водных растворов соляной кислоты

<i>F</i>	3 <i>N</i> HCl			6 <i>N</i> HCl		
	$T_{\text{гом}},$ °C	$P_{\text{гом}},$ кг/см ²	$\Delta T,$ °C	$T_{\text{гом}},$ °C	$P_{\text{гом}},$ кг/см ²	$\Delta T,$ °C
0,81	261	48	20			
0,82	255	43	20	265	51	29
0,83	248	38	21	258	46	30
0,84	241	34	21	250	40	30
0,85	234	30	21	243	36	31
0,86	226	25	23	236	31	32
0,87	218	22	24	228	27	33
0,88	211	19	26	219	23	34
0,89	204	16	27	211	19	35
0,9	196	14	29	203	16	35
0,91	188	12	32			

В гомогенной жидкой области *P-T*-зависимость для $F = \text{Const}$ графически представляет собой прямую линию. Поэтому, получив *P-T*-линию при $F = \text{Const}$ до $P = 300$ кг/см², мы линейно экстраполировали ее до 700 кг/см². Данные эксперимента, статистически обработанные, представлены в таблице и на диаграммах в виде *P-T*-разрезов (рис. 3) и также на упоминавшихся выше графиках $T_{\text{гом}} = f(F)$, $T_{\text{гом}} = f(x)$.

Таким образом, *P-F-T-x* диаграммы систем вода—соляная кислота и вода — соль имеют во многом сходный характер. С повышением концентрации раствора линии равных коэффициентов заполнения сдвига-

ются в сторону больших температур. При этом тангенс угла наклона фиксированной «изохоры» к оси температур остается постоянной величиной, линейно возрастающей с увеличением F . Температура гомогенизации системы в жидкую фазу непрерывно увеличивается при уменьшении плотности раствора в гомогенном состоянии.

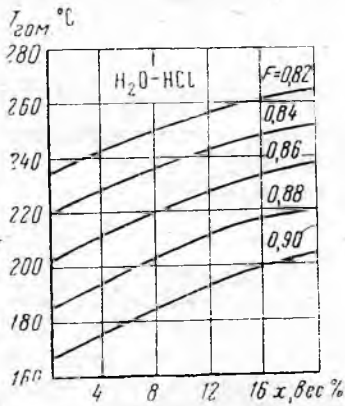


Рис. 1. Зависимость температуры гомогенизации в жидкую фазу в системе соляная кислота — вода от концентрации кислоты. Цифры у линий на графике — коэффициенты заполнения замкнутого объема при $t=20^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении

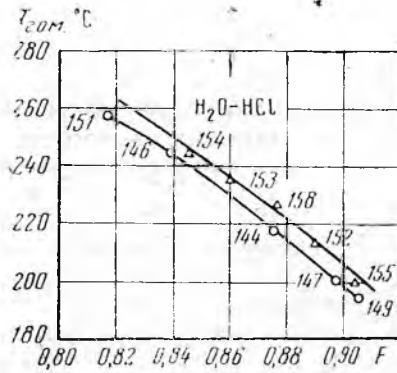


Рис. 2. Зависимость температуры гомогенизации в жидкую фазу в системе соляная кислота — вода от исходного коэффициента заполнения замкнутого объема при $t=20^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Кругами и треугольниками обозначены соответственно 3*N* и 6*N* водные растворы соляной кислоты

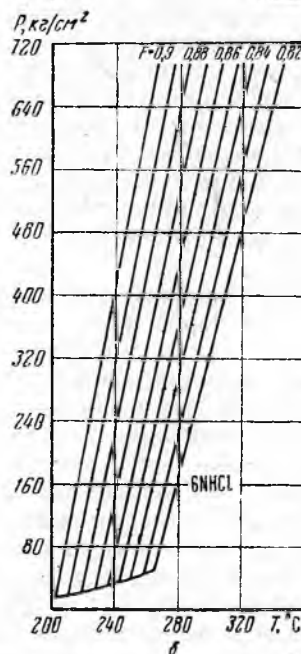
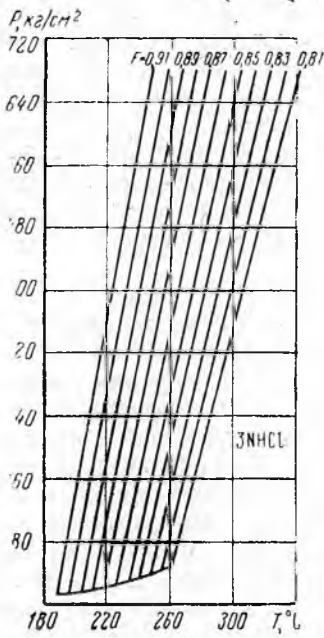


Рис. 3. P - F - T -диаграммы водных растворов соляной кислоты.
а — концентрация 3*N*; б — концентрация 6*N*

Литература

1. Самойлович Л. А. Зависимости между давлением, температурой, плотностью и составом водно-солевых растворов. М., 1969.
2. Справочник химика. Госхимиздат, 1953.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Л. А. САМОЙЛОВИЧ, Л. Н. ХЕТЧИКОВ

О ПОПРАВКАХ НА ДАВЛЕНИЕ К ТЕМПЕРАТУРЕ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

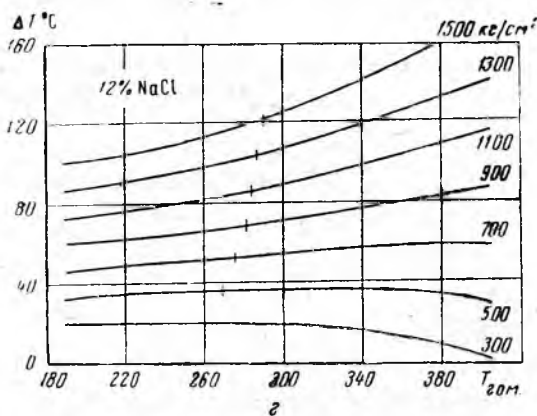
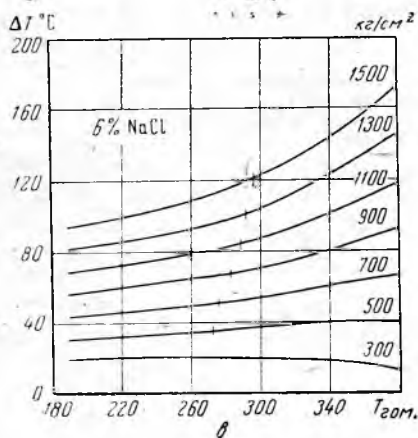
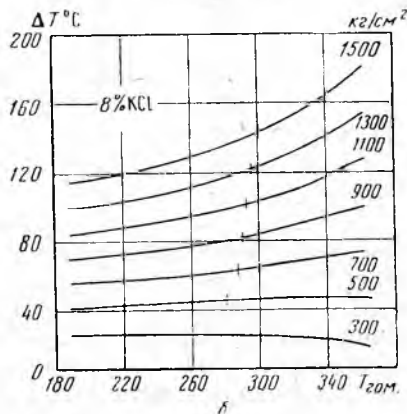
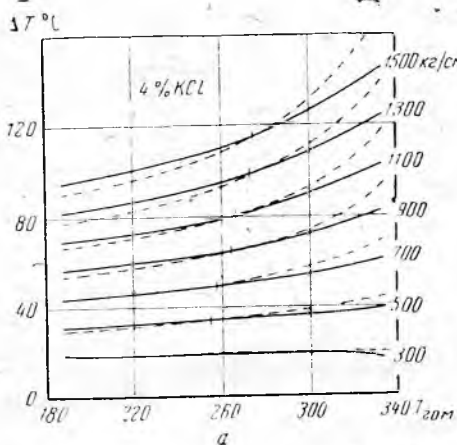
Температура гомогенизации газовой-жидких включений в кристаллах позволяет установить лишь нижний температурный предел минералообразования. Для определения истинных температур роста кристаллов нужно вводить поправки на давление. Величина поправки будет зависеть не только от абсолютного значения давления при минералообразованиях, но и от других факторов: плотности, концентрации и состава растворов. Влияние перечисленных факторов может быть установлено, если известны P - F - T - X -зависимости минералообразующих растворов. Поскольку до настоящего времени эти зависимости для водно-солевых систем изучены слабо, то для внесения поправок на давление использовались P - F - T -диаграммы для чистой воды. Впервые P - F - T -диаграммы для чистой воды были применены Р. Наккеном [8]. Позднее Е. Ингерсон [6], используя P - F - T -соотношения для чистой воды, построил несколько поправочных диаграмм, не обладающих большой точностью. Лишь с появлением работ Дж. Кеннеди [7] по исследованию термодинамических свойств воды были построены диаграммы, существенно отличающиеся от диаграмм Ингерсона.

Присутствие нелетучих компонентов в водных системах минералообразующих растворов не всегда позволяет с достаточной точностью пользоваться при исследованиях по минералогической термобарометрии диаграммами чистой воды. Поэтому для установления температур минералообразования методом гомогенизации включений, содержащих значительное количество растворенных солей, необходимо иметь P - F - T -диаграммы водно-солевых систем, состав и концентрация которых соответствовали бы составу и концентрации содержащегося во включении раствора.

Одной из первых работ по исследованию P - F - T -зависимости водно-солевых растворов являются экспериментальные исследования Г. Г. Леммлейна и П. В. Клевцова [2, 3] для системы хлорид натрия — вода. Они построили диаграммы поправок на давление, описали общий ход изобарных кривых в координатах температурная поправка — температура гомогенизации и установили, что температурная поправка на давление возрастает с ростом температуры гомогенизации, причем тем интенсивнее, чем ближе параметры P и T к критическим значениям.

Нами [4] температурная поправка на давление вычислялась из экспериментально полученных данных для водно-солевых систем хлоридов натрия и калия. Методика эксперимента [5] отличалась от методики Г. Г. Леммлейна и П. В. Клевцова тем, что во время опыта мы контролировали и выдерживали постоянный объем системы. Численное значение поправки определялось как разность между температурой при фиксированном давлении и температурой гомогенизации для определенного коэффициента заполнения системы (автоклава). При использо-

ванных коэффициентах гомогенизация происходила в жидкую фазу. Результаты представлены в виде изобар в координатах: $\Delta T - T_{\text{гом}}$ (рис. 1, а, б, в, г). Максимальное давление составляло 1500 кг/см^2 , исходная концентрация солей в растворах указана на графиках. Для сравнения в этих же координатах на одной из диаграмм (рис. 1, а) для 4%-ного раствора хлористого калия приведены данные для чистой воды, полученные расчетным путем [1, 7].



Зависимость температурной поправки на давление к температуре исчезновения газовой фазы водных растворов хлоридов натрия и калия

Из диаграмм (рис. 1, а, б, в, г) видно, что при давлениях, превышающих давление насыщенных паров в исследованном интервале температур и давлений при концентрации солей 4—12 вес. %, величина температурной поправки непрерывно возрастает с ростом температуры гомогенизации, причем тем значительнее, чем выше параметры P и T .

Плотность, состав и концентрация растворов оказывают определенное влияние на величину температурной поправки. Однако их влияние зависит от абсолютного значения давления и температуры. Так, увеличение концентрации соли в растворе до температур $250\text{--}310^\circ\text{C}$ приводит к увеличению поправки, в то время как при более высоких температурах наблюдается обратная зависимость (табл. 1).

Таблица 1

Поправки на давление при различных температурах и составах раствора

Температура гомогенизации, °С	Состав раствора					P, кг/см ²
	6% NaCl	12% NaCl	4% KCl	8% KCl	H ₂ O	
200	84	88	85	94	80	1300
250	93	96	94	102	90	1300
300	110	109	100	114	112	1300
350	93	96	94	102	90	1300
375	84	88	85	94	80	1300
200	32	33	32	36	32	500
250	34	35	34	37	34	500
300	38	37	37	39	39	500
350	40	38	39	41	46	500
375	44	36	40	41	47	500

Чем выше концентрация соли, тем более пологая кривая зависимости ΔT от $T_{\text{гом}}$. Этот характер зависимости отмечается в основном при давлениях, превышающих 700 кг/см². Влияние солевого компонента при одинаковых молярных концентрациях хлоридов натрия и калия в исследованной области параметров несущественно. Поправки для хлоридов калия, как правило, на 1—2°С выше, чем для хлоридов натрия при тех же параметрах.

При постоянном коэффициенте заполнения увеличение концентрации нелетучего компонента в растворе повышает ΔT (табл. 2), но и эта

Таблица 2

Зависимость температурной поправки на давление при постоянном коэффициенте заполнения от состава раствора ($F=0,8$)

Состав	Давление, кг/см ²						
	300	500	700	900	1100	1300	1500
H ₂ O	19	34	46	57	70	82	95
6% NaCl	19	33	47	61	75	89	103
12% NaCl	20	35	50	65	80	95	110
4% KCl	19	34	48	62	77	91	105
8% KCl	21	37	53	69	85	101	117

зависимость ощущается лишь при давлениях, превышающих 700 кг/см². Влияние степени заполнения автоклава (включения) жидкой фазой на величину температурной поправки для водного раствора хлористого натрия с концентрацией соли 12 вес. % приведено в табл. 3.

Таблица 3

Величина температурной поправки на давление для 12%-ного водного раствора хлористого натрия при различных коэффициентах заполнения автоклава жидкой фазой

F	Давление, кг/см ²						
	300	500	700	900	1100	1300	1500
0,7	16	40	64	88	112	136	159
0,75	18	38	58	78	98	118	138
0,80	20	37	55	72	89	106	123
0,85	20	35	50	65	80	95	110
0,90	20	33	46	60	73	86	100

С увеличением коэффициента заполнения автоклава (включения) жидкой фазой температурная поправка уменьшается. Например, для 8%-ного водного раствора хлористого калия при $P=700 \text{ кг/см}^2$ для $F=0,75$ и $F=0,85$ поправки равны соответственно 60°C и 53°C .

Различия между величинами поправок на давление для воды и растворов неоднозначны и зависят от абсолютного значения температуры гомогенизации. В области сравнительно низких температур (в нашем случае приблизительно до $250\text{--}310^\circ\text{C}$) при всех давлениях величина поправки для раствора больше величины поправки для воды, но разность между ними не превышает $5\text{--}10^\circ\text{C}$. При определенной для каждого раствора температуре (T') и давлении (на рис. 1 обозначены риской) поправки для воды и растворов совпадают. Выше температуры T' поправки для воды превышают поправки для раствора. С ростом температуры гомогенизации величина превышения ее возрастает и достигает при 350°C около 70°C . Температура, при которой отмечается равенство поправок для воды и раствора, с ростом давления и концентрации сдвигается в сторону больших значений.

Таким образом, изменение концентрации, состава и плотности раствора, в значительной мере влияющее на температуру гомогенизации замкнутых систем, при сравнительно низких температурах (до 310°C), почти не сказывается на величине поправки на давление. Однако при более высоких температурах влияние этих факторов увеличивается. Это вполне понятно, поскольку различия в поведении жидкой фазы, обусловленные изменением коэффициентов расширения и сжимаемости за счет концентрации, состава и исходного коэффициента заполнения включения в сравнительно небольшом температурном интервале (от температуры гомогенизации до температуры, при которой давление достигает 500 кг/см^2), невелики.

Учитывая, что большинство гидротермальных месторождений в природных условиях формируется в открытых геологических системах, где давление не превышает $300\text{--}500 \text{ кг/см}^2$, можно, независимо от концентрации соли во включении, пользоваться диаграммами поправок для чистой воды. Для этого необходимо установить температуру гомогенизации (которая, разумеется, при одинаковых коэффициентах заполнения включения водой и раствором неодинакова) и по диаграммам $\Delta T - T_{\text{гом}}$ определить величину поправки на давление минералообразования.

Для глубинных гидротермальных месторождений, сформировавшихся при давлениях, больших 700 кг/см^2 , поправки на давление минералообразующих растворов, особенно в высокотемпературной области, будут существенно отличаться от поправок для чистой воды.

Л и т е р а т у р а

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

2. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Соотношение термодинамических параметров P-T-F для воды и 30%-ных водных растворов. Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 88, вып. 4, 1956.

3. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Соотношение основных термодинамических параметров водных растворов хлористого натрия. «Геохимия», 1961, № 2.

4. Самойлович Л. А., Хетчиков Л. Н. О соотношениях между давлением, температурой и плотностью водных растворов хлористого натрия и калия. ДАН СССР, т. 181, вып. 6, 1968.

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

6. Inger son E. Liquid inclusions in geologic thermometry. Amer. Mineralogist, 1947, v. 32.

7. Kennedy G. C. Pressure-volume-temperatures relations in water at elevated temperatures and pressures. Amer. J. Science, 1950, v. 248, № 3.

8. Nacken R. Welche Folgerungen ergeben sich aus dem Auftreten von Feussigkeitseinschlüssen. in Mineralien Centralblatt für Mineralogie, 1921.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

Ю. Н. АНУФРИЕВ, Г. П. СТУПАКОВ,
Д. М. БЕЛИК, Б. А. ДОРОГОВИН

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ
КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО УРАЛА

Исходным материалом для выяснения физико-химических условий образования хрусталеносных кварцевых жил явились результаты изучения газово-жидких включений в кварце трех жильных полей рассматриваемого месторождения — Северного, Западного и Восточного.

Проведен комплекс термометрических исследований, включающий определение температур гомогенизации по методу Н. П. Ермакова [2] и изучение характера декрепитации кварца. И в том, и в другом случае влияние таких факторов, как давление, плотность, концентрация растворов не учитывалось. Поэтому, в соответствии с последними данными Л. Н. Хетчикова и других исследователей [4], полученные значения температур гомогенизации и декрепитации принимались нами лишь как сугубо ориентировочные, помогающие выяснить общее направление изменения температур минералообразования.

Химический состав минералообразующих растворов, сохранившихся в газово-жидких включениях, изучался методом водных вытяжек* [3].

Как показали исследования, кварцевые жилы месторождения, секущие ордовик-силурийский и ниже-карбонный эффузивно-осадочный метаморфический комплекс, прорываемый небольшими телами ранне-каменноугольных гранитоидов, образовались в две стадии: более раннюю стадию отложения жильного кварца при температурах выше 300°C и в последующую стадию образования наложенных хрусталеносных гнезд ниже 300°C.

Наиболее ранними на месторождении являются нехрусталеносные жилы, сложенные средне-и крупнозернистым метаморфизованным кварцем, сопровождающиеся слабым окварцеванием и ожелезнением вмещающих пород. В тонких срезах этого кварца наблюдаются преимущественно двухфазовые газово-жидкие включения, в которых объем газа в среднем составляет 30%.

На кривых декрепитации (рис. 1, а, в) видно, что растрескивание газово-жидких включений в кварце нехрусталеносных жил происходит в широком диапазоне температур. Максимумы взрывания отмечаются в области 390—570°C. Наблюдаются также определенные различия в характере и интенсивности растрескивания включений в кварце из жил, залегающих на участках с разной геологической обстановкой: интенсивность растрескивания газово-жидких включений в кварце из жил, расположенных в гранитоидах, выше интенсивности растрескивания включений в кварце из жил, залегающих в углисто-глинистых сланцах. Растяннутость кривых и появление пиков в области высоких температур следует, по-видимому, связывать с разрывом мельчайших первичных газово-жидких включений.

* Анализы выполнены А. А. Москалюк в лаборатории ВСЕГЕИ.

Данные анализов водных вытяжек из кварца нехрусталеносных жил (см. таблицу) свидетельствуют о том, что минералообразующие растворы содержали значительное количество щелочноземельных металлов (Ca и Mg) и относительно мало щелочей (K и Na). В анионной части водных вытяжек обнаружено высокое содержание HCO_3^- и относительно низкое SO_4^{2-} . Кроме того, в кварце с Восточного жильного

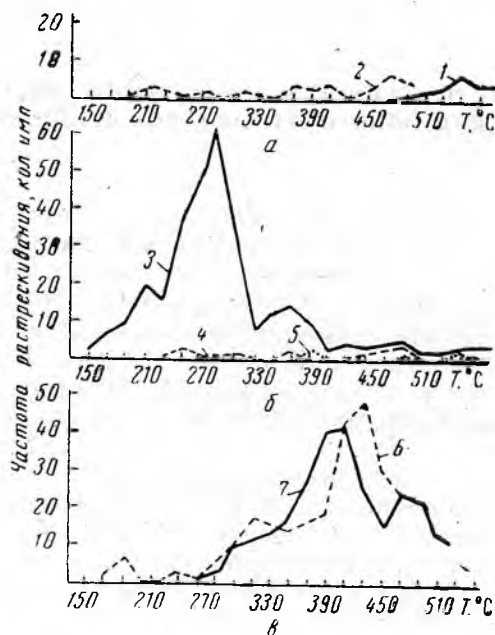


Рис. 1. Характер растрескивания газожидких включений в жильном кварце:

а — из нехрусталеносных жил, залегающих в углистых сланцах нижнего карбона (1,2); б — из разных участков хрусталеносной жилы, расположенной в зеленых сланцах ордовика-силура (3 — вблизи гнезда; 4, 5 — на участках выклинивания жилы по простиранию и падению); в — из нехрусталеносных жил среди гранитоидов нижнего карбона (6, 7).

поля зафиксировано повышенное количество F^- . В целом растворы гидрокарбонатно-кальциевые.

В зависимости от состава вмещающих пород анионно-катионный состав газожидких включений в кварце меняется. Например, отмечается присутствие фтора в газожидких включениях в кварце из жил, залегающих в зеленокаменных породах. Содержание кальция, магния, калия в катионной части и SO_4^{2-} — в анионной (средние значения) относительно выше содержания этих же компонентов в газожидких включениях в кварце из жил, расположенных в углистых сланцах: в последних определено весовое содержание NH_4^+ , что свидетельствует о влиянии состава вмещающих пород на характер этих растворов. Суммарное весовое количество компонентов в газожидких включениях в кварце нехрусталеносных жил низкое, что согласуется с данными термометрических кривых (декрепитации).

Возникновение хрусталеносных гнезд, сопровождавшееся интенсивными процессами выщелачивания и перераспределением компонентов вмещающих пород, характеризует новую, более позднюю стадию наложенной хрусталеносной минерализации. Температура раствора в эту

**Результаты микрохимических анализов водных вытяжек жидких включений в кварце
месторождения (из расчета 100 г пробы)**

Характер кварца, место отбора проб	Стадия минера- лизации	Единица измерения	К а т и о н ы					А н и о н ы				Сумма, мг-экв			Тип растворов
			K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	катио- нов	анио- нов	катио- нов и анио- нов	
Кварц нехрусталенос- ных жил															
В углистых сланцах За- падного и Восточно- го жильных полей (среднее из четырех проб)	I	Mг-экв	0,007	0,009	0,01	0,0012	0,040	0,017	—	0,017	0,037	0,078	0,071	0,149	Гидрокарбонат- но-кальциевый
		%-экв	19,38	15,13	13,90	5,89	54,70	28,03	—	27,16	44,81				
В зеленых сланцах: а) Восточного жиль- ного поля (среднее из четырнадцати проб)	Mг-экв	Mг-экв	0,008	0,038	—	0,002	0,035	0,023	0,004	0,009	0,040	0,088	0,076	0,159	Гидрокарбонат- но-натриево- кальциевый
		%-экв	9,46	46,64	—	3,21	40,65	28,72	6,49	13,46	43,66				
б) Западного жиль- ного поля (среднее из четырех проб)	Mг-экв	Mг-экв	0,003	0,039	—	0,01	0,109	0,041	0,0007	0,005	0,102	0,161	0,148	0,209	Гидрокарбонат- но-кальциевый
		%-экв	1,96	25,58	—	3,91	68,53	28,74	0,54	2,73	67,82				
Кварц хрусталеносных жил															
В зеленых сланцах: а) Восточного жиль- ного поля (среднее из восьми проб)	II	Mг-экв	0,003	0,125	0,003	0,006	0,053	0,118	—	0,027	0,044	0,188	0,187	0,375	Хлоридно-патри- евый
		%-экв	2,67	65,13	—	2,60	26,97	53,86	—	20,86	26,53				
б) Западного жиль- ного поля (среднее из пятнадцати проб)	Mг-экв	Mг-экв	0,013	0,164	—	0,010	0,077	0,182	—	0,014	0,067	0,264	0,263	0,527	Хлоридно-патри- евый
		%-экв	4,76	63,46	—	3,55	28,16	69,76	0,15	6,81	15,29				
Кристаллы кварца															
Гнезда хрусталеносных жил месторождения, залегающих в зеле- нокаменных породах (среднее из семи проб)	IIa	Mг-экв	0,008	0,118	—	0,001	0,027	0,126	—	0,013	0,0164	0,154	0,155	0,309	Хлоридно-патри- евый
		%-экв	9,51	68,61	—	1,77	19,70	63,64	—	17,95	17,55				

стадию оценивалась по данным гомогенизации, а также по характеру растрескивания газово-жидких включений преимущественно в перекристаллизованном окологнездовом жильном кварце. Для первичных газово-жидких включений в кварце хрусталеносных жил в среднем по месторождению она соответствует 270—290°C. Включения овальной формы размером до 0,1 мм. Объем газа составляет 20—25%. Включения, расположенные в залеченных трещинах и имеющие неправильную вытянутую форму, гомогенизируются при 231—260°C.

По данным декрепитации, начало массового растрескивания первично-вторичных включений совпадает с низкими температурами (110—210°C), а максимум его достигает 270—300° (рис. 1,б, 2,б). Интенсивность растрескивания относительно высокая. Характер кривых отражает, по-видимому, случай, когда разрыв вторичных включений сливается с началом разрыва первичных газово-жидких включений.

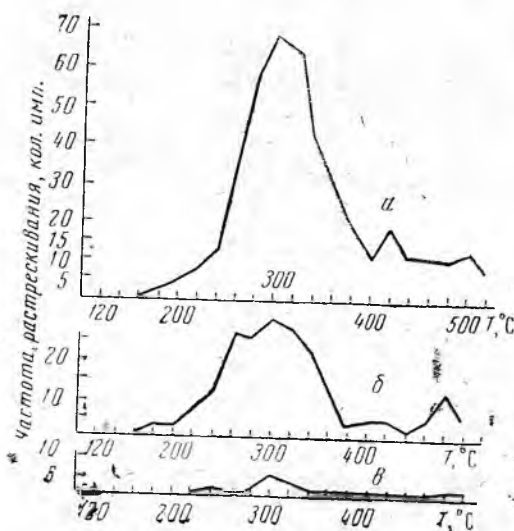


Рис. 2. Характер растрескивания газово-жидких включений в кварцах разного типа:
 а — в кристалле горного хрусталя; б — в окологнездовом шестоватом кварце хрусталеносной жилы; в — в жильном кварце нехрусталеносной кварцевой жилы

По данным микрохимических анализов водных вытяжек видно, что состав жидких включений существенно отличается от состава включений в кварце нехрусталеносных жил (см. таблицу). Среди катионов резко возрастает содержание щелочных металлов (натрий); на втором месте — кальций. В анионной части ведущее место занимает Cl^- и OS_4^{2-} . Фтор присутствует в незначительном количестве или отсутствует. Тип растворов — хлоридно-натриевый. Весовые содержания катионов и анионов в анализируемых пробах возрастают в среднем в два раза, что объясняется наличием, помимо мелких первичных газово-жидких включений, крупных вторичных включений. Об этом же свидетельствуют и данные декрепитации, приведенные выше.

Кристаллы кварца выполняют полости преимущественно под кварцево-жильными телами, нарастая основанием на крупно- и гигантозернистый, часто шестоватый жильный кварц. В пластинках, вырезанных из кристаллов кварца, наблюдаются сингенетические включения

трубчатой, ромбоздрической форм размером от 0,01 до 0,1 мм. Эти включения гомогенизируются при 224—270°C. Разброс температур объясняется различным расположением включений в кристаллах, а следовательно, и временем их консервирования. Включения, приуроченные к залеченным сквозным трещинам, гомогенизируются при 145—220° (средняя часть кристаллов). В основании кристаллов температура гомогенизации включений составляет 260°. Такие включения, имеющие обычно неправильную, вытянутую форму, в большом количестве встречаются в мутных, трещиноватых кристаллах Северного жильного поля. Кривая декрепитации этих включений (рис. 2,а) напоминает кривую декрепитации околосредового шестоватого жильного кварца (рис. 2, б), что указывает на близость условий их формирования. Следует отметить, что включения в кристаллах кварца имеют небольшой объем газовой фазы (10—15%).

Полученные данные показали, что рост кристаллов кварца происходил примерно при тех же температурах, при которых происходила перекристаллизация околосредового жильного кварца, а на завершающем этапе хрусталеобразования — при более низких температурах.

В составе водных вытяжек из кристаллов кварца в катионной части резко преобладает натрий, а в анионной — хлор. Тип растворов в газовой-жидких включениях кристаллов кварца и околосредового жильного кварца является хлоридно-натриевым, что подчеркивает близость их составов. Суммарные весовые содержания катионов и анионов в кристаллах кварца более низкие, чем в жильном кварце, что находится в соответствии с термометрическими данными и объясняется пониженным содержанием самих газовой-жидких включений в большей части исследованных кристаллов кварца. Аналогичные данные были получены ранее для другого однотипного хрусталеносного месторождения Урала [1].

Таким образом, образование хрусталеносных кварцевых жил месторождения происходило в основном в две стадии. На ранней стадии процесса, при образовании нехрусталеносных кварцевых жил, минералообразующий раствор имел относительно высокую температуру (более 300°C). В составе раствора преобладали главным образом бикарбонаты и сульфаты щелочноземельных металлов. В последующую стадию наложенной хрусталеносной минерализации состояние раствора значительно изменялось. При понижении температур в растворе увеличивалось количество щелочных металлов, и раствор стал хлоридно-натриевым. Формирование хрусталеносных гнезд сопровождалось интенсивным выносом из вмещающих пород кремнезема и других компонентов и переотложением их в полостях выщелачивания. Одновременно происходила перекристаллизация околосредового жильного кварца с образованием крупнокристаллических шестоватых агрегатов. Дальнейшее падение температуры раствора с сохранением его хлоридно-натриевого состава привело к формированию кристаллов кварца и других гидротермальных минералов гнездового выполнения.

Таким образом, полученные данные подчеркивают стадийность гидротермального процесса при формировании хрусталеносных жил.

Л и т е р а т у р а

1. А н у ф р и е в Ю. Н. К характеристике минералообразующих растворов одного из месторождений горного хрусталя на Южном Урале. В сб.: «Исследование минералообразующих растворов» Тр. ВНИИСИМС, т. IX. М., Изд-во «Недра», 1966.
2. Е р м а к о в Н. П. Исследование минералообразующих растворов (температура и агрегатное состояние). Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
3. З а х а р ч е н к о А. И., М о с к а л ю к А. А. О химических анализах газовой-жидких включений в минералах методом водной вытяжки. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. 1. М., Изд-во «Недра», 1968.

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

Г
Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Экспедиция Всесоюзного шестого производственного
объединения Министерства геологии СССР

Г. П. СТУПАКОВ, Д. М. БЕЛИК,
Ю. В. ВАНЬШИН

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В КВАРЦЕВЫХ ЖИЛАХ ОДНОГО ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

Исследуемое месторождение расположено в толще эффузивно-осадочных пород, представленных разнообразными метаморфическими сланцами ордовик-силурийского и ниже-карбонового возраста. Породы смяты в систему крутопадающих узких складок северо-западного и меридионального простирания и прорваны небольшими телами раннекаменноугольных гранитоидов переменного состава. Широко развиты на месторождении разрывные нарушения, сопровождающиеся зонами интенсивно брекчированных, рассланцованных и ожелезненных пород. К трещинам скола и отрыва приурочены гидротермальные кварцевые жилы. Большинство выявленных кварцевых жил являются мономинеральными, состоящими из зернистых агрегатов кварца. В зальбандах их в относительно небольших количествах встречаются рutil, ильменит, гематит, пирит, кальцит, адуляр, мусковит, серицит и хлорит.

Размеры кварцевых жил составляют в среднем 15—20 м по простиранию и 3—5 и более метров по падению. Для нехрусталеносных жил характерна простая линзовидная форма, для хрусталеносных — неправильная, изометрическая. Иногда жилы сопровождаются апофизами и ответвлениями. Околожилные изменения слабые и выражены каолинизацией, окварцеванием и ожелезнением. Вблизи хрусталеносных гнезд наблюдаются более интенсивные изменения вмещающих пород (выщелачивание, хлоритизация).

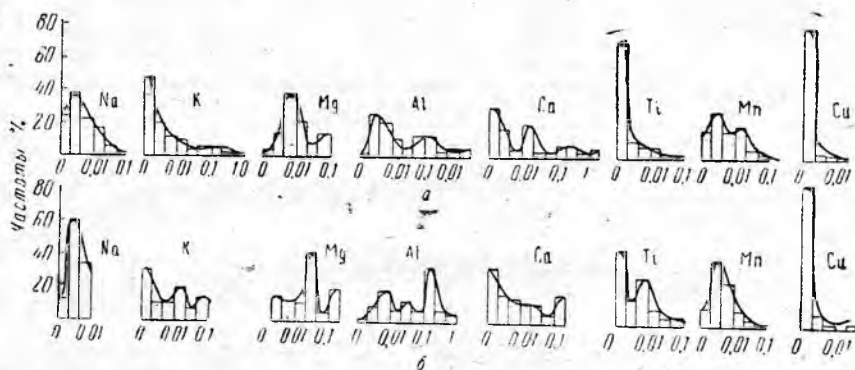
Во всех пробах, взятых из жильного кварца, встречаются Al, Fe, Mg, Mn, Ti, Si; реже Cr, Ni, Co, V и Ba и очень редко — Sc, V, Pb, La и Ce. Часть микроэлементов концентрирована в газово-жидких включениях (Na, Ca, Li и др.). Для сравнения особенностей распределения микроэлементов в кварцевых жилах, содержащих и несодержащих гнезда с кристаллами горного хрусталя и залегающих в сходных по составу породах, отобрано 87 образцов жильного кварца. Al, Fe, Mg, Mn, Ti и Si определялись приближенно-количественным спектральным методом; K, Na, Ca и Li — методом фотометрии пламени. Образцы для анализов отбирали из центральных частей, у зальбандов и в местах выклинивания кварцевых жил по простиранию и падению; в хрусталеносных кварцевых жилах — дополнительно из околоснездового жильного кварца.

При изучении закономерностей распределения микроэлементов использованы методы математической статистики.

Определение вида функции распределения

Гистограммы распределения содержаний показывают (см. рисунок), что для ряда микроэлементов кривые имеют положительную асим-

метрию с одной вершиной (K, Ti, Cu — в нехрусталеносных; Mn, Si — в хрусталеносных жилах). Исключение составляет Na как в хрусталеносных, так и в нехрусталеносных кварцевых жилах, кривая распределения которого близка симметричной. Распределения Al, Ca, Ti и Mn имеют многовершинные кривые, указывающие на неоднородность статистической совокупности этих элементов. По-видимому, причиной этой неоднородности могли быть наложенные (возможно, вторичные) процессы, способствовавшие накоплению минералов (концентраторов этих микроэлементов) на тех или иных участках кварцевых жил. Следует отметить некоторое сходство в распределении микроэлементов в той и другой группе кварцевых жил. Для получения количественной характеристики распределения содержаний были подсчитаны параметры распределения: среднее арифметическое логарифмов содержаний ($\ln \bar{x}$)



Гистограммы и кривые распределения содержаний микроэлементов в кварцевых жилах:

а — нехрусталеносных; б — хрусталеносных

стандартное отклонение логарифмов содержаний ($S \ln \bar{x}$), дисперсия логарифмов содержаний (S^2), асимметрия (A), эксцесс (\mathcal{E}), стандартное отклонение асимметрии (S_A), стандартное отклонение эксцесса ($S_{\mathcal{E}}$). Проверка согласованности степени асимметричности распределения с асимметричностью нормального распределения осуществлялась с помощью неравенства:

$$\left| \frac{A}{S_A} \right| < 3$$

Если это условие не выполнялось, то все значения содержаний в вариационном ряду логарифмировались. После этого согласованность проверяли с помощью критерия А. Н. Колмогорова (λ — показатель А. Н. Колмогорова). Критические значения λ при 5%-ном уровне значимости равны 1,35. Содержания большинства микроэлементов (табл. 1) в обеих группах кварцевых жил распределены логарифмически нормально (значения λ для большинства микроэлементов меньше 1,35). Это в общем согласуется с приведенными гистограммами распределения, для которых отмечается асимметрия распределения содержаний для ряда микроэлементов. Исключение составляют Mn и Cu — в нехрусталеносных, K, Ti и Li — в хрусталеносных кварцевых жилах, распределения которых отклоняются от установленного закона (значения λ для указанных микроэлементов больше 1,35).

Для оценки расхождения между средними арифметическими и дисперсиями содержаний микроэлементов в нехрусталеносных и хрусталеносных кварцевых жилах использовались критерии Стьюдента и Фишера [2]. Значения t и F для Al, Mg и Ca (табл. 2) оказались ниже допустимых t_q и F_q при q , равному 5%-ному уровню значимости [3]. Следо-

Таблица 1

Числовая характеристика функций распределения содержаний микроэлементов в кварцевых жилах

Элементы	Кварцевые жилы									
	нехрусталеносные									
	Закон распределения	n	\bar{x} ($\ln x$)	$S\bar{x}$ ($S \ln x$)	S^2	A	S_A	\mathcal{E}	S_9	λ
Li	Логнормальный	47	-8,24	0,99	0,99	1,15	0,58	1,58	1,12	0,52
Na	Нормальный	»	0,0082	0,0074	0,00005	1,098	0,58	-0,77	1,12	-0,42
Mg	Логнормальный	»	-3,65	1,35	1,83	0,16	0,34	-0,85	0,68	0,61
Al	Логнормальный	»	-3,03	1,54	2,36	-0,055	0,34	-0,85	0,68	-0,89
K	Нормальный	»	0,0198	0,027	0,0007	1,69	0,58	1,77	1,12	0,69
Ca	Логнормальный	»	-4,69	1,86	3,48	0,49	0,34	-0,50	0,68	0,45
Ti	Логнормальный	»	-5,68	1,79	3,21	0,90	0,34	1,14	0,68	0,85
Mn	»	»	-5,02	1,09	1,19	1,95	0,34	7,31	0,68	5,63
Cu	»	»	-6,96	1,03	1,01	2,59	0,35	9,37	0,68	7,99

Элементы	Кварцевые жилы									
	хрусталеносные									
	Закон распределения	n	\bar{x} ($\ln x$)	$S\bar{x}$ ($S \ln x$)	S^2	A	S_A	\mathcal{E}	S_9	λ
Li		40	-7,37	0,58	0,34	2,50	0,33	5,15	0,65	7,51
Na	Логнормальный	»	-5,17	0,98	0,96	0,41	0,31	-0,19	0,62	0,47
Mg	Логнормальный	»	-4,09	1,33	1,76	0,65	0,37	-0,19	0,73	1,03
Al	Логнормальный	»	-3,51	1,93	3,71	0,75	0,37	-0,19	0,73	0,92
K	»	»	-4,25	0,87	0,75	2,35	0,31	4,62	0,63	7,38
Ca	Логнормальный	»	-4,62	2,39	5,75	0,81	0,37	-0,22	0,73	0,66
Ti	»	»	-6,48	1,36	1,86	1,14	0,37	0,33	0,77	3,06
Mn	Логнормальный	»	-5,20	1,30	1,68	0,90	0,37	2,78	0,73	-0,62
Cu	Логнормальный	»	-7,16	1,05	1,11	0,57	0,37	0,43	0,73	0,79

Примечание. n — число анализов.

Таблица 2

Оценка расхождений между средними арифметическими логарифмов и дисперсиями логарифмов содержаний Al, Mg и Ca в кварцевых жилах

Элементы	Нехрусталеносные жилы			Хрусталеносные жилы			Критерии различия			
	$\ln \bar{x}_1$	S_1^2	аппроксимация закона распределения	$\ln \bar{x}_2$	S_2^2	аппроксимация закона распределения	t	F	tq	Fq
Al	-3,03	2,36	LN	-3,51	1,93	LN	2,02	1,69	1,60	1,2
Mg	-3,65	1,83	LN	-4,09	1,33	LN	2,02	1,69	1,2	1,3
Ca	-4,69	3,48	LN	-4,62	5,75	LN	2,02	1,69	0,1	1,6

Примечание. Число определений данного элемента в нехрусталеносных жилах (n_1)—47, в хрусталеносных жилах (n_2)—40.

вательно, в сравниваемых группах кварцевых жил значения средних содержаний логнормально распределенных микроэлементов весьма близки между собой. Это подчеркивает генетическую близость (одноэтапность образования) нехрусталеносных и хрусталеносных кварцевых жил.

Корреляционные связи между химическими элементами

Для выяснения генетических связей микроэлементов в кварцевых жилах использован линейный корреляционный анализ [1]. Для нехрусталеносных и хрусталеносных кварцевых жил общим признаком является связь K и Na и Ti с Al и Ca (табл. 3). Характерно, что значимая

Корреляционные матрицы зависимости содержаний микроэлементов в кварцевых жилах

Элементы	Нехрусталеносные						Элементы	Хрусталеносные					
	Ti	Cu	Mn	Mg	Al	Ca		Ti	Cu	Mn	Mg	Al	Ca
Ti	1,00	-0,0070	0,019	-0,009	0,62	0,89	Ti	1,00	0,25	-0,027	0,72	0,81	0,43
Cu		1,00	-0,018	-0,027	-0,03	0,03	Cu		1,00	0,51	0,40	0,31	0,31
Mn			1,00	-0,09	-0,036	0,007	Mn			1,00	0,35	0,21	0,0125
Mg				1,00	-0,017	0,20	Mg				1,00	0,82	0,47
Al					1,00	0,61	Al					1,00	0,33
Ca						1,00	Ca						1,00

Элементы					Элементы	Элементы				
Li	K	Na	Ca	Li		K	Na	Ca		
Li		1,00	0,41	0,39	0,64	Li	1,00	-0,10	-0,032	-0,024
K			1,00	0,46	0,56	K		1,00	0,89	0,12
Na				1,00	0,28	Na			1,00	0,36
Ca					1,00	Ca				1,00

Примечание: 5%-ный уровень значимости: а) при $[r] > 0,288$ для петрогенных элементов в нехрусталеносных и $[r] > 0,320$ хрусталеносных жилах и б) при $[r] > 0,272$ для щелочных в нехрусталеносных и $[r] > 0,514$ — хрусталеносных жилах. Подчеркнутые цифры — значимые коэффициенты корреляции.

положительная связь щелочей усиливается в хрусталеносных кварцевых жилах ($r_{K, Na} = +0,89$). Помимо щелочных элементов, характерным является связь между элементами группы железа и алюминия, особенно Ti с Al и Mg с Al ($r_{Ti, Al} = +0,81$, $r_{Mg, Al} = +0,82$). В нехрусталеносных жилах эта связь наблюдается между Li и другими щелочными элементами (K и Na). Кроме того, значимую связь обнаруживают K и Ca ($r_{K, Ca} = +0,56$), Li и Ca ($r_{Li, Ca} = +0,64$) и особенно Ti и Ca ($r_{Ti, Ca} = +0,89$).

Интерпретация полученных данных показала, что корреляция между Ti, Mg, Ca и Al возможна за счет вхождения этих микроэлементов в темноцветные железо- и титансодержащие минералы кварцевых жил. По-видимому, случайностью следует считать больший набор корреляционных связей между указанными элементами в хрусталеносных жилах. Наличие более тесной корреляции щелочей в хрусталеносных кварцевых жилах, очевидно, является закономерной. По данным наших исследований, в водных вытяжках из жильного кварца, окаймляющего хрусталеносные гнезда, установлены относительно повышенные содержания Na^+ , в то время как в кварце нехрусталеносных жил существенная роль принадлежит Ca^{2+} . Этим и следует объяснить наличие высокой положительной связи K и Na (при ведущей роли натрия) в хрусталеносных кварцевых жилах и установление связи между K и Ca (при доминирующей роли кальция) — в нехрусталеносных. В этом смысле высокая корреляция щелочей может служить косвенным указателем наложенной хрусталеносной минерализации.

Таким образом, из приведенных данных можно сделать следующие выводы.

1. Анализ функции распределения содержаний микроэлементов показал, что нехрусталеносные и хрусталеносные кварцевые жилы месторождения возникли одновременно. Средние содержания ряда логнор-

мально распределенных элементов остаются довольно близкими в хрусталеносных и хрусталеносных кварцевых жилах.

2. Корреляционный анализ выявил некоторые признаки наложенной хрусталеносной минерализации кварцевых жил по высокой степени связи щелочных элементов (калия и натрия), что может иметь значение для предварительной разбраковки жил при поисково-разведочных работах.

Л и т е р а т у р а

1. Лукомский Я. И. Теория корреляции и ее применение к анализу производства. М., Госстатиздат, 1958.
2. Родионов Д. А. Функции распределения содержания элементов и минералов в изверженных горных породах. М., Изд-во «Наука», 1964.
3. Янко Я. Математико-статистические таблицы. М., 1966.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

*Экспедиция Всесоюзного шестого производственного
объединения Министерства геологии СССР*

Саратовский государственный университет

Л. Н. ХЕГЧИКОВ, Э. М. ТАШКЕР

О ХИМИЗМЕ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ ЖИЛ

Химический состав газовой-жидких включений в кварце в настоящее время определяется исследованием растворов отдельных включений микро-и ультрамикрометодами, а чаще химическим и микрохимическим анализами водных или кислотных вытяжек. Для получения водной вытяжки обломки кварца измельчают, в результате чего происходит вскрытие включений. Измельчение производится в дистиллированной воде или предварительно раздробленный материал обрабатывается водой при различных температурах. При этом жидкие включения и соли переходят в раствор, который затем анализируется. Часть раствора может быть выпарена, а химический состав сухого остатка фильтрата — определен спектральным анализом [10].

По данным микрохимического анализа индивидуальных включений и водных вытяжек, в составе растворов, законсервированных во включениях, обычно обнаруживаются катионы щелочных и щелочноземельных металлов: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Rb^+ , Cs^+ . Реже отмечаются катионы Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} . В составе анионов присутствуют главным образом HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , реже NO_3^- , PO_4^{3-} , SiF_6^- [15].

В сухих остатках фильтратов — осадках солей, экстрагированных из газовой-жидких включений, спектральными анализами обнаруживаются незначительные количества железа, марганца, алюминия, титана, хрома, никеля, меди, олова, бария, свинца, кадмия [5, 9, 11, 13, 16 и др]. Однако методика определения элементов-примесей в газовой-жидких включениях спектральным анализом сухих остатков фильтрата водных вытяжек имеет много недостатков. И не случайно Д. Н. Хитаров [15] в сводке, посвященной составу газовой-жидких включений минералов, результаты анализа сухих остатков фильтратов водных вытяжек не принимает во внимание, считая, по-видимому, что спектральный анализ не отличается достаточной точностью и чувствительностью.

Н. П. Ермаков [4] для изучения состава газовой-жидких включений предложил метод сравнительного спектрального анализа, отличающийся от описанного выше тем, что в данном случае исследуются участки

кристалла без включений и с обильными включениями. Сравнение результатов анализов позволяет определять элементы, содержащиеся в газовой-жидких включениях. Несмотря на это, метод не получил распространения, что связано, вероятно, с низкой концентрацией отдельных элементов во включениях и с недостаточной чувствительностью спектрального анализа [7].

Некоторые исследователи [1, 3] указывают на то, что алюминий, железо, марганец, титан, медь и другие металлы не обнаруживаются в составе растворов газовой-жидких включений микрохимическим анализом, но фиксируются в кварце другими более высокочувствительными методами. Объясняют они это тем, что значительная часть натрия, калия, кальция, магния находится во включениях в виде легко растворимых соединений, а алюминий, железо, титан, медь, марганец и некоторые другие компоненты выпадают из растворов по мере изменения физико-химических условий в виде труднорастворимых солей. Кроме того, часть примесей металлических компонентов в газовой-жидких включениях не обнаруживается ввиду низкой чувствительности этих методов. Вероятно, результаты микрохимических анализов индивидуальных включений и водных вытяжек не отражают всего многообразия (даже в качественном отношении) состава газовой-жидких включений в кварце, так как при этом не определяются нерастворимые в воде соединения, которые в большинстве своем покрывают стенки вакуолей. Тем не менее о сложности состава этих соединений свидетельствуют, в частности, результаты изучения крупных включений в морионах из пегматитов Вольны. В их составе, кроме NaCl и KCl , установлены $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2NaAlF_6 , Na_3AlF_6 , MnO_2 , а также корки гидрогематита, гетита, каолиновой массы с пиритом [12].

В связи с тем, что химический и микрохимический анализы индивидуальных включений и водных вытяжек не могут полностью отразить количественный и качественный состав газовой-жидких включений минералов, в последние годы начали применять высокочувствительные методы масс-спектрометрии, микрорентгеноспектроскопии и электронографии. Так, путем активации нейтронами в газовой-жидких включениях в кварце установлены следы меди, марганца и цинка [18]; микрорентгеноспектральным анализом в составе твердых фаз морионов определены хром, цинк, медь [3]. Однако все это дает лишь качественную характеристику элементов-примесей во включениях.

Изучение газовой-жидких включений в горном хрустале, дымчатом кварце, жильном прозрачном и молочно-белом кварце из хрусталеносных тел различных районов СССР показало, что наиболее полно качественный химический состав растворов и твердых фаз во включениях может быть определен анализом водных вытяжек, дополненным сравнительным химико-спектральным анализом. Кроме того, по методу Н. А. Шугуровой [17], во включениях следует определять состав газов.

В табл. 1 приведены результаты микрохимических анализов водных вытяжек из кристаллов кварца двух гидротермальных и двух пегматитовых месторождений. Из данных таблицы видно, что анализом водных вытяжек в составе включений определяется сравнительно небольшое число компонентов: из катионов чаще щелочные элементы, а из анионов в основном Cl^- и HCO_3^- . При изучении образцов месторождений Центрального Казахстана установлена разница в химическом составе водных вытяжек между кварцем из гидротермальных жил и кварцем из пегматитов. В первом определены сравнительно высокие содержания магния, во втором этот элемент, как правило, отсутствует. Это подтверждается и микрохимическими анализами водных вытяжек, проведенными А. И. Захарченко и др. [6]. В кварце из пегматитов отмечены следы фтора, а также анион SO_4^{2-} до 1,1 мг/100 г. В гидротермальном кварце они обычно не обнаруживаются.

Таблица 1

Состав газовой-жидких включений в кварце по данным анализа водных вытяжек
(аналитики В. А. Воробьева и Л. И. Сидорова, хим. лаб. ВСЕГИНГЕО)

Краткая характеристика образца	Содержание компонентов, мг на 100 г образца								
	Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
Бледно-дымчатый кварц из гидротермальной жилы, Центральный Казахстан	3,5	0,8	1,3	18,7	10,2	Нет	7,4	Нет	
Горный хрусталь, переходящий в шестоватый кварц из гидротермальной жилы, Якутия	-1,8	2,1	0,6	12,4	7,5	Нет	2,3	0,1	
Бледно-дымчатый кварц из пегматитового тела, Центральный Казахстан	3,3	0,5	Сл.	7,3	4,9	Сл.	5,8	1,1	
Бледно-дымчатый кварц из пегматитового тела, Центральный Казахстан	3,0	0,8	Нет	2,4	14,1	Сл.	7,0	0,5	

В водных растворах не удалось обнаружить такие металлы, как железо, медь, марганец, свинец, титан и другие, что объясняется, как уже отмечалось, их низким содержанием во включениях и недостаточной чувствительностью метода анализа. Содержание этих элементов (табл. 2) определялось химико-спектральным анализом, чувствительность которого на несколько порядков выше, чем у спектрального, что гарантирует определение минимальных концентраций элементов-примесей $3 \cdot 10^{-8}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ вес. % [2]. Кроме того, вес анализируемой пробы кварца составляет обычно не менее 2 г, тогда как при спектральном анализе он, как правило, не превышает 50 мг.

Следовательно, при сопоставлении результатов химико-спектрального анализа различных проб можно получать суммарный средний состав растворов из значительно большего количества включений, чем при спектральном анализе.

Большая чувствительность химико-спектрального метода обеспечивается тщательной подготовкой проб для анализа. Растворение и упаривание их производится в боксе, гарантирующем защиту от загрязнений пылью воздуха и материалом нагревательных приборов. При этом применяются специально очищенные реактивы и фторопластовая посуда. Химическая подготовка пробы для анализа заключается в растворении кварца в плавиковой кислоте и удалении кремния в виде SiF₄. Примеси, сконцентрированные на графитовом порошке, исследуют затем спектральным методом.

Химико-спектральный анализ дополнительно к данным по изучению водных вытяжек позволил определить нахождение в газовой-жидких включениях еще девяти элементов, причем присутствие титана (до $3,5 \cdot 10^{-4}$ %), свинца (до $8 \cdot 10^{-5}$ %), меди (до $2,6 \cdot 10^{-5}$ %) и никеля (до $1 \cdot 10^{-5}$ %) установлено во включениях в кварце из хрусталеносных жил и пегматитов впервые.

Если сравнить результаты анализа бледно-дымчатого кварца из Центрального Казахстана, различного по условиям образования, то оказывается, что содержание большинства элементов-примесей в гидротермальном кварце, как правило, на порядок ниже, чем в кварце из пегматитов. Магний, не обнаруженный в кварце из пегматитов анализом водных вытяжек, по данным химико-спектрального анализа, присутствует в пробах, но в меньших количествах, чем в гидротермальном кварце из того же района.

Таблица 2

Содержание примесей в кварце в зависимости от наличия газово-жидких включений
(аналитики Л. С. Василевская, С. А. Садофьева, Гиредмет)

Место взятия образца	Краткая характеристика образцов	Содержание элементов примесей, вес. %										
		Cu	Ti	Ca	Ni	Pb	Gr	Sn	Mg	Mn	Al	Fe
Центральный Казахстан, гидротермальная жила	Бледно-дымчатый кварц с редкими газово-жидкими включениями	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$
	То же с обильными газово-жидкими включениями	$> 3 \cdot 10^{-6}$	$> 8 \cdot 10^{-6}$	$> 2 \cdot 10^{-4}$	$> 2 \cdot 10^{-6}$	$> 8 \cdot 10^{-5}$	$> 3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$> 3 \cdot 10^{-4}$	$> 6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	Кварц жильный молочно-белый	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$> 6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	Горный хрусталь бесцветный с редкими газово-жидкими включениями	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$< 6 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	Кварц жильный молочно-белый	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$ $3,5 \cdot 10^{-3}$	$1-2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$ $3,5 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$4-5 \cdot 10^{-5}$	$1-7 \cdot 10^{-5}$	$2-5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	Горный хрусталь бесцветный с редкими газово-жидкими включениями	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	Кварц жильный молочно-белый	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$ $-1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$1,5-4 \cdot 10^{-5}$	$5-9 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$1-7 \cdot 10^{-4}$	$2,5-6 \cdot 10^{-5}$	$> 2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$ $-1 \cdot 10^{-3}$
Якутия, гидротермальная жила	Горный хрусталь бесцветный с редкими газово-жидкими включениями	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$> 6 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
	Горный хрусталь, переходящий в гигантшестоватый жильный кварц	$4 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$> 6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$

Место взятия образца	Краткая характеристика образцов	Содержание элементов примесей, вес. в %										
		Cu	Ti	Ca	Ni	Pb	Cr	Sn	Mg	Mn	Al	Fe
Урал, гидро- термальная жила	Кварц жильный проз- рачный почти без га- зово-жидких включе- ний	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$
	Полупрозрачный жиль- ный кварц с включе- ниями	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$ >	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$ >	$5 \cdot 10^{-6}$ >	$7,5 \cdot 10^{-6}$ >	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$ >>	$2 \cdot 10^{-5}$ >>	$> 6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$ >
Центральный Казахстан, Баянауль- ский массив, пегматито- вое поле	Бледно-дымчатый кварц с редкими газовой- жидкими включениями	$6 \cdot 10^{-6}$	$> 2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	То же с обильными га- зово-жидкими включе- ниями	$2,6 \cdot 10^{-5}$ >	$> 2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$ >	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$ >	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$ >
Центральный Казахстан, Кентский массив, пег- матитовое поле	Бледно-дымчатый кварц с редкими газовой- жидкими включениями	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$> 2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	То же с обильными га- зово-жидкими включе- ниями	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$> 2 \cdot 10^{-4}$	$> 6 \cdot 10^{-3}$ >	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$ >	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$ >>	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$ >
	Кварц бледно-фиолето- вый (аметист) с ред- кими газовой-жидкими включениями	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
	То же с обильными га- зово-жидкими включе- ниями	$1 \cdot 10^{-5}$ >	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$ >	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$ >	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Сравнительный химико-спектральный анализ показал, что содержание элементов-примесей значительно возрастает в пробах с большим количеством газовой-жидких включений по сравнению с пробами, содержащими редкие включения. Особенно отчетливо это видно на примере молочно-белого кварца и горного хрусталя, отобранных из одних и тех же жил. Горный хрусталь, образованный преимущественно за счет перекристаллизации жильного кварца [8], содержит меньше дефектов, в том числе и включений, чем молочно-белый кварц. По данным сравнительного химико-спектрального анализа (табл. 2) содержание элементов-примесей в жильном кварце в 1000 раз превосходит их содержание в горном хрустале. Это наблюдается и при сопоставлении результатов анализа бездефектных и дефектных участков бледно-дымчатого кварца, причем в данном случае увеличение содержания элементов-примесей в кварце с включениями по сравнению с кварцем без включений составляет от 2 до 20 раз. Таким образом, результаты химико-спектрального анализа показали, что изменение концентрации элементов-примесей в кварце находится в прямо пропорциональной зависимости от количества включений.

Состав газов определялся во включениях из кварца нескольких гидротермальных жил и из пегматитов, расположенных в пределах одной хрусталеносной провинции. Из данных табл. 3 видно, что в том и в другом случаях газы во включениях представлены в основном двуокисью углерода и азотом. Однако во включениях в кварце из гидротермальных жил количество азота во всех случаях превышает 60%, достигая иногда 90 и более процентов. Во включениях в кварце из пегматитов нередко более 90% составляет двуокись углерода, а количество азота редко бывает выше 30%. Кроме того, в образцах из пегматитов определен кислород, не обнаруженный в кварце из гидротермальных жил.

Таблица 3

Состав газов в индивидуальных включениях в кристаллах кварца из Центрального Казахстана
(аналитик Л. В. Балицкая, ВНИИСИМС)

Условия образования	Содержание, %					
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂ +р.г.	
Гидротермальные жилы	16,2	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	83,8	
»	28,3				71,7	
»	35,3				64,7	
»	9,6				90,4	
»	33,0				67,0	
»	12,6				87,4	
Пегматиты	89,3	2,5	Не обнаружено	Не обнаружено	8,2	
	»	62,2			4,6	33,2
	»	90,5			2,1	7,4
	»	87,5			2,6	9,9

Таким образом, для определения химического состава газовой-жидких включений анализ водных вытяжек может быть значительно дополнен определением состава элементов-примесей методом химико-спектрального анализа и изучением состава газов в индивидуальных включениях.

Как установлено ранее, при изучении искусственных кристаллов кварца [14] по анализам водных вытяжек нельзя судить о концентрации минералообразующих растворов без учета суммарного объема включений. Поэтому приведенные в статье данные дают только качественную характеристику химизма растворов, отложивших кварц в хрусталенос-

ных телах и выполняющих мелкие полости-включения в кристаллах этого минерала. Однако и эти данные представляют большой интерес, так как позволяют получить сравнительную характеристику состава включений в кристаллах различного генезиса, отметить изменения в составе растворов при формировании кварца с дефектами и, в частности, с большим количеством включений, а также при образовании горного хрусталя за счет жильного кварца.

Л и т е р а т у р а

1. Ануфриев Ю. Н. К характеристике минералообразующих растворов одного из месторождений горного хрусталя на Южном Урале. Тр. ВНИИСИМС, т. IX, Изд-во «Недра», 1966.
2. Василевская Л. С., Муравенко В. П., Кондрашина А. И. Повышение чувствительности методов определения примесей путем выявления и устранения загрязнений при анализе. В кн.: «Получение и анализ вещества эсобои чистоты». Изд-во «Наука», 1967.
3. Доломанова Е. И., Лидер В. В., Рожанский В. Н., Элинсон М. М. Рентгеноспектральное изучение элементарного состава ультрамикрорекристаллических фаз в газовой-жидких включениях кварца. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, Изд-во «Наука», 1968.
4. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
5. Захарченко А. И. Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. Геосолтехиздат, 1955.
6. Захарченко А. И., Москалюк А. А., Гуревич М. Г., Овчинников И. М. Температурный режим и состав растворов в процессе образования флюорито-кварцевых жил, грейзенов и пегматитов гранитного массива Кент. Тр. ВНИИСИМС, т. IX, Изд-во «Недра», 1966.
7. Индиченко Л. Н. Спектральный анализ минеральных веществ. Изд-во АН СССР, 1960.
8. Карякин А. С. Генетическая связь хрусталоносных гнезд с кварцевыми жилами и происхождение полостей. Зап. ЛГИ, т. 23, 1949.
9. Лазько Е. М. К характеристике кварцобразующих систем. Тр. ВНИИП, т. I, вып. 2, Изд-во «Недра», 1957.
10. Лесняк В. Ф. Основы анализа физико-химических свойств минералообразующих растворов по включениям в минералах. Изд-во Львовск. ун-та, 1964.
11. Лисицин А. Е., Малинко С. В. О составе жидких включений в кристаллах горного хрусталя Южного Урала. Тр. ВНИИП, т. I, вып. 2, Изд-во «Недра», 1957.
12. Ляхов Ю. В. Минеральный состав многофазовых включений в морионах из пегматитов Вольни. Тр. ВНИИСИМС, т. IX, Изд-во «Недра», 1966.
13. Мирочников И. И. Об изменчивости состава растворов жидких включений в горном хрустале и жильном кварце в зависимости от состава вмещающих пород. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, Изд-во «Наука», 1968.
14. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Дернов-Пегарев В. Ф. О перекристаллизации кварца в гидротермальных растворах сульфидов и фторидов некоторых щелочных металлов. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, Изд-во «Наука», 1968.
15. Хитаров Д. Н. Изучение состава и других особенностей газовой-жидких включений в минералах на современном этапе. В кн.: «Минеральные микровключения». Изд-во «Наука», 1965.
16. Шарков А. А. Термометрия и состав жидких включений в горном хрустале месторождений Нагорного Дагестана. Тр. ВНИИП, т. II, вып. 2, Изд-во «Недра», 1958.
17. Шугурова Н. А. Химические обоснования кинетики газового анализа индивидуальных включений в минералах. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия» т. II, Изд-во «Наука», 1968.
18. Czamanske G., Roedder E., Burne F. Neutron activation analysis of fluid inclusions for copper, manganese and zinc. Science, 1963, v. 140, № 3665.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АМЕТИСТОВ

Аметист — окрашенная в фиолетовый цвет разновидность кварца — является относительно редким минералом по сравнению с неокрашенным и дымчатым кварцем. Это свидетельствует о специфичности геологических и физико-химических условий, необходимых для образования аметиста.

В статье основное внимание уделено выяснению геохимической обстановки и термобарических параметров, при которых происходит рост кристаллов аметиста. Геохимическую обстановку минералообразования (кислотность-щелочность, окислительно-восстановительный потенциал, состав раствора и т. п.) оценивали исходя из состава и характера изменения вмещающих пород, а также минеральных включений в кристаллах аметиста и некоторых термодинамических расчетов. Термобарические параметры кристаллизации определяли по данным гомогенизации газовой-жидких включений.

Многочисленные сведения указывают на то, что аметисты встречаются в самых различных месторождениях полезных ископаемых, начиная от пегматитов и кончая зонами гипергенеза железорудных и полиметаллических месторождений, хотя промышленные их скопления связаны с определенными генетическими типами месторождений [1, 2, 4—7, 10, 12, 14, 17].

В хрусталеносных и реже редкометалльных пегматитах аметист образует самые поздние зоны роста на полизональных кристаллах кварца или отдельные корочки гребенчатого сложения. В парагенезисе с аметистом находится гематит, иногда флюорит и гетит. Характерно, что в то время как более ранние зоны роста кристаллов кварца (морион, раухтопаз, цитрин) обнаруживают тесную связь с альбитизацией вмещающих пород (т. е. щелочным метасоматозом), формирование поздних бесцветных и аметистовых зон сопровождается относительно кислыми процессами серицитизации, каолинизации и флюоритизации [3]. Наряду с кристаллами аметиста, находящимися непосредственно в хрусталеносных гнездах пегматитов, в районах развития последних (Урал, Бразилия) встречаются более поздние кварцевые жилы, в которых обнаруживаются великолепные кристаллы аметиста. По данным А. Е. Ферсмана [12], кварцево-аметистовые жилы Мурзинской группы, хотя и залегают в полосе развития пегматитов, но резко отличаются от них по ассоциации минералов и времени образования. Граниты и пегматиты вдоль зальбандов таких жил интенсивно серицитизированы, мусковитизированы и частично каолинизированы. Аметист в этих жилах венчает вершины кристаллов кварца. В ассоциации с аметистом, а также в виде твердых включений в нем, встречаются гематит, гетит и хлорит.

Наиболее крупные месторождения аметиста связаны с гидротермальными хрусталеносными жилами, залегающими в гематитизированных кварцитах, находящихся в контакте с роговообманковыми гнейсами и щелочными интрузивами (Мвакамбико, Сев. Родезия), а также с месторождениями агатов — среди пузыристых и миндалекаменных базальтов (Рио-Грандо, Бразилия; Закавказье). В первом случае аметистообразование сопровождается окварцеванием и гематитизацией вмещающих пород, во втором — процессами каолинизации, хлоритизации и латеритизации. В кристаллах аметиста постоянно обнаруживаются включения гетита, лимонита и гематита.

Довольно часто аметист отмечается в гидротермальных рудных и даже в скарновых месторождениях. Кристаллизуется он одним из пос-

ледних минералов и ассоциирует с серицитом, баритом, каолинитом, сидеритом, гематитом и гидрогетитом. Известны также многочисленные случаи находок щеток аметистов в кремнистых известняках (Подмосковье, Закавказье), железистых полимиктовых песчаниках (Кольский п-ов), железистых кварцитах (Криворожье), в кремнистой древесине [4]. И в этих случаях кристаллы аметиста содержат в виде включений гематит или гидроокиси железа, а вмещающие породы несут следы кислотной обработки. Таким образом, независимо от типов месторождений аметист является одним из самых поздних минералов и обычно связан с завершением процесса минералообразования. Неизменным спутником аметиста является гематит (или гетит и гидрогетит). Среди других сопутствующих минералов часто встречаются карбонаты (сидерит, анкерит), барит и флюорит. Наиболее типичные изменения вмещающих пород выражаются в их окварцевании, серицитизации, каолинизации, гематитизации и хлоритизации.

Кристаллизация аметиста в завершающую стадию минерализации свидетельствует об относительно невысоких температурах его образования. Количественно оценить эти температуры можно по газово-жидким включениям. Во всех типах месторождений аметисты содержат большое количество этих включений, причем в основании кристаллов они обычно бывают более крупными и разнообразными по форме, а в вершинах, имеющих аметистовую окраску, преобладают мелкие включения овальной формы. Первичные включения, расположенные в основании кристаллов и в их головках, сильно различаются по содержанию газовой фазы. Если в основании кристаллов обычные включения с содержанием газовой фазы от 15 до 25%, то в их верхних окрашенных частях содержание газа во включениях всегда ниже 15%, а нередко наблюдаются вакуоли, заполненные только жидкостью. В соответствии с содержанием газовой фазы во включениях изменяется и температура их гомогенизации [8].

Включения из оснований кристаллов гидротермальных месторождений гомогенизируются чаще всего при температурах 210—285°C, и только в кристаллах из пегматитов эти температуры превышают 500°C (табл. 1). Температура гомогенизации включений из окрашенных в аметистовый цвет головок кристаллов всегда ниже 200°C.

Наиболее высокотемпературные включения отмечаются для аметистов из хрусталеносных жил. Температура их гомогенизации колеблется от 135 до 190°C. В аметисте из нехрусталеносных кварцевых жил температура гомогенизации обычно составляет 80—120°, а для некоторых месторождений она поднимается до 145° и даже 170°C (Карелия). Еще более низкие температуры гомогенизации характерны для аметистов из жезд в осадочных породах (табл. 1). Как известно, температуры гомогенизации первичных включений всегда ниже температур минералообразования. Разница между этими температурами при одинаковой плотности зависит от давления и концентрации растворов [13]. Установлено, что давление при формировании аметистов было относительно невысоким. В зонах гипергенеза железорудных месторождений, где иногда встречаются аметисты, а также в жездах кремнистых известняков оно едва ли превышало несколько атмосфер, а в хрусталеносных и других гидротермальных месторождениях с аметистом достигало, вероятно, десятков атмосфер. Это следует из геологических данных, свидетельствующих о формировании месторождений на небольших глубинах [1, 2, 4, 5, 12, 17], текстурных особенностей жильной массы (крустификация, полости, друзы и т. д.) и некоторых особенностей гомогенизации газово-жидких включений. Следовательно, разница между температурами гомогенизации и минералообразования, зависящая от давления, крайне незначительная и не превосходит 3—5°C [13].

Температура гомогенизации включений в кристаллах аметиста из различных месторождений

Тип месторождения	Место отбора образцов	Характеристика включений	Температура гомогенизации		Примечание
			основание кристалла	вершина кристалла	
Гидротермальный	1. Хрусталоносные кварцевые жилы				
	а) Якутия	Включения различной формы и размеров встречены как в основании, так и в головке кристаллов. В основании преобладают включения с содержанием газа 15—22%.	245—264	145—156— —160	В основании кристалла встречены включения с газовым наполнением, составляющим от 30 до 100%. При нагревании происходит утечка раствора, и при $T=295^{\circ}$ включение полностью заполняется газом
	б) Якутия	Включения двухфазовые. В основании кристалла преобладают включения с содержанием газа 20—25%	210—245 250—285	135—162 165—195	Имеются включения рудного минерала вишневого цвета — гематита?
	в) Полярный Урал	Двухфазовые включения с содержанием газа 10—15%	200—230	160—190	Присутствуют включения рудного минерала вишневого цвета — гематита? Встречаются включения с газовым наполнением до 60—80%.
Гидротермальный	2. Нехрусталоносные кварцевые жилы				
	а) Урал	Однофазовые, реже двухфазовые включения с содержанием газовой фазы до 5—10%	135—145	90—115	Аномальные включения с содержанием газа до 60%
	б) Узбекистан	Двухфазовые включения с содержанием газовой фазы до 20—25% (основание кристаллов)	250—285	130—145	Встречены одиночные трехфазовые включения с жидкой CO_2
	в) Таджикистан	Преобладают двухфазовые включения, расположенные в корневой части кристаллов (газа от 3 до 15%), в головке кристаллов в основном холодноводные включения	154—185	90—120	
	г) Сибирь	Холодноводные включения выполняют трещины залечивания или располагаются на границах роста. Редко встречаются двухфазовые включения (газа 5—10%)	110—125— —140	80—95	

Тип место- рождения	Место отбора образцов	Характеристика включений	Температура гомогенизации		Примечание
			основа- ные кри- сталла	верши- на кри- сталла	
д) Каре- лия		Газово-жидкие включе- ния. В основании кристаллов количество газа во включениях составляет 20—25%	265—270	140—170	
е) Арме- ния		В основании кристаллов двухфазовые включе- ния с содержанием га- за до 15%. В головке кристаллов преоблада- ют холодноводные включения	145—160— 190—215	110—130	
3. Кварцевые жилы с суль- фидами по- лиметаллов а) Забай- калье		В основании кристалла двухфазовые включе- ния (газа до 10%). В головке кристалла преобладают холодно- водные включения	135—160 —170	85—115	Присутствует рудный минерал вишневого цвета—гематит?
4. Пегматиты а) Казах- стан		Двухфазовые включения с различным газовым заполнением. В голов- ке одно-и двухфазовые включения (газа до 10%)	500—550	105—120 135—170	
б) Алтай (Калба)		Газово-жидкие включе- ния с содержанием га- за до 15%	—	150—190 —205	
5. Конкреции в осадочных породах а) Подмос- ковье		Включения однофазо- вые, редко двухфазо- вые, содержание газа до 5—7%	—	60—80	Присутствуют включе- ния гематита

Концентрация амелистообразующих растворов была также невысокой, т. к. температуры гомогенизации включений с определенным содержанием газовой фазы приближаются к температурам гомогенизации чистой воды при тех же коэффициентах заполнения системы. Это же подтверждается отсутствием в двухфазовых включениях (жидкость-газ) твердых фаз (минералов «узников»). Таким образом, можно считать, что полученные нами температуры гомогенизации близки к температурам образования амелиста, и можно утверждать, что амелист образуется в широком температурном интервале от 200 до 60°C. Отметим, что в амелистах в большом количестве встречаются вторичные включения, чаще всего холодноводные, иногда двухфазовые с содержанием газовой фазы до 5%. Температура гомогенизации этих включений не превосходит 100°.

Ассоциирующие с амелистом минералы и особенно включения минералов по зонам роста кристаллов дают некоторые представления о составе минералообразующих растворов. Прежде всего следует иметь

в виду, что эти растворы были существенно кремнеземсодержащими. Обилие по зонам роста гематита (или гидроокислов железа) указывает на относительно повышенную концентрацию в растворах трехвалентного железа. Присыпки серицита, флюорита, каолинита, барита, кальцита и других минералов свидетельствуют о наличии в катионной части растворов также Al, K, Ca, Ba, Na. В анионной части растворов, судя по парагенезису минералов, наибольшую роль играли бикарбонатные и в меньшей мере сульфатные ионы.

Иногда во включениях обнаруживается жидкая углекислота. Кроме того, углекислота определяется в составе газовой фазы индивидуальных включений (табл. 2). В то же время ни в одном из включений не об-

Таблица 2

Состав газов в газовой-жидких включениях в кристаллах аметиста
(аналитик Л. В. Балицкая)

Место отбора образцов	Состав газов, объемные проценты					
	H ₂	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	N ₂ +р. г.
Урал	0	1,9	12	0	0	89,1
	0	17,2	10,2	0	0	72,6
	0	13,6	0	0	0	86,4
	0	21,8	13,6	0	0	63,1
	0	0	21,3	0	9,3	69,4
Казахстан	0	10,3	16,3	0	0	73,4
	0	89,3	2,5	0	0	8,2
	0	62,2	4,6	0	0	33,2
Сибирь (Алдан)	0	96,4	0	0	0	3,6
	0	95,7	0	0	0	4,3
Сибирь (Иркутская обл.)	0	94,1	1,6	0	4,3	0
	0	96,5	0,4	0	3,1	0
	0	93,2	1,8	0	5	0
Алтай (Калба)	0	35,9	11,1	0	0	53,0
	0	41,1	6	0	41,4	16,9
	0	30,6	7,1	0	0	62,3
	0	63,5	8,8	0	0	27,7
Забайкалье	0	0	25,8	0	0	74,2
	0	0	16,5	0	0	83,5
	0	0	30,2	0	0	69,8
Армения (Индживан)	0	0	8,0	0	0	92,0
	0	0	21,0	0	0	79,0
Урал	0	84,6	0	0	5,4	10,0
	0	89,3	0	0	4,3	2,6
	0	92,3				

наружен сероводород. Обращает на себя внимание постоянное присутствие в газовой фазе включений свободного кислорода (до 30 объем. %). К сожалению, состав жидкой фазы включений в аметистах не изучен. В самих же кристаллах фиксируется повышенное (по сравнению с другими разновидностями кварца) содержание железа (до $3,5 \cdot 10^{-1}$ %) и калия (до $1 \cdot 10^{-2}$ %), значительно преобладающего над натрием [14].

Калий по кристаллохимическим особенностям (ионный радиус 1,33Å) практически не может входить даже в структурные каналы кварца, поэтому повышенное содержание его связано, вероятнее всего, с неструк-

турной формой вхождения. Наличие же неструктурной примеси выявляется практически во всех аметистах при нагревании их свыше 600—700° [15, 16]. Кристаллы кварца (морион, горный хрусталь), образованные в более высокотемпературных (500—300°) условиях, характеризуются относительно высококонцентрированным (30—100 г/л) преимущественно хлоридно-натриевым составом растворов включений. С понижением температуры отмечается тенденция к смене существенного хлоридного состава раствора бикарбонатным (и отчасти сульфатным) с одновременным увеличением отношения K/Na [14]. Эти данные хорошо увязываются с повышенным содержанием калия, находящегося в виде неструктурной примеси в кристаллах аметиста. Что касается железа, то в настоящее время, благодаря исследованиям спектров электронного парамагнитного резонанса и оптического поглощения кристаллов аметиста [16], а также прямыми экспериментами по их искусственному выращиванию [15] доказано, что оно (помимо тонкодисперсной примеси) входит в кристаллы структурно, изоморфно замещая кремний.

Известно [4], что при температуре выше 260°C кристаллы аметиста обесцвечиваются и тем быстрее, чем выше температура. Обесцвеченные кристаллы под воздействием ионизирующего облучения восстанавливают первичную окраску. Однако во многих случаях вновь возникающая окраска приобретает дымчатый оттенок, а иногда кристаллы становятся полностью дымчатыми. Так, почти все изученные образцы аметистов (табл. 1), за исключением кристаллов из Закавказья и Алдана, после гамма-облучения (суммарная доза $2,6 \cdot 10^6 p$) приобрели дымчатый оттенок. Такой же оттенок, по данным Е. М. Цыганова, наблюдается у кристаллов синтетического аметиста, выращенных в щелочных средах, даже в случае ничтожной примеси в растворе алюминия. По нашим данным, в аметистах, синтезированных в нейтральных и слабокислых растворах, дымчатый оттенок после γ -облучения не появляется. Исследование спектров ЭПР аметистов с дымчатым оттенком, проведенное М. И. Самойловичем, свидетельствует об образовании в них помимо центров аметистовой окраски Al-щелочных дефектов. В связи с этим появление дымчатого оттенка у кристаллов аметиста может указывать на присутствие в растворе таких компонентов, как Al, Na и Li и, кроме того, характеризовать кислотность-щелочность минералообразующей среды.

Концентрация окисного железа в растворе играет существенную роль при формировании аметиста. Экспериментальное изучение растворимости кварца в присутствии окиси железа указывает на падение его растворимости по мере увеличения содержания железа в растворе. Однако по результатам экспериментов нельзя оценить соотношение в растворе ферри-и ферро-ионов, которое и определяет возможность образования аметиста. Выяснить эти соотношения можно исходя из определенной их зависимости от кислотности-щелочности и окислительно-восстановительного потенциала растворов.

Выпадение гидроокиси и гидрозакиси железа из раствора происходит в результате взаимодействия соответственно ферри-и ферро-ионов с гидроксидом OH, т. к. соли железа являются солями слабых оснований. Поэтому можно рассчитать концентрации, а точнее говоря, активности Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе в условиях устойчивого в осадке $Fe(OH)_2$ или $Fe(OH)_3$. Для реакций $Fe(OH)_3 = Fe^{3+} + 3(OH)$ и $Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2(OH)$ с учетом известных произведений растворимости $PR_{Fe(OH)_3} = a_{Fe^{3+}} \cdot a^3(OH) = 4,5 \cdot 10^{-40}$ и $PR_{Fe(OH)_2} = a_{Fe^{2+}} \cdot a^2(OH) = 1,4 \cdot 10^{-15}$, где a — активность соответствующих ионов для температуры 25°C и атмосферном давлении, показано [11], что $Ig a_{Fe^{2+}} = 2,65$ — 3 рН и $Ig a_{Fe^{3+}} = 12,94$ — 2 рН. Из этих формул видно, что с повыше-

нием pH гидролиз солей железа возрастает, т. е. активность ферри- и ферро-ионов падает.

Расчеты показывают [11], что уже при $\text{pH} \geq 3$ активность ферри-ионов становится ничтожно малой и все трехвалентное железо практически связывается в осадке. Гидролиз же ферро-ионов начинается при значении pH равном 6. Иными словами, при pH от 3 до 6 химическое равновесие в системе может быть описано уравнением $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e$, а при более высоких значениях pH — $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e$. Соответственно окислительно-восстановительный потенциал этих систем определится как $Eh = 0,907 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$ при pH от 3 до 6 и $Eh = 0,31 - 0,059 \text{ pH}$ при $\text{pH} \geq 6$. Нетрудно заметить, что понижение значений pH будет приводить к увеличению Eh реакции и возрастанию концентрации ферри-ионов вплоть до достижения $\text{PR}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$. Допуская, что изменение PR гидроокиси железа в интервале 25—150°C незначительно и pH растворов не понижалась ниже 3, а образование аметиста происходило одновременно с выпадением гематита или гидроокислов железа, можно оценить максимальную активность ферри-ионов как $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$. Отсутствие гидроокисных фаз в кристаллах аметиста указывает на то, что величина pH растворов была не выше 6.

Другими показателями кислотности-щелочности растворов являются характер изменения вмещающих пород и особенно такие широко проявленные процессы, как серицитизация и каолинизация полевых шпатов. Замещение К-шпата серицитом и каолинитом можно представить в виде реакций: $3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \text{ крист.} + 2\text{HCl}_{\text{водн.}} = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{ крист.} + 2\text{KCl}_{\text{водн.}} + 6\text{SiO}_2 \text{ крист.}$; $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \text{ крист.} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}_{\text{водн.}} = 3\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \text{ крист.} + 2\text{KCl}_{\text{водн.}}$ с константами равновесий (K) при $T = 300^\circ\text{C}$ [3].

$$K_1 = \frac{[\text{KCl}]}{[\text{HCl}]} = \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} = 10^{3,6} \text{ и } K_2 = \frac{[\text{KCl}]}{[\text{HCl}]} = \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} = 10^{2,9}.$$

Построенная [3] с учетом этих и других реакций диаграмма фазовых соотношений в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (для $T = 300^\circ$ и $P = 1050 \text{ атм}$) показывает, что серицитизация и особенно каолинизация полевых шпатов может протекать в областях нейтральных и кислых растворов. Понижение температуры (что характерно для условий роста кристаллов аметиста) еще более расширяет поля устойчивости серицита и каолинита. Гидролиз Fe^{3+} при $\text{pH} \geq 3$ определяет возможную нижнюю границу кислотности-щелочности аметистобразующих растворов.

Таким образом, изложенные выше данные указывают на то, что образование кристаллов аметиста происходило при относительно низких температурах и давлениях (первые десятки — первые сотни атмосфер) из существенно кремнесодержащих бикарбонатных нейтральных и слабощелочных растворов с повышенным отношением K/Na. Содержание железа в растворе было весьма незначительным, но повышенный окислительный потенциал обеспечивал предельно возможную при данных pH активность в растворе ферри-иона. Установленные соотношения различных термодинамических параметров необходимо учитывать при выращивании кристаллов кварца, окрашенных в различные цвета при введении в систему железа. При этом наиболее благоприятным условием для роста аметистов является достижение таких параметров, при которых в системе достигались бы предельно высокие активности ферри- и ферро-ионов до наступления их гидролиза. В противном случае в системе неизбежно будет возникать дисперсная фаза, приводящая к загрязнению и окрашиванию кристаллов «неструктурной» железосодержащей примесью.

Литература

1. Авдонин В. Н., Вертушков Г. Н. Аметисты из Березовского золоторудного месторождения на Урале. Тр. Свердловск. горн. ин-та, вып. 26, 1956.
2. Вертушков Г. Н. Кварц-аметистовые жилы Мурзинско-Адуйского района. В кн.: «Минералогия Урала». Изд-во АН СССР, 1954.
3. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Изд-во «Мир», 1968.
4. Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Минералы кремнезема. т. III, М., Изд-во «Мир», 1966.
5. Карякин А. Е. Газово-жидкие включения и окраска кристаллов кварца как критерий для определения геологического возраста хрусталеносных гнезд. Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 83, вып. 4, 1954.
6. Кашкай М. А. Кварц, горный хрусталь и аметист. В кн.: «Геология Азербайджана. Нерудные полезные ископаемые». Баку, 1957.
7. Мартынова С. С. Аметист в коре выветривания базальтов Волыни. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
8. Остапенко Г. Т., Хетчиков Л. Н. Уравнения перехода вещества из одной фазы в другую при изохорическом изменении температуры в замкнутой системе жидкость-пар. «Геохимия», 1968, № 4.
9. Пизнюр А. В. Образование минералов в хрусталеносных кварцевых жилах. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
10. Синегуб Е. С. Драгоценные, полудрагоценные и поделочные камни. В кн.: «Неметаллические полезные ископаемые СССР». Т. 5, 1941.
11. Стащук М. Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., Изд-во «Недра», 1968.
12. Ферсман А. Е. Драгоценные и цветные камни СССР. Т. II, Изд-во АН СССР, 1925.
13. Хетчиков Л. Н., Дороговин Б. А., Самойлович Л. А. Зависимость поправки к температурам гомогенизации и взрывания газово-жидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов. «Геология рудных месторождений», 1968, т. 10, вып. 3.
14. Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газово-жидких включений в минералах. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия». М., Изд-во «Недра», 1965.
15. Цинобер Л. И., Ченцова Л. Г. Синтетический кварц с аметистовой окраской. «Кристаллография», т. 4, вып. 1959.
16. Ченцова Л. Г., Цинобер Л. И., Самойлович М. И. Исследование кварца с аметистовой окраской. «Кристаллография», т. 2, вып. 2, 1966.
17. Якубова В. В. Опыт изучения включений в минералах пегматитов Мурзинки. Тр. Мин. музея АН СССР, вып. 7, 1955.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

С. Ш. ЮСУПОВ

РОЛЬ КВАРЦЕВОГО ЯДРА В ПРОЦЕССЕ ХРУСТАЛЕОБРАЗОВАНИЯ В КАМЕРНОМ ПЕГМАТИТЕ

Выяснение генезиса камерных пегматитов в связи с их хрусталеносностью представляет большой научный и практический интерес. Существенное значение имеет решение вопроса о причинах закономерной локализации хрусталеносного погребка в пегматите под кварцевым ядром.

Изучение пегматитов гранитных массивов Казахстана, а также анализ литературных материалов последних лет [1—3, 5—9, 12, 13, 17, 18 и др.] убеждают нас в том, что наиболее правильно решить вопрос о локализации хрусталеносных погребков можно, основываясь на концепциях Ю. А. Долгова [6—9]. В этом плане особенно интересно рассмотрение кварцевого ядра как участка наиболее интенсивного развития свободного объема (трещинообразования) в пегматитовом теле.

Как известно, камерным пегматитам присущи изометричные, караеобразные, пологие или крутопадающие линзообразные, трубообразные, реже жилообразные и сложные формы. Практика разведочных и эксплуатационных работ показала, что вертикальная мощность высокохрусталеносных пегматитовых тел, по сравнению с малопродуктивными,

как правило, близка к мощности в плане или превышает последнюю во много раз.

Не менее характерной особенностью высокохрусталеносных пегматитов является их асимметрично-зональное внутреннее строение. Оно обусловлено расположением кварцевого ядра преимущественно в верхней половине пегматитового тела и увеличением мощности окружающих его структурных зон (полевошпатовой, письменно-графической и аплитовидной) в нижней части пегматита.

Своеобразно проявлена в хрусталеносных пегматитах и трещиноватость пород. Пегматитовые тела обычно разбиты концентрическими, или так называемыми «сводовыми» усадочными трещинами, четко проявленными только в верхней половине пегматита. Эти трещины часто фиксируются и во вмещающих гранитах. Хотя трещины прослеживаются во всех зонах пегматита, максимальная плотность их приходится на кварцевое ядро. Оно содержит огромное количество межблоковых («межзерновых») трещин, а также тонкие залеченные прямые и искривленные внутриблоковые трещины. Помимо трещин в кварцевом ядре встречаются полости щелевидной, чечевицеобразной и сложной формы. Крупные трещины и полости располагаются преимущественно полого-диаметрально в средней и нижней частях кварцевого ядра. Площадь их исчисляется десятками и первыми сотнями квадратных метров, ширина полостей в раздуве достигает 0,5 м (иногда более), а объем — нескольких десятков кубических метров. Кровля полостей обычно сопровождается мелкими сводовыми трещинами. Стенки полостей инкрустируются зональными кристаллами кварца, флюорита и других минералов.

Основной хрусталеносный погреб (погребная зона) в пегматите обычно располагается под кварцевым ядром, в пределах полевошпатовой (блоковой) зоны, нередко охватывая всю мощность последней от кварцевого ядра до зоны письменного гранита в донной части. Объем погребов в крупных пегматитовых телах достигает тысячи кубических метров. Кроме кристаллов кварца, флюорита и поздних полевых шпатов (микроклина, альбита), погребная зона иногда полностью или частично, заполняется обломками регенерированного блокового (ядерного) кварца, каолинизированного полевого шпата и серицит-каолиновыми глинами.

В верхней части погребной зоны, непосредственно под кварцевым ядром, часто локализуется наиболее крупная в пегматите полость. Именно в этой части погреба (включая полость) образуются крупные и высококачественные кристаллы кварца, прикрепленные основаниями к поверхностям (в первую очередь к выступам) кварцевого ядра. Отрываясь от верхних и боковых стенок по разным причинам, многие кристаллы оказываются погруженными в рыхлую массу, поверхности отрыва их обычно регенерированы.

Наиболее интенсивные изменения пород, вмещающих погреб, отличаются в донной части пегматитов, захватывая большую или меньшую мощность зоны письменного или мелкозернистого гранита.

Измененные породы донной части пегматита имеют пористую текстуру. В практике работ они получили название «губки», хотя по А. И. Захарченко [13] им более соответствует определение «грейзен». Наибольшая пористость породы, достигающая иногда 20—36%, наблюдается в верхних и средних участках изменения письменного (мелкозернистого) гранита. С глубиной пористость уменьшается. Формы пустоток обычно соответствуют форме выщелоченного минерала. Чаще всего выщелочены ихтиоглипты кварца письменного или зерна кварца аплитовидного гранита. Нередко поры и пустотки инкрустируются мелкими кристалликами дымчатого кварца, горного хрусталя, флюорита, альбита, позднего микроклина и агрегатами серицита.

В измененных породах донной части пегматитов наблюдается вертикальная зональность, выражающаяся в смене следующих зон (в направлении к центральной части пегматита): 1) вмещающие крупно-или среднезернистые граниты; 2) неизменные граниты аплитовидной или письменнографической зоны пегматита. Измененные породы донной части пегматита: 3) слабо грейзенизированный аплитовидный или письменный гранит; 4) пористая полевошпатовая порода (микроклин-альбитовая или альбитовая «губка»); 5) пористый кварц-серицито-альбитовый грейзен; 6) пористый серицито-кварцевый грейзен; 7) пористый кварцевый грейзен. Погребная зона: 8) рыхлый полевошпато-слюдистоглинистый материал с кристаллами кварца; 9) хрусталеносная полость, кварцевое ядро.

Приведенная зональность наблюдается главным образом в пегматитовых телах, сплюснутых по вертикали и с маломощной полевошпатовой зоной под кварцевым ядром. Погребная зона в таких пегматитах имеет незначительную мощность и содержит небольшое количество дефектных кристаллов. «Полная» зональность измененных пород иногда фиксируется и под существенно кварцевыми телами, у которых отсутствуют или лишь изредка встречаются внешние структурные зоны небольшой мощности. В этих случаях грейзенизацией охвачены и вмещающие граниты (Кент, Каиб).

В пегматитовых телах, имеющих значительную вертикальную мощность, хорошо развитую полевошпатовую зону и крупную хрусталеносную полость под кварцевым ядром, наблюдается «неполная» зональность: отсутствуют пятая, шестая, седьмая зоны различных грейзенов). Непосредственно под погребной зоной располагаются в основном бескварцевые сильно пористые, каолинизированные, серицитизированные и, нередко, флюоритизированные полевошпатовые породы («губка»). Такой тип пегматитов характеризуется весьма высокой хрусталеносностью.

Различия в зональности измененных пород донной части указанных морфологических типов при одинаковом характере протекавших процессов изменения (вынос кремнезема из нижних горизонтов в верхние) можно объяснить следующим образом.

Глубокие изменения первичных пород пегматита обусловлены химическим воздействием пневматолито-гидротермальных растворов (остаточных и втягиваемых из вмещающих гранитов при трещинообразовании) щелочного состава в условиях высоких температур и давлений, что доказано экспериментальными работами В. С. Балицкого [3]. Под воздействием этих растворов происходило выщелачивание кварцевых зерен породы и вынос кремнезема в верхние участки. Однако условия для роста кристаллов кварца из насыщенных кремнеземом растворов в разных пегматитовых телах оказались различными.

Наличие мощной зоны сильно измененного полевого шпата и свободной полости под кварцевым ядром, в изометричных или крутопадающих линзо-и трубообразных пегматитовых телах оказало благоприятное влияние на рост крупных малодефектных кристаллов кварца. При этом кремнезем, вынесенный из зоны выщелачивания донной части пегматита, в основном шел на рост кристаллов в погребной зоне. В пегматитовых телах, сплюснутых по вертикали с маломощной полевошпатовой зоной под кварцевым ядром, пространство для образования мощных полостей и роста крупных кристаллов кварца оказалось недостаточным. Вследствие этого кремнезем, выщелоченный из нижних горизонтов, кристаллизовался в виде мелкозернистой массы в верхних, ранее выщелоченных участках зоны изменения, в непосредственной близости от кварцевого ядра. Следовательно, ранее выщелоченная зона вновь обогащалась кремнеземом за счет наложения последующих порций его.

Так образовались зоны кварцевого грейзена под существенно кварцевыми пегматитовыми и силекситовыми телами.

Каковы причины, приводящие к процессам выщелачивания минералов первичных пород и росту кристаллов в полостях камерных пегматитов?

К решению этого вопроса уже привели теоретические и экспериментальные исследования последних лет [3, 5, 6—9]. В. С. Балицким [3] были определены качественные и количественные изменения в образцах гранитов и пегматитов в гидротермальных условиях. Проведенные эксперименты хорошо моделируют процесс кристаллообразования в хрусталеносных пегматитах. Рост кристаллов кварца и параллельное изменение породы (шихты) в этих опытах происходит за счет выщелачивания компонентов последней, находящейся в более высокотемпературной зоне (нижняя часть автоклава), и переотложения их в менее высокотемпературную зону (верхняя часть автоклава). Процесс минералообразования при этом идет в закрытой системе и регулируется лишь термодинамическими параметрами: давлением и перепадом температуры между верхней и нижней частями автоклава.

Аналогия в относительном расположении, качественном и количественном изменении исходных и конечных продуктов, а также в физико-химических условиях кристаллизации кварца в автоклаве и природных объектах (судя по результатам изучения температур, давлений и состава газовой-жидких включений в кристаллах кварца, топаза, флюорита и других минералов из пегматитов многих месторождений) свидетельствует о том, что и в пегматитах мы имеем дело с «автоклавом-кристаллизатором», впервые четко охарактеризованным Н. П. Ермаковым [12]. Поэтому можно предполагать, что между нижней и верхней частями «природного автоклава-кристаллизатора», тоже имеется перепад температур. Каковы же причины возникновения такого перепада температур?

Исследования последних лет [1, 7, 8, 12] показали, что зональные кристаллы кварца в пегматитах зарождаются при довольно высоких температурах (650°—570°C) и давлениях (730—500 атм), непосредственно после консолидации блокового и ядерного кварца. Процесс дальнейшего роста кристаллов идет в условиях понижения температуры и, что особенно интересно, сопровождается флуктуацией термодинамического режима [9]. Флуктуации связаны в ходе температурной эволюции (остывания) интрузии с многократным трещинообразованием во вмещающих породах и в самом пегматите, что обусловлено уменьшением объема слагающих его минералов.

Кварц, составляющий около 25% гранитов и от 20—25% до 70—80% объема пегматитов, отличается от других породобразующих минералов наиболее высоким значением (4,5%) термического сжатия (растяжения). Изменения кварца в объеме, начиная от температуры полиморфного α — β перехода и ниже, четко фиксируются по сотовым и сотовидным залеченным трещинам в зональных кристаллах и по залеченным и незалеченным трещинам и полостям в ядерном (блоковом) кварце. Относительный возраст залеченных трещин, а также изменения (флуктуации) температур, давлений и состава растворов газовой-жидких включений, захваченных ими, четко выявляются методами термобарометрии.

Приведенные данные позволяют считать, что кварцевые обособления в пегматитах (кварцевое ядро, блоки кварца), консолидировавшиеся в позднемагматический и раннепневматолитовый этапы развития последних, играли важную роль в последующие стадии минералообразования. Мы полагаем, что перепад температур между верхней и нижней частями пегматита, а также течение процессов хрусталообразования

обусловлены в значительной степени физическими свойствами кварца, слагающего ядро (блоки).

Кварцевое ядро в пегматитовом теле является центром наиболее интенсивного трещинообразования. И так как трещинообразование — процесс адиабатический [6—8], то при развитии свободного объема, стенки возникших трещин и полостей испытывают кратковременное охлаждение. Вследствие многократного трещинообразования кварцевое ядро в целом по отношению к окружающим породам на длительное время становится относительно «холодным телом». На участке между несколько охлажденным кварцевым ядром и удаленными от него более нагретыми породами создается естественный перепад давлений и температур, что обуславливает возникновение конвекционных потоков в гидротермальных растворах и приводит к взаимосвязанным явлениям: выщелачиванию минералов из более горячей зоны, переносу компонентов в зону кристаллизации, конденсации растворов и росту кристаллов кварца на естественных затравках (гиганто-зернах кварца) под более холодным кварцевым ядром и в самом ядре (в трещинах и полостях). Причем флуктуация физико-химических параметров (температуры, давления и концентрации) системы, связанная с трещинообразованием, обуславливает появление множества генераций и зональное строение кристаллов кварца и целого ряда других минералов. Этим процессам во многом благоприятствует асимметричное внутреннее строение пегматита и структурное положение кварцевого ядра.

Нужно отметить, что возникновение температурного перепада в крупных (особенно с большой вертикальной мощностью) пегматитовых телах отчасти может быть объяснено и тем, что верхняя часть их может находиться ближе к более остывшей коре мелкозернистых гранитов эндоконтактовой фации интрузии или непосредственно под более холодным экраном вмещающих осадочных и других пород, а нижняя часть, соответственно, — ближе к более горячей зоне остывающих крупнозернистых гранитов.

Из изложенного выше следует, что наличие кварцевого ядра, его структурное положение и размеры (объем) должны учитываться наравне с другими как обязательные в комплексе тех факторов оптимальных условий, которые необходимы для хрусталеобразования в камерных пегматитах.

Приведенные данные о роли кварцевого ядра (блоков) в хрусталеобразовании и окологлобальном изменении пород в пегматитах, по-видимому, могут быть рассмотрены применительно и к другим типам месторождений, в строении рудных тел которых значительное место занимают кварцевые обособления. В этом отношении наибольший интерес представляют хрусталеносные кварцевые жилы. Например, по А. Е. Карякину [14], на месторождениях Урала хрусталеносные гнезда локализуются главным образом под кварцевыми жилами или на их продолжении. Причем, вблизи хрусталеносных жил наблюдается интенсивное выщелачивание (вынос) кремнезема из вмещающих кварцитов. Аналогичные изменения кварцитов около хрусталеносных кварцевых жил юга Алданского щита описаны В. И. Бергером [4]. «Пористые кварциты» там образуют «подушку» мощностью 0,5—5 м под полого залегающими хрусталеносными телами. В этих случаях гидротермальные изменения боковых пород более интенсивны у хрусталеносных гнезд и незначительны в удалении от них.

Широко распространенные и сравнительно хорошо изученные редкометалльные грейзеновые образования среди гранитных массивов Казахстана и Забайкалья [10, 11, 15, 16, 19 и др.] по своему минеральному составу, зональному строению околорудных измененных пород, условиям локализации (апикальные эндоконтактовые зоны гранитных мас-

сивов) и другим признакам, за некоторыми исключениями, также близки к камерным пегматитам.

Примеров с локальным характером изменения вмещающих пород около непегматитовых хрусталеносных, редкометалльных и других кварцево-рудных образований много. Все это говорит о том, что процессы хрусталообразования в кварцевых жилах, формирование рудных, кварцево-грейзеновых и других подобных образований и, соответственно, околожилные изменения вмещающих их пород происходили, по-видимому, при существенном влиянии кварцевых обособлений.

В практическом отношении на всех стадиях изучения и освоения (поиски, разведка, эксплуатация) пегматитовых месторождений наибольший промышленный интерес на горный хрусталь представляют те пегматиты, которые, кроме известных положительных признаков (хорошая структурная дифференцированность, интенсивное развитие гидротермальных изменений пород, частая встречаемость кристаллов кварца и др.), имеют крутопадающий характер и большую вертикальную мощность по сравнению с мощностью в плане, а также большой объем кварцевого ядра (блоков).

Л и т е р а т у р а

1. Базаров Л. Ш. Изменение физико-химических условий в процессе формирования пегматитов Центрального Казахстана. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I, Изд-во «Наука», 1968.
2. Бакуменко И. Т. Закономерные кварц-полевошпатовые срастания и их генезис. Изд-во «Наука», 1966.
3. Балицкий В. С. Изменения гранитов и пегматитов под воздействием щелочных кремнеземсодержащих гидротермальных растворов при повышенном давлении. ДАН СССР, 1966, т. 171, № 5.
4. Бергер В. И. Гидротермальные изменения вмещающих пород на месторождениях горного хрусталя юга Алданского щита. В сб.: «Матер. по геол. местор. неметалл. полезн. ископаемых». ВСЕГЕИ, 1961.
5. Григорьев Д. П., Лушников В. Г. О кристаллизации кварца на пегматите и граните. Тр. ВНИИСИМС, т. VIII, 1964.
6. Долгов Ю. А. Термодинамические особенности генезиса камерных пегматитов. В сб.: «Матер. по генетич. и эксперимент. минералогии». Изд-во СО АН СССР. Новосибирск, 1963.
7. Долгов Ю. А. Вопросы генезиса по материалам изучения флюидов в минералах. В сб.: «Минералогия и генезис пегматитов». Изд-во «Недра», 1965.
8. Долгов Ю. А. Минералообразование в камерных пегматитах. Зап. Всес. минер. об-ва, 2 сер., ч. 94, 1965.
9. Долгов Ю. А. Эволюция и флуктуация термодинамических параметров в эндогенном минералообразовании. В сб.: «Минер. термометрия и барометрия», т. I. Изд-во «Наука», 1967.
10. Ежов А. И. Метасоматические породы Шалгинского района (Казахстан). В сб.: «Метасом. измен. боковых пород и их роль в рудообразовании». Изд-во «Недра», 1966.
11. Ерджанов К. Н. О явлениях грейзенизации на Майтасском гранитном массиве. Тр. Каз. ИМС. Алма-Ата, 1959.
12. Ермаков Н. П. Состояние и деятельность флюидов в гранитных пегматитах камерного типа. В сб.: «Минералогия и генезис пегматитов». Изд-во «Недра», 1965.
13. Захарченко А. И., Москалюк А. А., Гуревич М. Г., Овчинников И. М. Температурный режим и состав растворов в процессе образования флюорито-кварцевых жил, грейзенов и пегматитов гранитного массива Кент. В сб.: «Исследование минералообразующих растворов», т. IX. Изд-во «Недра», 1965.
14. Карякин А. Е., Смирнова В. А. Структуры хрусталеносных полей. Изд-во «Недра», 1967.
15. Кроль О. Ф. О примере грейзенизации аляскитовых гранитов. Тр. Каз. ИМС. Алма-Ата, 1959.
16. Куприянова И. И., Заболотная Н. П., Новикова М. И., Шацкая В. Г. Об особенностях проявления грейзенизации в породах различного состава. «Геология рудных месторождений», 1966, № 5.

17. Лазаренко Е. К., Матковский Д. И., Павлишин В. И., Сорокин Ю. Г. Новое в строении и минералогии пегматитов Волыни. ДАН СССР, 1967, т. 176, № 1.

18. Лисицын С. А., Цыганов Е. М. Хрусталеносные пегматиты Приуланба-торского района Восточной Монголии. В сб.: «Материалы по геологии МНР», Гостехиздат, 1963.

19. Ситнин Д. Д. Некоторые геохимические особенности распределения редких элементов в танталеносных литионит-амазонит-альбитовых апогранитах. В сб.: «Мета-сом. измен. боковых пород и их роль в рудообразовании». Изд-во «Недра», 1966.

Экспедиция Всесоюзного шестого производственного объединения Министерства геологии СССР

С. В. ЯНЦЕН

**МИНЕРАЛЫ КАК АКТИВНЫЕ СРЕДЫ КВАНТОВЫХ
ГЕНЕРАТОРОВ**

Выдающимся достижением квантовой радиофизики последних лет является создание когерентных, монохроматических источников электромагнитных волн — квантовых генераторов (КГ). К настоящему времени по вопросам, касающимся КГ, опубликовано большое количество работ. В большинстве из них главное внимание уделяется физике мазер-эффекта, а также технической стороне проблемы. Активные же вещества, которые определяют основные характеристики мазеров и лазеров, рассматриваются менее подробно. В минералогических журналах подобные работы вообще единичны, хотя минерал является интересным объектом исследования с точки зрения применения его в качестве активных сред КГ.

В статье приведен обзор минералов, кристаллы которых уже используются в работающих КГ или являются перспективными с этой точки зрения.

Известно, что к кристаллам, которые могут быть применены в КГ как активные среды, предъявляется комплекс требований. Естественно поэтому, что такие кристаллы должны быть выращены искусственно со строго заданными свойствами.

Независимо от названия КГ принцип действия их один и тот же и основан на использовании электромагнитного излучения атомов вещества. Генерация электромагнитных волн в кристаллах происходит в результате электронных переходов в так называемых ионах-активаторах, которыми являются парамагнитные ионы группы железа, редких земель и актиноидного ряда. Эти ионы вводятся в кристаллы при их синтезе в строго определенной дозировке.

Особый интерес представляют так называемые инжекционные лазеры. В качестве активной среды в них используются полупроводниковые кристаллы. Высокий коэффициент полезного действия, в некоторых случаях приближающийся к 100%, малые размеры (типичные линейные размеры рабочего образца составляют 0,1—1 мм, а объем $\approx 0,5$ мм³), возможность перестройки частоты в широких пределах — все это выделяет полупроводниковые лазеры из КГ других типов.

Важным этапом в развитии новой области науки — квантовой радиоэлектроники был поиск, исследование и создание активных веществ — парамагнитных и полупроводниковых кристаллов, квантовые свойства которых позволяют эффективно использовать электромагнитные волны различных диапазонов частот.

Первым кристаллом, предложенным в качестве активной среды КГ, был кристалл рубина. В настоящее время известно большое число кристаллов — активных веществ, среди которых много и синтетических минералов.

Из класса элементов известен лишь один минерал — теллур (Te), на синтетических кристаллах которого удалось получить когерентное излучение с длиной волны 3,7 мк [2].

Синтетические кристаллы минералов класса сульфидов, селенидов, теллуридов широко применяются в качестве активных сред полупроводниковых КГ. Это кристаллы гринокита (β — CdS), кадмоселита (β —CdSe); галенита (PbS), клаусталита (PbSe), алтаита (PbTe), тиманнита (HgSe), колорадоита (HgTe), аурипигмента (As_2S_3). Особенно следует обратить внимание на сфалерит (ZnS), в котором удачно сочетаются электрические, люминесцентные и электрооптические свойства. Стимулированная эмиссия, полученная на кристаллах этого класса, лежит в довольно широком диапазоне длин волн — от 0,49 мк (гринокит) до 8,5 мк (клаусталит) [2].

Из минералов класса галогидов подробно изучены оптические свойства кристаллов галита (NaCl) и сильвина (KCl), активированных ионами двухвалентного самария, при температурах 300° и 77°К. Эти кристаллы приводятся как перспективные лазерные вещества [24].

Л. В. Джонсон, Р. Е. Дайтц и Х. Гугенгейм [23] исследовали спектры флюоресценции и лазерную эмиссию кристаллов селлаита (MgF_2) с двухвалентными ионами кобальта и никеля. Длины волн стимулированной эмиссии этих ионов соответствовали 1,804 мк и 1,53 мк [24].

Изучен и лазер на флюорите (CaF_2), активированном ионами трехвалентного урана. Генерация стимулированной эмиссии происходила на длинах волн 2,5 мк и 2,6 мк [4,7]. Ионы кальция в решетках флюорита могут быть замещены двух-, трех-, четырехвалентными катионами. Стимулированная эмиссия в кристаллах флюорита наблюдалась при внедрении редкоземельных трехвалентных ионов неодима (1,046 мк) [11], гольмия (2,092 мк) [25], эрбия (1,617 мк) [6], иттербия [9], туллия [25] и двухвалентных ионов туллия (1,1160 мк) [18], самария (0,7083 мк) [33], диспрозия (2,36 мк) [25].

Гагаринит — $NaTRCaF_6$ обнаружен в Советском Союзе в 1958 г. при исследовании гранитных массивов Казахстана. Этот минерал существует в двух полиморфных модификациях: гексагональной и кубической. Кубический α —гагаринит синтезирован в ИК АН СССР. Из этих кристаллов с примесью трехвалентных ионов неодима изготовлены лазерные стержни. Получена генерация света на длине волны 10538Å [1].

Исследуя спектры перамагнитного резонанса ионов группы переходных металлов в кристаллах хлоралюминита $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, Е. И. Вонг установил перспективность этого минерала для использования его кристаллов в лазерах [35]. Однако кристаллы хлоралюминита обладают очень большим недостатком — гигроскопичностью.

Минералы класса окислов также могут быть использованы в качестве рабочих кристаллов КГ. Так, кристаллы периклаза (MgO) с F-центрами применены в качестве активного материала квантового усилителя в 1958 г. [16]. А. Е. Сигмэн [32] относит периклаз, активированный ионами хрома, к лазерным кристаллам.

Предварительное изучение физических свойств синтетических и природных кристаллов различных минералов класса окислов позволило отнести к числу перспективных такие минералы, как полупроводнико-

вый цинкит (ZnO), кристаллы магниевой шпинели ($MgAl_2O_4$) и гангита ($ZnAl_2O_4$), активированные ионами хрома [8,34]. Представляет интерес для лазерной техники и хризоберилл ($BeAl_2O_4$), активированный парамагнитными ионами, замещающими ионы алюминия [5,8].

Корунд (Al_2O_3) — хорошо изученный и широко применяемый в КГ минерал. Созданы разнообразные рубиновые лазеры, работающие при различных температурах и режимах. В качестве активирующей примеси используются трехвалентные ионы хрома и железа. Стимулированная эмиссия, полученная на кристаллах корунда с ионами хрома, отвечает длине волны 0,6943 мк [14]. Корунд с примесью ионов железа может быть использован как парамагнитный усилитель трехсантиметрового диапазона [9] и диапазона дециметровых волн [10].

Кварц (SiO_2) также может служить мазерным материалом. Кристаллы его с F-центрами использованы в качестве мазерного материала в двухуровневых квантовых усилителях [16]. К. Х. Беккер и Г. К. Кокс [3] в ходе изучения кварцевых оптических КГ наблюдали индуцированное излучение ультрафиолетовых и фиолетовых оптических фононов в плавленном кварце с длинами волн: 4130,88; 4128,09; 3856,02 и 2541,83Å.

Ионы хрома и железа, входя в решетку рутила (TiO_2), способны изоморфно замещать ионы четырехвалентного титана. Рутил, легированный ионами железа, может работать в широком диапазоне частот (1—97 гц) [19]. Многие характеристики мазеров, построенных на кристаллах рутила с ионами трехвалентного хрома, мало отличаются от характеристик мазеров, работающих на рутиле с ионами трехвалентного железа [13].

Уровни энергии иона хрома в касситерите (SnO_2) имеют сходство с уровнями энергии этого иона в рутиле [22]. Касситерит также известен как мазерный материал.

Интерес для лазерной техники представляют и синтетические кристаллы ферсмита — $Ca(NbO_3)_2$. Индуцированное излучение наблюдалось на кристаллах ферсмита, активированных парамагнитными ионами редких земель: трехвалентного неодима (1,060 мк), гольмия (2,047 мк), прозеодима (1,04 мк), эрбия (1,61 мк) [15], туллия (1,91 мк).

Редким минералом является торанит (Th, U) O_2 . Кристаллическая структура его идентична структуре флюорита. Аналогичную структуру, но с большей константой решетки имеет искусственное соединение ThO_2 . При изучении спектра ЭРП ионов трехвалентного гадолиния в ThO_2 установлено, что это соединение является перспективным минералом для мазеров [30].

Из минералов класса фосфатов лазерное излучение получено на искусственных кристаллах фторапатита $Ca_5(PO_4)_3F$, активированных ионами трехвалентного неодима. Длина волны стимулированной эмиссии составляет 1,0629 мк [31].

Из класса молибдатов и вольфраматов особенно интересны для лазерной техники кристаллы минералов шеелитового ряда: шеелит ($CaWO_4$), повеллит ($CaMoO_4$) и вульфенит ($PbMoO_4$). Генерация индуцированного излучения была получена на кристаллах шеелита, активированных трехвалентными ионами празеодима (1,0468 мк) [36], неодима (1,0652 мк) [24], гольмия (2,046 мк) [26], эрбия (1,612 мк) [12] и туллия (1,911 мк) [27]. Лазерный эффект наблюдался и на кристаллах повеллита, активированных трехвалентными ионами неодима (1,061 мк) [17], гольмия (2,07 мк) [29], туллия (1,91 мк) [29] и вульфенита с ионами неодима (1,0586 мк) [25].

Из класса силикатов наибольший интерес для лазерной техники представляют кристаллы гранатов. Перспективным является уваровит $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ с ионами хрома [8]. В качестве рабочих кристаллов для лазеров широко применяются искусственные редкоземельные гранаты, активированные ионами хрома и неодима (иттрий-галлиевые, иттрий-алюминиевые, гадолиний-галлиевые) [21].

Дистен (Al_2SiO_5) не синтезирован. Физические свойства этого минерала позволяют отнести его после легирования трехвалентными ионами хрома и железа к перспективным лазерным материалам [32,20]. Кристаллы топаза ($\text{Al}_2[\text{F}_2/\text{SiO}_4]$), легированные ионами хрома, как и кристаллы берилла ($\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$), активированные ионами трехвалентного железа, причисляются к перспективным лазерным материалам [8,32]. Берилл с ионами хрома применялся в лазере, работающем в диапазоне трех сантиметров [23].

Из краткого обзора видно, что в качестве активных сред КГ могут быть использованы кристаллы различных минералогических классов. В настоящее время стимулированная эмиссия КГ охватывает лишь некоторый интервал шкалы электромагнитных волн. Актуальна проблема расширения частотного диапазона работы этих приборов. В связи с этим очевидна необходимость тщательного изучения физических свойств минералов и их синтетических аналогов. Все это будет способствовать решению важной для науки и техники задачи—создания мощных когерентных источников электромагнитных волн, работающих в широком диапазоне длин волн.

Л и т е р а т у р а

1. Багдасаров Х. С. Мощный лазер на гагарините. «Природа», 1967, № 9.
2. Басов Н. Г., Богданкевич О. В., Девятков А. Г. ОКГ на кристалле CdS с возбуждением быстрыми электронами. ЖЭТФ, 1964, т. 47, вып. 4 (10).
3. Беккер К. Х., Кокс Г. К., Макленнан Д. Б. Кварцевые КГ ультрафиолетового участка спектра. ТИРИ, 1963, № 2.
4. Бойд Г. Д., Коллинз Р. Дж., Порто С. П. С., Ярив А., Харгривс В. А. Непрерывная квантовая генерация на линии 2,613 мк в CaF_2 . В сб.: «Оптические мазеры», Казань, 1964.
5. Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., Польский Ю. Е., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я. ЭПР в естественном хризоберилле. ФТТ, 1961, т. 3, вып. 8.
6. Воронько Ю. К., Зверев Г. М., Прохоров А. М. Индуцированное излучение ионов Er^{3+} в CaF_2 . ЖЭТФ, 1965, т. 48, вып. 6.
7. Галкин Л. Н., Феofilов П. П. Спектры люминесценции трехвалентных ионов урана. «Оптика и спектроскопия», 1959, т. 7, № 6.
8. Генкин В. Н., Ханин Я. И. Лазеры. «Изв. ВУЗов», сер. радиофизика, 1962, т. 5, № 3.
9. Зверев Г. М., Карлов Н. В., Корниенко Л. С., Маненков А. А., Прохоров А. М. Применение парамагнитных кристаллов в квантовой электронике. УФН, 1962, т. 77, вып. 1.
10. Зверев Г. М., Корниенко Л. С., Маненков А. А., Прохоров А. М. Парамагнитный усилитель и генератор на хромовом корунде. ЖЭТФ, 1958, т. 34, вып. 6.
11. Каминский А. А., Корниенко Л. С., Прохоров А. М. Спектральное изучение индуцированного излучения Nd^{3+} в CaF_2 . ЖЭТФ, 1965, т. 48, вып. 2.
12. Кисс З. Ж., Дункан Р. К. Работа ОКГ на кристалле CaWO_4 : Er^{3+} . ТИРИ, 1962, т. 50, № 6.
13. Маненков А. А. и др. Времена релаксации ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} в монокристаллах рутила. ФТТ, 1962, т. 4, вып. 2.
14. Мейман Т. Х., Хобскинс Р. С., Диненс И., Азава К. К., Евтухов В. Вынужденное оптическое излучение флуоресцирующих твердых тел. В сб.: «Оптические мазеры», Казань, 1964.
15. Ballman A. A., Porto S. P. S., Yariv A. Calcium niobate $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$ — a new laser host crystal. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 11.

16. Chester P. F., Wagner P. E., Castle I. G. Two level solid state masers. Phys. Rev., 1958, 110, 281.
17. Duncan R. C. Continuous room-temperature CaMoO_4 : Nd^{3+} laser. J. Appl. Phys., 1965, 36, 874 (C).
18. Duncan R. C., Kiss Z. J. Continuous action of CaF_2 : Tm^{2+} laser. J. Appl. Phys. Lett., 1963, v. 3, № 2.
19. Foner S., Momo L. R. CW millimeter wave maser using Fe^{3+} in TiO_2 . J. Appl. Phys., 1960, IV, v. 31.
20. From W. H. Paramagnetic resonance. Solid State Res. Lincoln Lab. Mass. Inst. Technol., 1961 (1962), № 4, 37.
21. Geisic I. E., Marcos H. M., Van Uitert L. G. Laser oscillation in Nd-doped yttrium-aluminium, yttrium-gallium and gadolinium garnets. J. Appl. Phys. Lett., 1964, 4, 182.
22. Gerritzen H. J., Lewis H. R. Operation of a chromium doped titania maser. J. Appl. Phys., 1960, 111, v. 31.
23. Goodwin F. E. Maser action in emeralde. J. Appl. Phys., 1961, 32, № 8, 1624-1625.
24. Görlich P., Karras H., Kötitz G., Lenhman R. Spectroscopic properties of activated laser crystals. Phys. Status Solidi, 1964, v. 3, № 3.
25. Johnson L. V. Optical maser characteristics of rare earth ions in crystals. J. Appl. Phys., 1963, 34, № 4, part 1.
26. Johnson L. V., Boyd G. D., Nassau K. Optical maser characteristics of Ho^{3+} in CaWO_4 . Proc. IRE, 1962, 50, № 1.
27. Johnson L. V., Boyd G. D., Nassau K. Optical maser characteristics of Tm^{3+} in CaWO_4 . Proc. IRE, 1962, 50, № 1, 86.
28. Johnson L. V., Dietz R. E., Guggenheim H. Optical maser oscillation from Ni^{3+} in MgF_2 involving simultaneous emission of phonons. Phys. Rev. Lett., 1963, 11, № 7, 318-320.
29. Johnson L. V., Van Uitert L. G., Rubin I. I., Thomas R. A. Energy transfer from Er^{3+} and Ho^{3+} ions in crystals. Phys. Rev., 1964, 133, 2A, 494.
30. Low W. PR and optical spectra of single crystals oxides containing paramagnetic impurities. Solid State Physica in Electronics and Telecommunications. Acad. Press Inc., New York, 1960, v. 3, p. 540.
31. Ohlmann R. C., Steinbruegge K. B., Mazelsky R. Spectroscopic and laser characteristics of neodymium-doped calcium fluorophosphate. Appl. Optics, 1968, 7, № 5, 905-914.
32. Siegman A. E. Microwave solid-state masers. New York, 1964, v. XV.
33. Sorokin P. P., Stevenson M. I. Solid state optical maser using divalent samarium in calcium fluoride. IBM, Research and Develop., 1961, 5, 56.
34. White E. A. Recent advances in crystal growing techniques. Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16, 1415-1427.
35. Wong E. Y. PR of Ti^{3+} , Cr^{3+} and Fe^{3+} in $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. J. Chem. Phys., 1960, 32, 598.
36. Yariv A., Porto S. P. S., Nassau K. Optical from trivalent Pr^{3+} in calcium tungstate. J. Appl. Phys., 1962, 33.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

Я. Я. КАЦЕНБОГЕН, О. М. КАЦЕНБОГЕН

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ХРУСТАЛЕННОСТИ В ОДНОМ ИЗ РАЙОНОВ КАЗАХСТАНА

Основные обобщения по вопросам условий образования и закономерностям размещения кварцевых жил района были сделаны в пятидесятых годах С. Н. Венедиктовым и Я. Н. Соколовым [3, 9]. Авторы рассматривали эти закономерности главным образом в региональном плане, прежде всего в зависимости от состава и возраста вмещающих пород. Геолого-структурный контроль они связывали лишь с влиянием двух субмеридиональных зон разломов.

Новые данные по геологии района устанавливают решающую роль структурных этажей и большое значение складчатых дислокаций в размещении кварцевых жил. Одновременно может быть уточнена роль разрывных нарушений и состава вмещающих пород, а также установлены закономерности локализации гнезд в жилах в зависимости от морфоструктурных особенностей.

Основные черты геологического строения района

Описанный хрусталеносный район геологически совпадает с Улутавской зоной поднятий, охарактеризованной Ю. А. Зайцевым [4]. В региональном плане эта территория относится к зоне ранней (каледонской) консолидации, сохранившейся в области герцинской складчатости Центрального Казахстана [1, 2], и располагается в западной части этой зоны.

В складчатых сооружениях Улутавской зоны поднятий выделяется два структурных этажа, которые характеризуются общим меридиональным планом деформаций. Нижний структурный этаж относится к додевонскому, собственно геосинклинальному этапу развития, а верхний — к герцинскому — орогенному, или остаточного-геосинклинальному [2, 4].

На западе и юге Улутавская зона поднятий перекрыта платформенным чехлом мезокайнозой (Тургайская и Чуйская синеклизы); на севере и востоке она граничит с герцинскими структурами, общий тектонический план которых имеет поперечную — север-западную или субширотную ориентировку (рис. 1).

В Улутавской тектонической зоне выделяется два крупных поднятия — Арганатинское (на севере) и Карсакпайское, на площади которых обнажаются породы нижнего структурного этажа. Поднятия разделены Тамдинским и Шагырлинским прогибами, где нижний структурный этаж погружен на значительные глубины. Карсакпайское поднятие разделяется на две ветви — западную и восточную, между которыми протягивается полоса меридионально вытянутых наложенных синклинальных структур герцинского этажа. Помимо отмеченных поднятий, нижний структурный этаж выходит на поверхность в ядрах Улу-

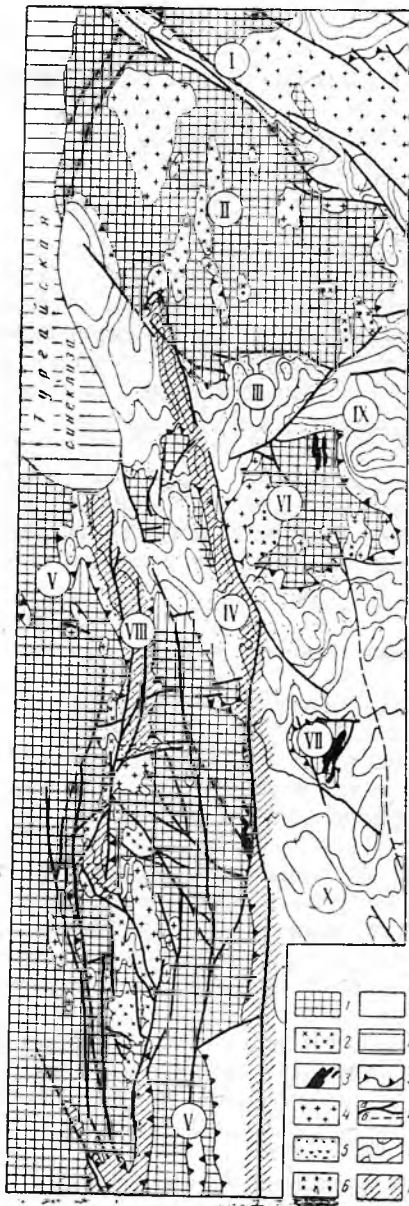


Рис. 1. Схематизированная тектоническая карта Улуатавской зоны поднятий (по Ю. А. Зайцеву, 1961 г., добавления Я. Я. Каценбогена):

Нижний структурный этаж: 1 — докембрийские и каледонский складчатые комплексы; 2 — докембрийские гранитогнейсы, граниты, граносиениты; 3 — нижепалеозойские основные и ультраосновные интрузии; 4 — додевонские гранодиоритовые массивы. Верхний (гердинский) структурный этаж: 5 — девонский складчатый комплекс, сложенный преимущественно терригенными отложениями ($D_2 - D_3$ fr); 6 — среднедевонские граниты; 7 — средневерхнепалеозойский складчатый комплекс карбонатных и подчиненных им терригенных отложений (D_3 , C, P); 8 — платформенный кайнозойский чехол Тургайской синеклизы; 9 — основание верхнего структурного этажа; 10 — а) главные разломы б) скрытые разломы нижнего структурного этажа, установленные по геофизическим данным; 11 — линии простирания слоистости в верхнем структурном этаже (берштрихи направлены в сторону погружения складок); 12 — пояса линейной складчатости в верхнем структурном этаже.

I — Сарысу-Тенизская зона глыбовых складок; II — Арганатинское поднятие; III — Тамдинский прогиб; IV — Шагырлинский прогиб; V — Карсакпайское поднятие; VI — Улуатавский купол; VII — Эскулинский купол; VIII — Актасская грабен-синклинал (северная часть Кыштау-Сарытургайского пояса линейной складчатости); IX — Кингирская зона брахискладок; X — Джеккаганская впадина.

тавского и Эскулинского куполов, а также в нескольких небольших антиклинальных складках (рис. 1).

Породы нижнего структурного этажа интенсивно дислоцированы и по возрасту охватывают значительный отрезок времени—от архея — нижнего протерозоя до ордовика включительно.

Отложения архея, низов нижнего протерозоя, и большая часть разреза среднего протерозоя представлены гнейсами и преобладающими кварц-слюдистыми, серицит-кварцевыми и другими кристаллическими сланцами, которые образовались в основном за счет терригенно-осадочных отложений. Остальная часть разреза докембрия сложена породами главным образом вулканогенного происхождения. Кембрий представлен кремнистыми и углисто-кремнистыми сланцами, реже песчаниками, конгломератами, туфами и эффузивами. На них с угловым несогласием залегают песчано-сланцевая толща ордовика. Силурийские отложения отсутствуют, что обусловлено общим подъемом и размывом данного участка земной коры в силурийский период.

Среди интрузивных пород этого структурного этажа различаются докембрийские гранитогнейсы, граниты, граносниениты, ордовикские мелкие массивы (или тела типа «пластовых залежей») основных и ультраосновных пород и додевонские (силурийские?) гранодиоритовые массивы.

Нижний структурный этаж образован крупными складчатыми сооружениями — синклиниями и антиклиналиями, фрагменты которых наблюдаются в ядрах герцинских поднятий. Складчатость нижнего структурного этажа имеет общее меридиональное простирание и линейный характер. Крупные линейные складки осложнены складчатостью более высоких порядков, вплоть до плейчатости в докембрийских образованиях.

Разрывные нарушения ориентированы в основном в меридиональном направлении, согласно со складчатостью.

Верхний структурный этаж сложен отложениями девона, карбона и перми. Наиболее распространена жаксыконская серия среднего девона-франского яруса, представленная терригенной, местами вулканогенно-терригенной красноцветной молассой, главным образом песчаниками, конгломератами и алевролитами. Она перекрывается, чаще с несогласием, фамен-нижнекаменноугольной толщей, карбонатной в нижних частях разреза и существенно терригенной в его верхах. Верхнепалеозойские толщи (C_2 — C_3 , P_1) залегают на предыдущих с перерывом и несогласием. Представлены они красноцветными терригенными породами, местами мергелями и известняками. Эти отложения распространяются на юго-востоке района, за пределами Улутавской зоны поднятий, т. е. вне зоны размещения кварцевых жил района.

С формированием верхнего структурного этажа связано становление небольших массивов биотитовых и, главным образом, лейкократовых и аляскитовых гранитов среднедевонского возраста.

Складчатость отложений верхнего структурного этажа (собственно герцинская) также имеет общее меридиональное простирание. В ней выделяются три широких пояса брахискладок, разделенных двумя узкими поясами линейной складчатости. Наиболее резко выражен линейный характер складчатости в западном из этих поясов—Кыштавско-Сарытургайском. В пределах поясов линейных складок на отдельных участках фиксируются переходы к брахиальной складчатости.

Разрывные нарушения герцинского возраста играли ведущую роль в формировании геологической структуры района. Среди них резко преобладают меридиональные и близмеридиональные разломы—преимущественно взбросы и сдвиго-взбросы, сопряженные со складчатостью и развившиеся главным образом вдоль более древних глубоких текто-

нических швов того же направления. Разрывы эти интенсивнее проявлены вдоль отмеченных выше поясов линейной складчатости, где они выделены под названиями Кыштау-Байкснурской (западной) и Идыгейской зон разломов [9]. Отмеченные зоны разломов и линейной складчатости вместе с развитыми здесь разновозрастными конкордантными интрузиями и многочисленными полями кварцевых жил фиксируют меридиональные глубинные разломы, заложившиеся еще в нижнем палеозое или в докембрии.

Из герцинских разрывов иной ориентировки преобладают широтные или субширотные нарушения, преимущественно сбросы или сбрососдвиги. Широтные разрывы часто сопряжены с меридиональными, но местами образуют и самостоятельные прерывистые зоны. Одна из таких зон прослеживается вдоль стыка Арганатинского поднятия и Тамдинского прогиба.

Геофизическими методами зафиксированы также скрытые разломы широтного простирания. Они развиты в нижнем структурном этаже, а в верхнем быстро затухают. Эти нарушения по систематике И. Н. Томсона [7] следует относить к поперечным глубинным разломам малого порядка, которые представляют большой интерес в отношении минерализации.

Геологическое положение и типы продуктивных полей

По данным предыдущих исследователей [3, 9], кварцевые жилы района по возрасту делятся на две основные группы: 1) докембрийские и каледонские и 2) герцинские. Первые залегают только в нижнем структурном этаже, вторые — как в нижнем, так и в верхнем. В последнем случае они пересекают горные породы девона, нижнего и, возможно, среднего (по С. Н. Венедиктову) карбона. В более молодых отложениях кварцевые жилы не отмечены. Интерес в отношении горного хрусталя представляют только герцинские низкотемпературные жилы или более древние жилы с наложенной герцинской минерализацией.

Связь кварцевой минерализации с магматическим источником в районе не установлена. Размещение хрусталеносных полей и жил определяется литолого-стратиграфическими и прежде всего структурными критериями.

Общим фактором, обусловившим повышенную хрусталеносность Улутавской зоны, следует считать ее положение в регионе: приуроченность к западной части срединной зоны консолидации, где наложенный герцинский тектогенез унаследовал общий меридиональный тектонический план докембро-каледонского этапа. Последнее обусловило омоложение крупных тектонических швов, главным образом вдоль меридиональных глубинных разломов. В результате были созданы пути движения гидротерм в верхние горизонты земной коры, где происходило формирование хрусталеносных жил. На сопредельных территориях Сарысу-Тенизской и Кингирской тектонических зон и Джезказганской впадины, где в герцинский этап произошла коренная перестройка общего докембро-каледонского тектонического плана, проявления горного хрусталя в кварцевых жилах весьма редки и ничтожны по масштабам.

На территории Улутавской зоны поднятий максимальные концентрации горного хрусталя фиксируются вдоль зон сопряжения нижнего и верхнего структурных этажей, точнее вдоль отмеченных ранее глубинных разломов. Наиболее крупные хрусталеносные поля и жилы располагаются в породах нижнего структурного этажа на расстоянии до 0,5—1 км от их контакта с породами верхнего структурного этажа. Непосредственно в зоне этого контакта хрусталеносность проявлена зна-

чительно слабее, а в большем удалении от последнего она быстро затухает, особенно в докембрийских породах.

В районе установлены три главные зоны хрусталености. Две из них, Кыштау-Байконурская и Индыгейская, выделенные ранее [9], простираются субмеридионально вдоль одноименных зон разломов и связанных с ними поясов линейной герцинской складчатости. Третья, Северная зона, выделенная нами, прослеживается вдоль сопряжения Арганатинского поднятия с Тамдинским прогибом и контролируется прерывистой зоной разрывов широтного простираения.

Хрусталеность кварцевых жил в пределах нижнего структурного этажа контролируется дизъюнктивной (герцинской) тектоникой. Благоприятными в отношении горного хрусталя являются кварцевожильные поля, располагающиеся в продольно-вытянутых горстах малых порядков, с максимальной шириной до 1—1,2 км (рис. 2). Наиболее

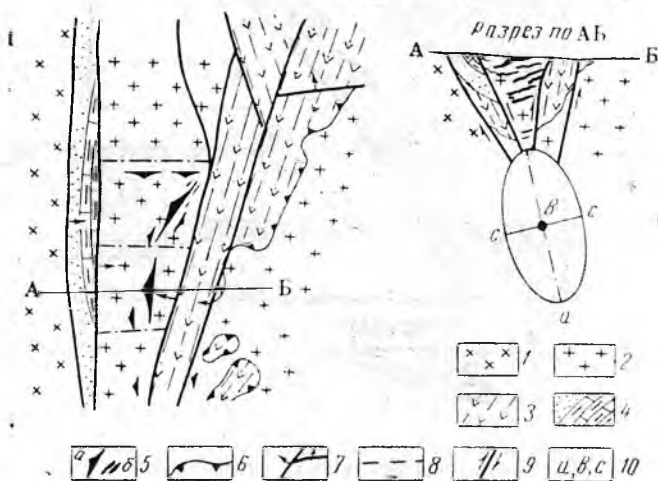


Рис. 2. Схема геологического строения хрусталеносного поля, приуроченного к горсту, сложенному додевонскими гранодиоритами:

Нижний структурный этаж: 1 — докембрийские граниты, граносенинты; 2 — додевонские гранодиориты. Верхний структурный этаж: 3 — девонские порфиры, порфириты, туфы, алевролит-песчаники ($D_2 - D_3$ fr); 4 — девон-карбоновые песчаники, кремнеземные известняки, мергели (D_3 fm—C₁t); 5 — кварцевые жилы: а — пологие, б — крутые; 6 — границы трансгрессивного залегания; 7 — разломы и направления их падения; 8 — предполагаемые разломы по геофизическим данным; 9 — направления относительного смещения блоков по разломам; 10 — а, в, с — соответственно большая, средняя и малая оси эллипсоида деформаций

перспективны горсты, граничащие с породами верхнего структурного этажа и разбитые мелкими поперечными нарушениями. Весьма благоприятными являются горсты, в которых на линейную каледонскую складчатость наложены брахиформные дислокации герцинского возраста. В этом случае наибольший интерес представляют кварцево-жильные образования, располагающиеся в мелких брахиантиклинальных перегибах, погружающихся в западном направлении (рис. 3).

В верхнем структурном этаже хрусталеность фиксируется на расстояниях до 10 км от контакта с породами нижнего структурного этажа. Контроль хрусталености складчатыми дислокациями в этом случае выражен отчетливо.

В пределах поясов брахиальной складчатости наиболее хрусталеносные поля приурочиваются к сводам брахиантиклиналей третьего и более мелких порядков, которые нарушены докварцевыми разрывами.

Перспективность таких участков возрастает, если фиксируются разрывы двух или более направлений, главным образом продольного и поперечного. Но практическое значение (небольшое) могут иметь лишь поля, располагающиеся вблизи (до 2 км) тектонического контакта с породами нижнего структурного этажа.

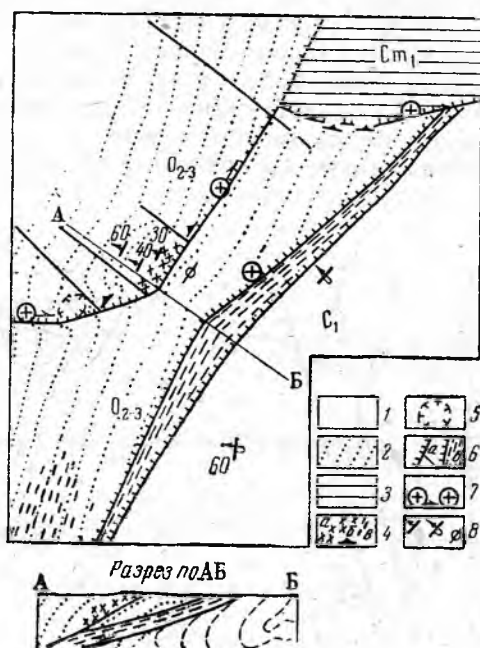


Рис. 3. Схема геологического строения одного из хрусталеносных полей, расположенного в терригенных породах нижнего структурного этажа, вблизи зоны сопряжения с верхним структурным этажом:

Верхний структурный этаж: 1 — ниже-каменноугольные известняки. Нижний структурный этаж; 2 — средне-верхнеордовикские песчаники, алевролиты, сланцы, местами конгломераты; 3 — ниже-кембрийские кремнистые сланцы; 4 — кварцевые жилы; а — наиболее хрусталеносные-пологие штокверки, б — слабо хрусталеносные-пологие плитообразные тела, в — весьма слабо хрусталеносные — преимущественно-крутые тела; 5 — участок со слепыми кварцево-жилными хрусталеносными образованиями; 6 — разрывы: а — малых и средних амплитуд, б — крупный разрыв, представленный мощной зоной интенсивного расланцевания; 7 — характер разрывов (направления докварцевых смещений блоков всякого бока по разломам); а — взбросо-сдвиговый, б — взбросовый; 8 — элементы залегания пород: а — наклонного, б — опрокинутого в — субгоризонтального направлений

В верхнем структурном этаже наиболее хрусталеносными являются пояса линейной складчатости. Максимальные концентрации горного хрусталя фиксируются в грабен-синклинали (рис. 1), где литолого-структурный контроль над горным хрусталем проявлен весьма отчетливо.

По степени хрусталеносности (в убывающем порядке) в ней выделяется четыре типа кварцево-жилных полей.

1. Поля, где линейная складчатость сменяется брахиформной и пликвативные дислокации представлены в основном брахискладками. Вмещающие породы — терригенные, преимущественно аркозовые песчаники; наиболее благоприятными структурами являются антиклинали,

горст-антиклинали мелких порядков продольного (близмеридионального) направления, а в их пределах—сводовые части складок; чем выше порядок таких складчатых структур, тем выше степень хрусталеносности залегающих в них жил. Наибольшая хрусталеносность отмечается в блоках, ограниченных с запада и с востока сближенными (менее 0,2 — 0,3 км) продольными дизъюнктивами малых амплитуд, с которыми пересекаются (сопрягаются) мелкие разрывы других направлений. Следует обратить внимание на зоны скрытых широтных разломов фундамента, вдоль которых прослеживаются наиболее хрусталеносные объекты.

2. Поля восточного крыла грабен-синклинали, представляющего собой крутопадающую к западу моноклираль. Вмещающие породы — терригенные, отчасти вулканогенные. Наиболее хрусталеносные жилы приурочиваются к осложняющим моноклираль мелким поперечным и продольным брахиантиклинальным перегибам. В пределах последних наиболее перспективны существенно песчаниковые блоки, нарушенные или ограниченные мелкими дизъюнктивными нарушениями двух или нескольких направлений.

3. Хрусталеносное поле замковой зоны грабен-синклинали, где вмещающими породами являются осадочно-вулканогенные отложения. Жилы повышенной хрусталеносности приурочиваются к мелким продольным горст-антиклиналям, осложняющим замковую зону, а в пределах последних — к блокам существенно песчаниковых пород, не подвергшихся интенсивному расщеплению.

4. Поля ядра грабен-синклинали, сложенного существенно карбонатными породами. Характер геолого-структурного контроля хрусталеносности аналогичен предыдущему. Поля эти малоперспективны.

Наиболее хрусталеносные поля и жилы Улутавской тектонической зоны непосредственно контролируются разломами средних и главным образом малых амплитуд. Отдельные жильные тела локализируются в основном в трещинах, оперяющих дизъюнктивы, располагаясь со стороны висячего бока. Интерес могут представлять лишь те мелкие и средние разломы, которые располагаются вблизи крупных тектонических швов, сопрягаясь с последними со стороны висячего бока. В частности, благоприятны те места (жилы), где фиксируются переломы в простирании контролирующих разломов различных порядков (рис. 3). Наиболее хрусталеносные блоки ограничиваются разломами двух или нескольких направлений, главным образом субмеридиональными взбросами (сдвиги-взбросами) и субширотными сбросами.

Разломы, контролирующие хрусталеносные жилы, характеризуются многостадийностью развития и резким последовательным уменьшением амплитуд смещений от докварцевых движений к предкварцевым и интраминерализационным.

Следовательно, в хрусталеносных полях, в соответствии с известной классификацией В. М. Крейтера [5], установлено два основных типа рудоконтролирующих структур: структуры перемещения, обусловленные только разрывными нарушениями (рис. 2), и комбинированные, в которых хрусталеносные жилы контролируются как разрывами, так и складчатостью или слоистостью горных пород (рис. 3). Кроме того, хрусталеносность полей и жил в значительной мере определяется литологическим или стратиграфо-литологическим фактором.

В пределах нижнего структурного этажа наиболее хрусталеносные участки располагаются в додевонских (позднекаледонских?) гранитоидах, в песчано-сланцевых отложениях ордовика и в метаморфических сланцах докембрия, образовавшихся за счет терригенных пород. Последние наиболее распространены в архейско-нижнепротерозойском комплексе и в среднем протерозое. В отложениях рифея, где резко преобладают вулканогенные фации, горный хрусталь встречается редко и представлен лишь мелкими, дефектными кристаллами.

В верхнем структурном этаже наиболее благоприятными породами для образования горного хрусталя являются аркозовые песчаники жаксыконской серии (D_2-D_3fr), содержащие прослой алевролитов. Собственно алевролитовые, а также туфогенно-эффузивные и известняково-мергельные породы, не содержащие пластов песчаников, бесперспективны.

Общими особенностями вмещающих пород, перспективных на горный хрусталь, являются: а) повышенное содержание кремнезема и щелочей (граниты, гранодиориты, аркозовые песчаники, серицит-кварцевые, полевошпат-серицит-кварцевые сланцы); б) высокая хрупкость. Последняя способствовала образованию открытых трещин и тем самым формированию достаточно мощных жильных тел и устойчивых полостей, необходимых для образования хрусталеносных гнезд. Свойства хрупких пород проявлялись достаточно эффективно лишь там, где они перемежались с относительно пластичными образованиями. Интересно в связи с этим отметить, что мощные пласты (более 8—10 м) массивных песчаников, лишенных прослоев алевролитов, как правило, не содержат кварцевых жил и бесперспективны на горный хрусталь. Прослой пластичных образований (пород, зон рассланцевания, тектонических глинок) служат своеобразной смазкой и обуславливают максимальное развитие трещин отрыва в смежных хрупких породах [6, 8]. В изучаемом районе такие пластичные прослой способствовали образованию пологих многоярусных трещин отрыва (многорусных жильных тел), к которым приурочена главная масса хрусталеносных полостей (рис. 2).

Морфоструктурная характеристика кварцевых жил и основные закономерности размещения хрусталеносных гнезд

В описываемом районе выделяются три основных морфоструктурных типа кварцевых жил. К первому относятся жилы, локализованные непосредственно в зонах крутопадающих разломов, в трещинах скальвания. Одна из разновидностей этого типа представлена крутыми плитообразными или линзо- и четковидными телами; две другие—штокверковые и мелкопрожилковые образования. В последних разновидностях большая часть жил вмещающих трещин также имеет характер трещин скола.

Ко второму морфоструктурному типу относятся жилы, где главная масса жильного кварца выполняет пологие трещины отрыва, которые сопрягаются с крутыми ветвями (минерализованными дизъюнктивами, трещинами скола). Как и в первом типе, здесь выделяются те же две главных разновидности: а) плитообразные, ветвящиеся, линзо- и четковидные тела; б) штокверки и штокверкообразные жилы.

В связи с приведенной морфоструктурой выявляются следующие основные закономерности в размещении хрусталеносных гнезд.

1. Подавляющая часть горного хрусталя (особенно кондиционные кристаллы) локализуется в пологих жилах, в пологих штокверках, в пологих апофизах жил.

2. Пологие кварцево-жильные тела имеют многоярусное строение, что повышает их перспективность.

3. В герцинских складках пологие тела с повышенной хрусталеносностью грубо согласны со слоистостью и располагаются преимущественно в замках мелких антиклиналей и прослеживаются вдоль их шарниров. Последнее необходимо учитывать при поисках слепых хрусталеносных тел.

4. Крутопадающие жилы, штокверки, лишенные крупных пологих апофиз, в отношении промышленных концентраций горного хрусталя бесперспективны.

5. Бесперспективными во всех морфоструктурных типах являются участки с многочисленными кварцевыми прожилками (мощность про-

жилков не превышает 5—10 см). Перспективность жил на горный хрусталь возрастает с увеличением их размеров, мощности.

Следовательно, главное внимание при геологоразведочных работах на горный хрусталь должно быть уделено пологим жильным телам.

Образование пологих трещин отрыва и морфология приуроченных к ним жил связаны с боковым (субширотным) сжатием, господствовавшим как в докварцевый этап, так и в период минерализации. Это выражается и определенным, достаточно устойчивым положением эллипсоида деформаций, когда малая его ось (*c*) была ориентирована почти горизонтально или чаще полого наклонена к западу, запад-юго-западу, а большая ось (*a*) — вертикально или круто наклонена к востоку или восток-северо-востоку (рис. 2).

Отмеченное положение и обусловило развитие пологих трещин отрыва, как полостей, где в относительно спокойной тектонической обстановке (вдоль плоскости осей *c*—*b* эллипсоида) могли формироваться хрусталеносные гнезда. В плоскости крутопадающих трещин скальвания (в зонах крутых разломов, рассланцевания) господствовала обстановка сжатия с образованием тектонических глинок, что препятствовало формированию устойчивых полостей, необходимых для роста качественных кристаллов горного хрусталя. Этот же фактор обусловил и многоярусное размещение пологих трещин отрыва и приуроченных к ним жильных тел.

Образование пологих трещин отрыва происходило преимущественно в относительно хрупких породах — гранитоидах, песчаниках, серицит-кварцевых сланцах и др. Развитию пологих трещин способствовало также: а) наличие прослоев (зон) относительно пластичных образований — алевролитов, туфов, зон рассланцевания и пр.; б) наличие пологих контракционных трещин отдельности (в гранитоидах); в) пологая слоистость. Пологие трещины отрыва развивались и как трещины оперения крутых дизъюнктивов в связи со взбросовыми подвижками в плоскости последних (рис. 2), т. е. наиболее благоприятными для таких трещин (жил) являлись ограниченные взбросами горсты, горст-антиклинали. Наиболее эффективно пологие трещины отрыва (жилы) развивались там, где слоистость, трещины оперения совпадали по ориентировке с плоскостью *b*—*c* эллипсоида деформаций (рис. 2).

Следовательно, все отмеченные выше морфоструктурные факторы хрусталеносности при оценках должны учитываться в комплексе с охарактеризованными нами ранее геолого-структурными и литолого-стратиграфическими критериями, а также с прямыми и косвенными минералогическими признаками горного хрусталя.

Из всего изложенного выше можно сделать следующий вывод.

1. Повышенная хрусталеносность кварцево-жильных полей описываемого района связана с наложением на докембро-каледонские структуры герцинского тектогенеза при сохранении того же общего меридионального тектонического плана деформаций.

2. Главные хрусталеносные поля располагаются вдоль зон сопряжения верхнего и нижнего структурных этажей и приурочиваются преимущественно к нижнему структурному этажу. Большая часть наиболее хрусталеносных полей располагается также в западном поясе линейной складчатости верхнего структурного этажа.

3. Подавляющая часть хрусталеносных тел района концентрируется в трех главных зонах: в двух субмеридиональных и одной субширотной. Основное значение имеет западная субмеридиональная зона.

4. К благоприятным структурам хрусталеносных полей в нижнем структурном этаже относятся горсты малых порядков, в частности горсты, где линейная каледонская складчатость осложнена герцинскими брахиантиклинальными перегибами.

5. В верхнем структурном этаже наиболее благоприятными являются участки брахиальной складчатости, осложняющей западный пояс линейных складок. Главные хрусталеносные объекты приурочиваются к замковым зонам мелких брахиантиклиналей четвертого—пятого порядка и горст-антиклиналей.

6. Хрусталеносные поля и жильные зоны располагаются на некотором удалении от крупных разломов и контролируются разрывами средних и малых амплитуд, оперяющих, как правило, висичий бок нарушений.

Положительным критерием является сочетание на хрусталеносных полях продольных (субмеридиональных) дизъюнктивов—преимущественно взбросо-сдвигов, с нарушениями поперечных и других направлений, преимущественно сбросов и сбросо-сдвигов.

7. Благоприятными для хрусталеобразования вмещающими породами являются относительно хрупкие породы с повышенным содержанием кремнезема и щелочей. Положительные свойства хрупких пород проявляются в большей мере, когда они содержат, или их ограничивают, прослой относительно пластичных образований.

8. Подавляющая масса горного хрусталя локализуется в пологих жилах, штокверках, в пологих апофизах жил, где трещины, вмещающие жильные тела, развились в основном как трещины отрыва. Для пологих хрусталеносных жил и апофиз характерно многоярусное строение.

Л и т е р а т у р а

1. Богданов А. А. Тектоника западной части Центрального Казахстана. «Сов. геология», 1954, № 41.

2. Богданов А. А. Основные черты палеозойской структуры Центрального Казахстана. Бюлл. Мос. об-ва исп. природы, т. XXXIV, вып. 1, 1959.

3. Венедиктов С. Н. Некоторые данные об источнике кремнезема в гидротермальных растворах по результатам экспериментальных исследований. Тр. ВНИИП, т. II, вып. 1, 1958.

4. Зайцев Ю. А. Герцинская тектоническая структура западной части Сарысу-Тенизского водораздела и Улу-Тау. Изд-во МГУ, 1961.

5. Крейтер В. М., Структуры рудных полей и месторождений. Госгеолтехиздат, 1956.

6. Кушнарев И. П. Об условиях образования трещин, вмещающих лестничные жилы Березовского месторождения на Урале. «Изв. АН СССР», сер. геол., № 5, 1949.

7. Орлова А. В., Томсон И. Н., Вольфсон Ф. И., Лукин Л. И. Литологические и структурные факторы размещения оруденения в рудных районах. Изд-во «Недра», 1964.

8. Пэк А. В. Трещинная тектоника и структурный анализ. Изд-во АН СССР, 1939.

9. Соколов Я. Н., Венедиктов С. Н. Закономерности размещения хрусталеносных жил в Джезказган-Улутавском районе Казахской ССР, Тр. ВНИИП, т. II, вып. 1, 1958.

Экспедиция Всесоюзного шестого производственного объединения Министерства геологии СССР

Е. Ф. КЛИМОВИЦКАЯ, А. И. ЧЕРНИЧЕНКО

ГЕОЛОГО-СТРУКТУРНЫЙ МЕТОД ПОИСКОВ СКРЫТЫХ ПЕГМАТИТОВЫХ ТЕЛ (НА ПРИМЕРЕ ОДНОГО ИЗ ГРАНИТНЫХ МАССИВОВ КАЗАХСТАНА)

Изучаемый гранитный массив является многофазным плугоном позднегерцинского комплекса (рис. 1). По форме это асимметричный межформационный лакколит с корневым ответвлением, расположенным в северо-восточной части массива [1]. Относительно основных тектонических структур района он расположен дискордантно.

Массив сложен в основном крупнозернистыми биотитовыми гранитами, переходящими на контакте с породами кровли в биотит-роговооб-

манковые граниты, гранодиориты и граносиениты. В центральной части его залегают мелкозернистые аплитовидные граниты, а в южной половине—лейкократовые субщелочные и аляскитовые граниты, которыми сложено дугообразное в плане интрузивное тело.

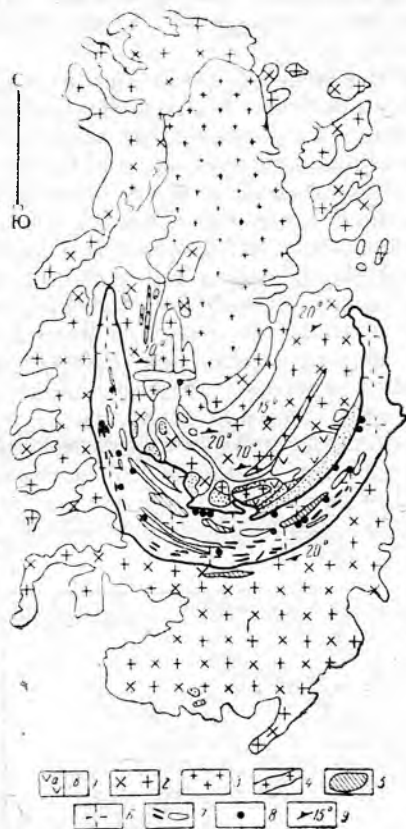


Рис. 1. Схема размещения пегматитов в пределах лейкократовых гранитов:

1 — осадочно-вулканогенная толща нижнего карбона: а — эффузивы кислого и среднего состава, б — песчано-сланцевые породы; 2 — биотитовые граниты крупнозернистые; 3 — биотитовые мелкозернистые аплитовидные граниты; 4 — дайки мелкозернистых гранитов; 5 — блоки биотитовых гранитов в пределах лейкократовых гранитов; 6 — лейкократовые субщелочные и аляскитовые граниты; 7 — дайкообразные тела гибридных пород; 8 — пегматитовые тела; 9 — ориентированные ксенолиты вмещающих пород

Этот дугообразный интрузив имеет довольно сложное строение. В пределах его распространены многочисленные блоки—ксенолиты и дайкообразные тела, представленные более ранними интрузивными породами, подверженными гранитизации и частичному анатексису. Имея значительную длину (до первых километров) и мощность (от десятков до первых сотен метров), располагаясь параллельно простиранию дугообразного тела лейкократовых гранитов, эти тела гибридных пород усложняют апикальную часть интрузива. В эрозионном срезе в пределах дугообразного интрузива прослеживаются полосы лейкократовых гранитов, разделенных вышеотмеченными блоками более древних пород.

Большинство хрусталеносных пегматитовых тел размещено вдоль лежащих боков дайкообразных тел гибридных пород. В процессе геолого-структурных исследований установлено, что сингенетические и суб-

сингенетические пегматиты значительных размеров располагаются в своеобразных скульптурных куполах отдельных пелос лейкократовых гранитов, которые возникли в процессе внедрения гранитной магмы вследствие неровности поверхности протяженных блоков-ксенолитов. Размеры таких куполов иногда достигают 400—500 м в поперечнике. Форма и размеры их определяются по характеру развития протектонической трещиноватости.

В процессе геолого-поисковых работ, помимо обычных геологических наблюдений, в каждой точке привязки фиксируются элементы залегания пологих, вертикальных и наклонных трещин с указанием количества их на один метр обнажения для каждой системы трещин отдельно. Установлено, что от более древних к более молодым фазам гранитоидов количество систем трещин в них уменьшается при общем повышении интенсивности трещиноватости. По данным В. С. Коптева-Дворникова и других исследователей [4, 5], это характерно для многих интрузивов Казахстана. Действительно, в наиболее молодых дополнительных интрузивах плутона насчитывается максимум две—три системы трещин.

Для определения формы и размеров структурных куполов результаты замеров элементов залегания трещин наносятся на карту. Трещины с одинаковыми углами падения соединяются линиями, вследствие чего скульптурные купола, их морфологические особенности четко отображаются на карте изгибами линий пологой протектонической трещиноватости (рис. 2). Для обозначения интенсивности трещиноватости

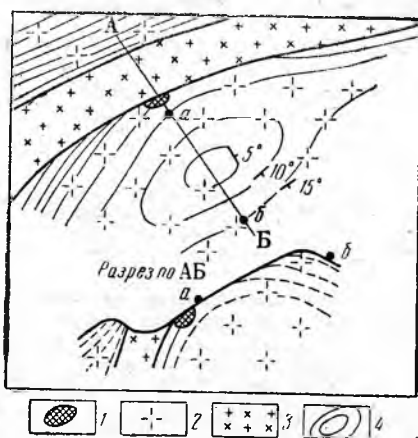


Рис. 2. Схема локализации пегматитового тела в скульптурном куполе гранитов:

1 — пегматитовое тело; 2 — лейкократовые граниты; 3 — гранитоиды дайкообразных блоков-ксенолитов; 4 — изолинии трещин с одинаковыми углами падения

можно пользоваться цветной шкалой. Это позволяет наглядно иллюстрировать малейшие колебания интенсивности пологой трещиноватости, которые могут иметь важное значение при решении различных вопросов генезиса пегматитов и выделения фациальных разновидностей гранитоидов при детальном геологическом картировании. На составленную карту с линиями простираций пологих трещин наносятся также вертикальные трещины отдельности, подчеркивающие своим веерообразным расположением вокруг вершин купольные структуры высшего порядка,

разломы и зоны повышенной трещиноватости, дайково- жильные образования.

В результате применения геолого-структурного метода поисков на изучаемом гранитном массиве на относительно небольшой площади обнаружены три крупных пегматитовых тела и несколько более мелких. Связь пегматитов с купольными структурами отмечается некоторыми исследователями и для других массивов Казахстана [2]. Однако до настоящего времени еще не установлены общие для пегматитоносных интрузивов контролирующие структуры, поэтому геолого-структурные карты при поисках «слепых» и погребенных пегматитов на других массивах должны составляться с учетом выявленных закономерностей размещения пегматитов для конкретного жильного поля.

В результате проведения геолого-структурных работ установлено, что размеры полнодифференцированных хрусталеносных пегматитов зависят от размеров скульптурных куполов, в пределах которых они залегают. Наиболее показательной величиной куполов является их ширина, которая замерялась в центральных участках купола на уровне современного эрозионного среза. Купола размером в поперечнике до 50 м не содержат пегматитов, до 100 м — содержат мелкие и средние пегматиты, а к куполам 300—400 и более метров в поперечнике приурочиваются пегматиты объемом более 10000 м³ (см. таблицу).

Результаты измерений пегматитов и соответствующих им куполов

Ширина куполов, м (x)	45	50	50	100	150	200	250	260	260	300	350	400	x=201	Sx ² =12593
Объем пегматитов, тыс. м ³	—	—	—	1,512	4,032	4,8	6,07,5	8,250	9,0	11,0	18,0		y=5,8	Sy ² =24,5

Для решения вопроса о характере связи между шириной куполов (x) и объемом пегматитов (y) был вычислен коэффициент корреляции (+0,96) и его стандарт (0,031).

При проверке значимости связи использован критерий Романовского (Rr), применяемый для небольших значений выборки (n < 50) [3, 6]:

$$Rr = (r) \cdot \sqrt{n-1} \geq 3,$$

где r — коэффициент корреляции, n — число членов выборки, Rr = 3,2 > 3. Из этого следует, что значение коэффициента корреляции существенно.

На основании полученных значений стандартных отклонений и коэффициента корреляции составим уравнение регрессии:

$$y = r \frac{S_y}{S_x} (x - \bar{x}) + \bar{y} = 0,042x - 2,7.$$

Эмпирический коэффициент регрессии (0,042) оценим путем его сравнения с утроенным значением дисперсии.

$$Sby = \frac{S_y}{S_x} \cdot \sqrt{\frac{1-n^2}{n-3}} = 0,004,$$

отсюда 0,042 > 0,012.

Полученный результат показывает, что вычисленный коэффициент регрессии достаточно надежен.

В процессе геолого-структурных работ на одном из участков массива выявлен скульптурный купол размером 300 м в поперечнике. В крыльях этого купола по обломкам кварца и полевого шпата обнаружен погрebenный пегматит. Теоретически рассчитанный объем его при ширине купола 300 м составил $y = 0,042 \cdot 300 - 2,7 = 9,9$ тыс. м³. Истинный объем, установленный в результате разведки, оказался равным 9,06 тыс. м³. Следовательно, надежность теоретических расчетов объемов пегматитов по известным размерам купольных структур подтверждается и на практике.

Таким образом, на изучаемом гранитном массиве апробирован геолого-структурный метод поисков скрытых пегматитовых тел, давший положительные результаты. Предлагаемая методика применима при поисках пегматитов и на других массивах, но с учетом выявленных закономерностей их размещения, характерных для этих плутонов. Корреляционным анализом установлена зависимость размеров пегматитов, связанных с лейкократовыми гранитами, от размеров скульптурных куполов. Это дает возможность без горных и буровых работ провести прогнозную оценку перспектив месторождений на глубину.

Л и т е р а т у р а

1. Гендлер В. Е. и др. Щелочные граниты северного склона хребта Тарбагатай. В сб.: «Вопросы магматизма, метаморфизма и рудообразования». Изд-во «Недра», 1963.
2. Давиденко И. В. Особенности формирования и размещения пегматитов. Тр. ВНИИСИМС, т. VIII, 1964.
3. Дунин-Барковский И. В., Смирнов П. В. Теория вероятности и математическая статистика в технике. Гостехиздат, 1955.
4. Коптев-Дворников В. С. и др. Палеозойские интрузивные комплексы Бетпак-Дала. Тр. Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, вып. 44, 1960.
5. Шарапов И. П. Применение математической статистики в геологии. Изд-во «Недра», 1965.
6. Шевченко Е. Ф. Структурные и петрохимические особенности некоторых пермских плутонов Центрального Казахстана. Изд-во Львовск. ун-та, 1957.

Экспедиция Всесоюзного шестого производственного объединения Министерства геологии СССР

Н. И. БРЕЗГУНОВ

РАЦИОНАЛЬНАЯ СТАДИЙНОСТЬ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ГОРНОГО ХРУСТАЛЯ

Четкое разграничение геологоразведочного процесса на стадии способствует повышению эффективности производственных затрат за счет сокращения необоснованных работ, своевременной отбраковки неперспективных объектов и уменьшения общего времени на выявление и оценку месторождений. Оно необходимо также для кодирования объектов при проведении геолого-экономического анализа работ с использованием счетных машин [3, 4]. Предложенные ранее схемы стадийности [1, 2, 5] не учитывают разнообразия открытых к настоящему времени типов месторождений. В предлагаемой статье сделана попытка осветить затронутый вопрос на основании исследований, проведенных во ВНИИСИМС'е.

Основные принципы рациональной стадийности геологоразведочных работ

Пространственное размещение гидротермальных хрусталепроявлений в пределах Советского Союза характеризуется рядом общих закономерностей. Концентрация хрусталепроявлений в пределах определенных крупных геолого-структурных единиц земной коры, имеющих общую историю геологического развития, позволяет выделить ряд хрусталеносных провинций. Внутри этих провинций хрусталеносные тела размещаются неравномерно, образуя жильные поля, в пределах которых насчитываются десятки и сотни хрусталеносных кварцевых тел.

Поисковые работы, проводимые в районах, имеющих благоприятные геологические предпосылки, вначале бывают направлены на выявление хрусталеносных провинций, затем жильных полей и, наконец, отдельных хрусталеносных тел (жил, зон, штокверков), что определяет необходимость выделения трех стадий поисковых работ (табл. 1). Последние целесообразно именовать элементарными стадиями в отличие от имеющих место в практике работ совмещенных этапов и стадий, например, стадии поисково-разведочных работ или этапа разведочно-эксплуатационных работ.

Таблица 1

Основные показатели различных стадий геологоразведочного процесса выявления и оценки гидротермальных месторождений горного хрусталя

Элементарные стадии работ	Объекты изучения	Основные задачи	Основные применяемые виды работ
I. Этап поисковых работ			
Рекогносцировочные поиски	Крупные геолого-структурные единицы—массивы, складчатые области и т. п.	Определение перспектив оцениваемой площади, выделение хрусталеносных провинций	Маршрутные поиски масштаба 1:200000 — 1:100000
Предварительные поиски	Хрусталеносные провинции — районы интенсивного метаморфизма, площади развития благоприятных пород и т. п.	Выявление хрусталеносных жильных полей	Площадные поиски масштаба 1:50000 — 1:25000
Детальные поиски	Отдельные хрусталеносные жильные поля	Выявление тел (жил, зон, штокверков) с прямыми или косвенными признаками хрусталеносности	Площадные поиски масштаба 1:10000 — 1:5000, небольшие объемы горных и буровых работ
II. Этап разведочных работ			
Предварительная разведка	Все тела с прямыми или косвенными признаками хрусталеносности, выявленные в пределах месторождения	Получение предварительной промышленной оценки месторождения	Поверхностные горные работы (канавы, шурфы, карьеры). В небольшом объеме колонковое бурение
Детальная разведка	Вероятно-промышленные хрусталеносные тела	Получение окончательной промышленной оценки месторождения	Подземные горные работы (штольни, глубокие шурфы, шахты). Поверхностное и подземное колонковое бурение

Разведочные работы на горный хрусталь могут быть разделены на две элементарные стадии: предварительную и детальную разведку. Эти стадии отличаются одна от другой объектами исследований, методикой и техникой выполнения работ, а также предъявляемыми к ним требованиями (табл. 1). Ведение работ с соблюдением рассмотренных выше элементарных стадий работ мы будем называть нормальной стадийностью геологоразведочного процесса.

Анализ развития геологоразведочных работ на конкретных месторождениях показал, что приведенная схема нормальной стадийности не является универсальной; во многих случаях следует совмещать работы, относящиеся к различным элементарным стадиям. Одновременно этот анализ позволил наметить основные принципы, которые должны быть взяты за основу при разработке схем рациональной стадийности работ.

1. Каждая элементарная или совмещенная стадия работ должна заканчиваться делением объектов исследований (площадей или хрусталеносных тел) на две части, из которых лишь одна (перспективная) подлежит более детальному изучению. Отклонение от этого принципа может быть допущено только на этапе разведочных работ на крупных месторождениях, промышленную оценку которых целесообразнее производить по крупным частям. Первый принцип в этом случае должен соблюдаться по отношению к отдельным частям.

2. Элементарные стадии геологоразведочных работ за редким исключением должны следовать одна за другой. Совмещение стадий во времени допустимо лишь в тех случаях, когда это вызывается особенностями геологического строения или горнотехнических условий месторождения. Для такого совмещения необходимо методическое или экономическое обоснование.

3. Каждая элементарная или совмещенная стадия должна завершаться определенной оценкой изучаемого объекта, которая является основанием для постановки последующих работ или их прекращения.

4. Эксплуатационные работы на месторождении следует начинать после завершения разведки всего месторождения или части его (на крупных месторождениях). Исключения могут составлять только работы, связанные с получением представительной валовой пробы, если они не могут быть произведены за счет средств, выделенных на разведку.

5. На этапе поисковых работ по совокупности благоприятных геологических предпосылок и поисковых признаков проводится геологическая оценка изучаемых объектов. Такая оценка в значительной степени основывается на аналогии с ранее изученными хрусталеносными районами и месторождениями.

6. На этапе разведочных работ производится промышленная оценка месторождения. В зависимости от полноты и степени надежности геологических данных и базирующихся на них технико-экономических показателей применяется три вида промышленной оценки: предварительная, промежуточная и окончательная.

Предварительную промышленную оценку следует проводить после окончания предварительной разведки месторождения, в то время, когда средний выход и запасы горного хрусталя еще точно не установлены. Представление о них можно составить только по аналогии с ранее отработанными месторождениями. Поэтому за основу при предварительной оценке принимаются прогнозные геологические данные, и оценка сводится к определению возможной промышленной ценности месторождения в случае подтверждения геологических прогнозов.

Промежуточная промышленная оценка, являющаяся разновидностью окончательной оценки, проводится на крупных месторождениях горного хрусталя по окончании детальной разведки первоочередной части месторождения. Она включает расчет всех технико-экономических

показателей по разведанной части месторождения и прогнозное их определение по всему месторождению. После завершения детальной разведки производится окончательная промышленная оценка, которая должна определить народно-хозяйственное значение месторождения.

Рациональная стадийность геологоразведочных работ

Наличие общих для всех хрусталеносных провинций основных закономерностей пространственного размещения хрусталепроявлений определяет единую для гидротермальных месторождений стадийность поискового этапа геологоразведочных работ, включающую стадию рекогносцировочных, предварительных и детальных поисков. Различие в стадийности проявляется лишь с момента начала разведочных работ, т. е. после того как месторождение обнаружено.

Как известно, масштабы гидротермальных месторождений горного хрусталя и интенсивность проявления хрусталеносной минерализации, а также количество и формы хрусталеносных тел, состав вмещающих пород, характер распределения и качество кристаллосырья очень изменчивы. Однако анализ поисковых и разведочных работ показывает, что многие из перечисленных признаков не оказывают существенного влияния на стадийность, для которой определяющими являются размеры и количество хрусталеносных тел, а в отдельных случаях также характер вмещающих пород, влияющий на способ его разработки. Исходя из этих признаков, все известные в пределах Советского Союза гидротермальные месторождения горного хрусталя могут быть разделены на пять групп, отличающихся друг от друга развитием геологоразведочного процесса (табл. 2).

Остановимся на основных особенностях стадийности геологоразведочных работ на месторождениях каждой из выделенных групп.

Выбор рациональной стадийности работ на месторождениях I группы определяется их небольшими размерами и невысоким содержанием полезного компонента, допускающими выборочную разведку и отработку месторождений.

Первая элементарная стадия разведочного этапа — предварительная разведка — заключается в определении морфологии хрусталеносного тела, качества кристаллосырья и основных закономерностей расположения гнезд. Эта стадия обычно сливается с детальными поисками в единую совмещенную стадию поисково-разведочных работ, являющуюся одновременно последней стадией геологоразведочных работ на месторождениях данной группы. После завершения поисково-разведочной стадии на наиболее перспективных месторождениях проводятся эксплуатационные работы.

Обычные критерии промышленной оценки (средний выход, величина запасов и др.) для месторождений горного хрусталя I группы не являются основными, так как точно установить их по единичным гнездам невозможно. Приблизительно прогнозные запасы месторождения могут быть определены только методами аналогии по совокупности геологических признаков. Заключение о целесообразности полной или частичной отработки месторождения дается геологом исходя из опыта отработки аналогичных месторождений и укрупненных технико-экономических расчетов.

На месторождениях II группы следует соблюдать нормальную стадийность геологоразведочных работ, т. е. разведку проводить в две стадии. В первую стадию (предварительная разведка) главное внимание должно быть уделено изучению месторождения с поверхности: определению размеров и выяснению морфологии хрусталеносного тела, установлению качественной характеристики кристаллосырья и продуктивности тел (выход хрусталя из единицы объема тела), запасов горного

Характеристика основных групп гидротермальных месторождений горного хрусталя, отличающихся стадийностью геологоразведочных работ

Группы месторождений	Количество тел, слагающих месторождение	Количество гнезд в отдельных телах	Типы хрусталеносных тел и зон	Размеры тел и зон, м			Вмещающие породы
				по простиранию	по падению	мощность	
I — мелкие хрусталеносные жилы, штокверки и трубообразные тела	Единичные	Единицы	Жилы Штокверки Трубообразные тела	20—30 10—20 5—10	10—20 10—15 20—30	2—3 5—10 5—10	Кварциты, граниты, грапосенинты, кварцевые песчаники
II — жилы, жильные зоны* и штокверки среднего размера	Единичные	Десятки	Жилы Жильные зоны Штокверки	100—200 50—100 30—40	50—100 40—60 20—30	2—3 3—8 15—20	Кварциты, кварцевые песчаники, гранодиориты
III — крупные жильные тела, жильные зоны и штокверки	Единичные	Десятки	Жилы Жильные зоны Штокверки	300—500 200—400 50—70	200—400 100—150 40—50	5—8 10—30 20—40	Кварциты, кварцевые песчаники, карбонатные породы
IV — зоны концентрации кварцевых жил небольшого и среднего размера, залегающие в скальных породах	Десятки и сотни	От единиц до десятков	Зоны концентрации жил	400—1000	100—200	100—200	Метаморфические сланцы, реже гранодиориты, кварциты
V — зоны концентрации преимущественно небольших кварцевых жил, распространенные в районах развития мощных кор выветривания	Сотни	Единицы, редко первые десятки	Зоны концентрации жил	400—1200	свыше 200	100—200	Метаморфизованные вулканогенные и интрузивные кварц-полевошпатовые породы

* Под термином «жильная зона» подразумеваются тесно связанные пространственно-неразрывные сложные кварцевые жилы, отличающиеся от «зон концентрации кварцевых жил», в которых отдельные жилы разобщены между собой.

хрусталя (разведанных и прогнозных), горно-технических условий разведки и эксплуатации месторождения. Во вторую (детальная разведка) выясняются те же вопросы, но с большей точностью. Кроме того, производятся разведка месторождения на глубину, в связи с чем резко возрастают объемы горных и буровых работ. Одна из важнейших задач детальной разведки — получение представительной валовой пробы, позволяющей определить средний выход горного хрусталя и другой попутно извлекаемой товарной продукции.

На месторождениях III группы также вначале следует проводить предварительную, затем детальную разведку. Отличие в стадийности работ на месторождениях II и III групп заключается лишь в том, что на месторождениях III группы после завершения детальной разведки крупных блоков производится промежуточная промышленная оценка. При положительной оценке разведанной части месторождения на нем могут быть начаты эксплуатационные работы, в результате чего возникает совмещенный разведочно-эксплуатационный этап работ.

В том случае, когда в пределах небольшого участка имеется два—три хрусталеносных тела, каждое из которых может рассматриваться как самостоятельное месторождение I, II или III группы, синхронное развитие отдельных стадий разведочных работ по всем телам будет наиболее рационально, так как позволит избежать необоснованной отрицательной оценки участка (если не все тела окажутся промышленноценными), а также сократит срок его разведки.

Месторождения IV группы представляют случай, когда в пределах незначительных по размерам участков концентрируется большое количество жил, которые в отдельности аналогичны месторождениям I и отчасти II групп. Однако приуроченность их к единой локальной геологической структуре определяет целесообразность рассмотрения таких месторождений как единого объекта разведки. Оценка их производится по совокупности геологических результатов, полученных по всем хрусталеносным телам.

Разведочные работы на месторождениях IV группы делятся на два цикла: а) оценка верхней, приповерхностной части месторождения и б) оценка глубоких горизонтов. Работами первого цикла, включающими две элементарные стадии — предварительную и детальную разведку, месторождение оценивается до глубины 10—15 м. Предварительная разведка мелких и крупных жил производится одновременно. Для мелких жил она является завершающей, т. е. после нее должно приниматься решение о целесообразности частичной или полной отработки их. Для более крупных жил предварительная разведка позволяет получить данные, необходимые для обоснования целесообразности их детальной разведки. Возникает вопрос, следует ли после предварительной разведки (до окончания детальной разведки более крупных жил) начинать отработку мелких жил. Поскольку разработка мелких жил оказывается в большинстве случаев нерентабельной, этого делать не следует. Целесообразнее вначале произвести детальную разведку крупных жил, по совокупности полученных результатов произвести промежуточную промышленную оценку месторождения и лишь после этого приступать к разработке верхней части его. Такая последовательность ведения работ позволяет найти наиболее рациональный способ разработки месторождения, учитывающий особенности размещения как мелких, так и крупных жил.

При проведении второго геологоразведочного цикла оцениваются нижние горизонты месторождения. Работы этого цикла также делятся на две элементарные стадии — предварительную и детальную разведку. Основная задача предварительной разведки — выявление новых хрусталеносных жил — решается путем погоризонтной проходки сис-

темы горных выработок (полевых штреков и квершлаггов), сопровождаемых опережающим бурением скважин. Задача детальной разведки — вскрыть и разведать на каждом горизонте большее число жил. Густота разведочной сети принимается в каждом конкретном случае исходя из размеров жил и доли их в общих запасах месторождения.

Второй геологоразведочный цикл завершается окончательной промышленной оценкой месторождения. Одновременно с работами этого цикла могут разрабатываться верхние горизонты месторождения. Поэтому здесь, так же как и на месторождениях III группы, возникает совмещенный разведочно-эксплуатационный этап работ.

Месторождения V группы в связи с наличием кор выветривания экономически целесообразно обрабатывать на глубину до 100 м и более открытым способом путем массовой выемки хрусталеносных жил и разделяющих их вмещающих пород. Данное обстоятельство служит основной причиной различия методики и стадийности разведочных работ на месторождениях IV и V групп. Большие размеры месторождений рассматриваемой группы определяют целесообразность разведки их по частям. В пределах каждой выделенной части производится цикл работ, начиная от поисков или предварительной разведки и кончая детальной разведкой и эксплуатацией. В первую очередь проводится разведка приповерхностной части месторождения до глубины 10—15 м, которая именуется «слоем опробования». Затем следует второй цикл по оценке и разработке средних горизонтов, обрабатываемых открытым способом, и третий — по оценке и разработке глубоких горизонтов месторождения, обрабатываемых подземным способом.

Работы первого цикла включают две элементарные стадии работ: предварительную и детальную разведку. Предварительная разведка слоя опробования заключается в определении степени хрусталеносности найденных жил путем их частичной обработки. Она начинается после детального опробования хорошо обнаженной части месторождения. Одновременно проводятся поисковые буровые работы на участках развития мощных рыхлых образований, в результате чего неизбежно возникает совмещенная стадия поисково-разведочных работ.

Детально разведываются только крупные жилы, составляющие ничтожную часть от общего числа жил. Большая часть вопросов, которые на других месторождениях решаются при детальной разведке (изучение морфологии тела, определение среднего выхода горного хрусталя, установление качественной характеристики кристаллосырья и горно-технических условий эксплуатации месторождения), на месторождениях V группы могут быть решены только путем частичной или полной обработки жил в слое опробования. Поэтому одновременно с разведочными работами на месторождении неизбежно начинается разработка, т. е. возникает совмещенный разведочно-эксплуатационный этап работ.

Специфическая особенность разведочных работ, проводимых в слое опробования, заключается в том, что все полученные по нему данные используются для оценки не этого слоя, а более глубоких горизонтов месторождения, так как сам слой опробования к концу первого цикла работ оказывается практически полностью обработанным.

Работы второго цикла (в пределах горизонтов, доступных для открытой обработки) направлены на оконтуривание месторождения и уточнение параметров, необходимых для подсчета запасов, что осуществляется с помощью колонкового бурения. Второй геологоразведочный цикл делится на три элементарные стадии: поисковое бурение, предварительную и детальную разведку. Касаясь последовательности работ этих стадий, следует отметить их несколько необычное развитие. Вначале проводятся не поисковые, а детальные буровые работы в контуре слоя опробования, направленные на оценку горизонтов, расположенных

ниже этого слоя. Вслед за этим начинается поисковое бурение и предварительная буровая разведка прилегающих к месторождению участков и отработка жил в слое опробования. После завершения перечисленных работ выполняется промежуточная промышленная оценка месторождения.

Разведочные работы третьего цикла направлены на оценку нижних горизонтов месторождения, которые подлежат подземной отработке. Последнее обстоятельство обуславливает полное тождество между развитием третьего цикла работ на месторождениях V группы и описанного выше второго цикла на месторождениях IV группы. После завершения разведки нижних горизонтов производится окончательная промышленная оценка месторождения.

Приведенное описание особенностей развития геологоразведочного процесса, связанного с выявлением и оценкой гидротермальных месторождений горного хрусталя, показывает, что разнообразие типов этих месторождений не позволяет выработать для них единую рациональную схему стадийности работ. Разработка такой схемы возможна только для определенных групп месторождений, характеризующихся общностью геологических и горно-технических условий. Данное обстоятельство необходимо учитывать при кодировании объектов и проведении анализа эффективности затрат на геологоразведочные работы по стадиям, так как количество стадий и содержание работ по ним на месторождениях различных групп может резко отличаться. Сделанные выводы в значительной степени будут справедливы и для месторождений других полезных ископаемых, характеризующихся многообразием типов месторождений.

Л и т е р а т у р а

1. Гудков А. С., Бритаев М. Д. Разведка месторождений пьезооптического минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1957.
2. Гудков А. С., Киевленко Е. Я., Кондрашев С. Н. Основы поисков и разведки месторождений пьезооптических минералов. Госгеолтехиздат, 1963.
3. Инструкция о порядке составления проектов на производство геологоразведочных работ (проект). Госгеолком, 1965.
4. Методические указания по проведению отдельных этапов геологоразведочных работ. МГ и ОН, 1962.
5. Ни фонтов Р. В. Основы поисков, разведки и подсчета запасов пьезооптических минералов. Госгеолтехиздат, 1955.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

Ю. А. ТКАЧЕВ, Н. И. БРЕЗГУНОВ,
Г. Д. БРЕЗГУНОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА ВАЛОВОГО ОПРОБОВАНИЯ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕГО МИНИМАЛЬНУЮ СУММУ ВОЗМОЖНЫХ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

Одной из основных задач геологоразведочных работ является уточнение параметров месторождения, используемых для подсчета запасов. К их числу относятся среднее содержание полезного компонента, размеры рудного тела, объемный вес руды.

При разведке месторождений с крайне неравномерным распределением полезной минерализации, например, месторождений горного хрусталя, главная трудность заключается в определении среднего содержания интересующего нас компонента [1, 2]. Объем хрусталеносных кварцевых жил, жильных зон и штокверков обычно определяется до-

вольно точно по данным сравнительно небольшого объема горно-буровых работ, в то время как для надежного установления среднего содержания горного хрусталя приходится производить частичную отработку месторождения. В результате этого стремление к увеличению надежности подсчета запасов нередко приводит к излишним затратам средств на разведку и к отработке значительной части месторождения ко времени окончания детальной разведки. Определение оптимальной границы валового опробования представляет в этих случаях важную методическую задачу.

Определение оптимальной границы валового опробования производится на примере гидротермального месторождения горного хрусталя Сибири, представленного крупным кварцевым штокверком с хрусталеносными гнездами, размещенными в нем без видимой закономерности.

Опробование таких месторождений производится валовым способом, а среднее содержание рассчитывается путём деления всего добытого горного хрусталя на суммарный объем валовых проб, который может заключать в себе различное число гнезд.

Для изучения характера распределения и оценки среднего содержания в зависимости от объема валового опробования можно условно разбить месторождение на произвольно выбранные равные объемы, которые рассматривать как единичные пробы. Вероятности различных значений содержания в единичных пробах могут быть определены различными способами.

1. Расположив пробы в порядке возрастания содержаний и выбрав удобный интервал, подсчитаем число проб в этих интервалах и построим гистограмму. Заменяющая ее кривая будет выражать плотность вероятности различных содержаний.

2. Распределение содержаний горного хрусталя в пробах можно рассматривать как композицию двух распределений: запасов хрусталя по гнездам и числа гнезд по пробам. Распределение количества горного хрусталя в гнездах гидротермальных месторождений крайне неравномерно и в большинстве случаев ближе всего описывается законом Пуассона [3]. Месторождение, рассматриваемое в качестве примера, не является в этом отношении исключением. При незакономерном расположении гнезд в месторождении распределение числа гнезд в единичных пробах также может быть описано законом Пуассона, а распределение количества горного хрусталя по пробам—двойной пуассоновской моделью.

Допустимость такой аппроксимации проверена нами по 246 единичным пробам объемом 3500 м^3 каждая.

Зная вероятность появления различных значений содержаний в пробах заданной величины, можно найти вероятности появления различных значений содержания по n пробам. Если исходное распределение горного хрусталя по единичным пробам близко двойной пуассоновской модели, то распределение среднего значения содержания по нескольким таким пробам также будет близко этой модели, с одним из параметров, в n раз большим. На рис. 1 показано изменение плотности вероятности среднего содержания с увеличением числа проб.

Анализ кривых распределения полезного ископаемого по единичным пробам, а также кривых распределения среднего из нескольких проб приводит к следующим выводам. Кривые распределения асимметричны, вероятность появления в единичной пробе содержания ниже среднего значительно превышает вероятность встречи пробы с содержанием выше среднего. Следовательно, содержание, оцененное по малому числу проб, в большинстве случаев будет несколько заниженным по сравнению с истинным содержанием. Лишь в редких случаях оно завышается, но ожидаемая величина завышения может быть весьма значительная—

до 300—500%. Поэтому на первые сведения о содержании полезного компонента на месторождении в большинстве случаев следует смотреть более оптимистично, чем принято, но к первой богатой пробе следует относиться весьма осторожно.

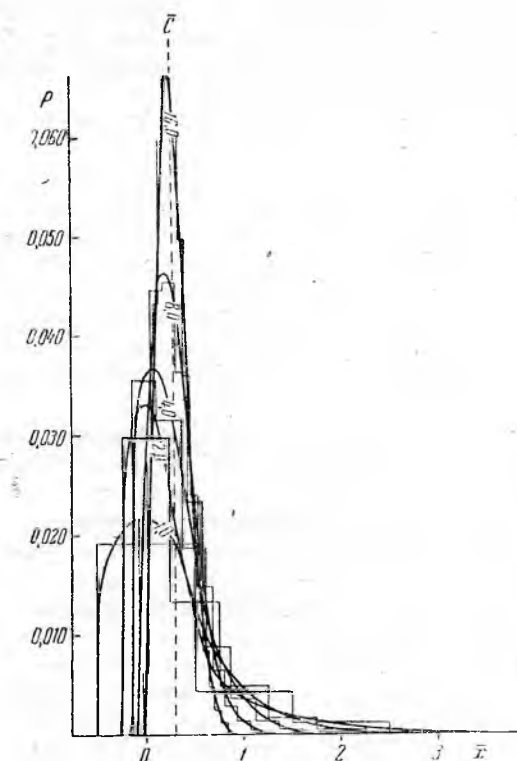


Рис. 1. Изменение кривых распределения средних содержаний (x) с увеличением числа проб для двойной пуассоновской модели. Единица измерения полезного ископаемого условная

С увеличением числа отобранных проб кривая распределения становится более симметричной. Вероятности отрицательных и положительных ошибок выравниваются, становясь при большом числе проб почти равными. Вместе с этим вероятности больших отклонений уменьшаются. Одновременно уменьшается вероятность того, что истинное содержание будет меньше минимально-промышленного, если оценка среднего содержания равна или превышает его. Для каждого случая можно измерить указанную вероятность, которая равна части площади под кривой, расположенной левее ординаты, соответствующей минимально-промышленному содержанию.

Необходимо учитывать, что даже в том случае, когда оценка среднего содержания значительно превышает минимально-промышленное, не исключено, что истинное среднее содержание окажется меньше его. Это может привести к последующим убыткам при разработке месторождения и поэтому нежелательно.

Любой убыток, понесенный при эксплуатации месторождения, если фактическое содержание полезного компонента в нем окажется ниже минимально-промышленного, назовем возможным убытком. Проследим, как изменяются возможные убытки с изменением объема валового опробования, произведенного при разведке месторождений. Противопо-

ложные случаи, когда фактическое содержание будет больше минимально-промышленного, не повлекут за собой убытков и поэтому нами не рассматриваются. Каждому возможному убытку соответствует некоторая вероятность, поэтому имеет смысл говорить об условном среднем возможном убытке.

Найдем условное среднее значение возможного убытка, когда истинное среднее содержание меньше минимально-промышленного. Оно равно сумме условных вероятностей содержаний, умноженных на соответствующие этим содержаниям убытки. Средний убыток найдем умножением условного среднего возможного убытка на вероятность его появления.

В рассматриваемом примере средний доход всегда будет превышать средний убыток, и они будут равны только в случае, когда оценка среднего содержания совпадает с минимально-промышленным содержанием ($C_{\text{мин}}$). Величина убытка при содержании C определяется из соотношения $Y = O \times \Pi (C - C_{\text{мин}})$, где O — объем, продуктивной части месторождения, Π — цена единицы продукции. Эта формула справедлива в случае независимости издержек производства при эксплуатации месторождения от содержания, что для месторождений горного хрусталя близко к истине.

Величина $O \times \Pi$ для конкретного месторождения постоянная; обозначим ее через K , тогда $Y = K (C - C_{\text{мин}})$. Величину Y при $K=1$ назовем возможными удельными убытками. При разведке месторождений горного хрусталя происходит частичная их отработка и, соответственно, уменьшение объема. Поэтому при вычислении возможных убытков эксплуатации на определенной степени разведанности величину удельных убытков следует умножать на этот уменьшенный объем.

Вычислять удельные убытки нетрудно, если известна кривая плотности вероятности содержаний по данному числу проб. Отрезок содержаний от нуля до минимально-промышленного содержания разбивается на несколько интервалов. Разность между значением центра интервала и минимально-промышленным содержанием умножается на долю площади каждого интервала под кривой, и произведения суммируются. Расчеты показывают, что с увеличением числа отобранных и используемых при оценке среднего значения проб, удельные убытки уменьшаются сначала быстро, а затем медленно. Естественно, что при одинаковом числе проб убытки больше в том случае, когда минимально-промышленное содержание ближе к выборочному среднему.

В процессе разведки месторождений, на которых требуется проведение валового опробования в больших объемах, в частности на месторождениях горного хрусталя, приходится «балансировать» между возможностью допустить значительный риск в оценке месторождения, с которым может быть связан последующий убыток, и возможностью затратить на разведку неоправданно большие средства. Некоторый риск при оценке неизбежен, рассмотрим один из возможных способов определения его разумной меры.

При решении вопроса исходим из принципа достижения цели с минимально возможными издержками, т. е. проведения работ таким образом, чтобы сумма расходов на валовое опробование, являющееся завершающей и наиболее трудоемкой операцией при детальной разведке месторождения, и возможные убытки при эксплуатации в случае неправильной оценки его были минимальными.

Для определения оптимального числа проб строим графики изменения: а) затрат на опробование и б) возможных убытков. При сложении их получаем график функции возможных безвозвратных потерь, по минимальному значению которой определяем оптимальный объем опробования (рис. 2).

Левая часть кривой возможных потерь соответствует положению, когда отбор дополнительных проб ведет к уменьшению ожидаемых потерь на величину большую, чем затраты на взятие проб; правая, напротив, отвечает положению, при котором возрастание затрат на опробование превышает уменьшение возможных убытков. Точка минимума функции соответствует моменту равенства абсолютного значения этих обратных по знаку величин.

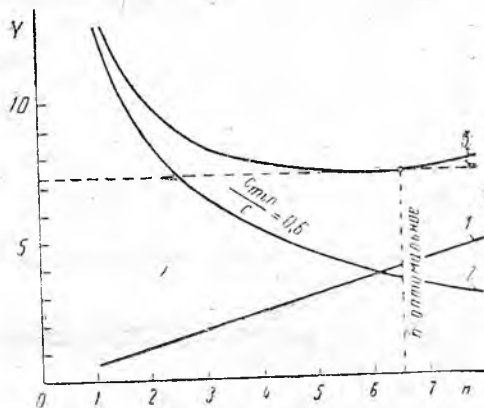


Рис. 2. График изменения затрат на разведку (1), возможных убытков при эксплуатации (2) и их суммы (3) с увеличением числа отобранных проб

Ниже приведен анализ изменения удельных убытков, т. е. убытков при $K=1$. Если объем месторождения, выраженный в числе единичных проб, увеличивается, прямо пропорционально ему увеличиваются и возможные убытки при его эксплуатации. Кривая 2 вытягивается вверх по оси ординат (или масштаб удельных убытков изменяется в соответствующее число раз). Прямая стоимости отбора пробы оказывается как бы опущенной относительно кривой «убытков», и точка их пересечения перемещается вправо. Отсюда следует вывод, что с увеличением объема месторождения при прочих равных условиях рациональная граница валового опробования отодвигается в сторону увеличения числа проб. Эта зависимость однозначно определяется предлагаемым анализом по положению линий на графике. Аналогичное влияние оказывает увеличение стоимости единицы продукции.

Значительное влияние на обоснование момента окончания валового опробования оказывает соотношение между минимально-промышленным и выборочным средним содержаниями. Чем большим оказывается выборочное среднее по сравнению с минимально-промышленным, тем ниже по оси ординат опускается кривая «убытков». Следовательно, при прочих равных условиях месторождения с высокими содержаниями полезного компонента, намного превышающими минимально-промышленное, могут быть переданы в эксплуатацию при значительно меньшей детальности опробования. Месторождения, на которых содержания близки к минимально-промышленным, должны быть опробованы детальнее для получения минимальной суммы вероятных убытков.

Ранее предполагалось, что отбор каждой следующей пробы лишь уменьшает дисперсию параметра месторождения, но не изменяет его среднего значения. Фактически новые данные могут существенно изменить исходную кривую, выборочное среднее и даже в некоторых случаях увеличить дисперсию распределения, вместо того чтобы уменьшить ее.

В этом случае необходимо вновь проводить анализ с учетом этих данных.

Весь процесс анализа по предлагаемой методике условно можно изобразить в виде схемы (рис. 3). После проведения комплекса разведочных работ по оконтуриванию месторождения и отбора нескольких валовых проб вычерчиваем исходную кривую распределения среднего содержания и проводим анализ по изложенной методике. Если при этом выявляется необходимость продолжения опробования, то определяем дополнительное число подлежащих отбору проб (точка 1 на рис. 3).

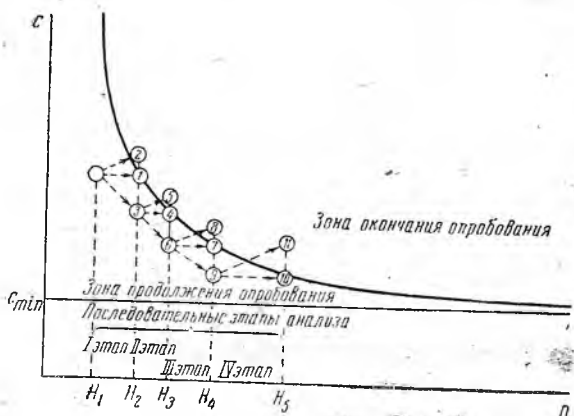


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая последовательный ход анализа опробования. n_1 , n_2 и т. д. — число проб на различных этапах анализа

При продолжении опробования до расчетного объема в зависимости от полученных дополнительных данных возникает несколько вариантов изменения оценки среднего содержания, которые можно объединить в две группы: благоприятные и неблагоприятные. К благоприятным относятся такие варианты, когда новая оценка содержания не отличается от предыдущей или превышает ее, но надежность этой оценки увеличивается. В этих случаях разведка заканчивается. Неблагоприятным вариантом является такой, когда новая оценка содержания становится меньше по сравнению с прежней или разброс содержания в новых пробах снижает надежность оценки среднего содержания, несмотря на увеличение числа проб, что не позволяет при расчетном числе проб войти в зону окончания опробования (рис. 3). В этом случае проводится новый анализ и расчет необходимого числа проб с учетом всех полученных данных. Анализ необходимо продолжать до достижения зоны окончания опробования. Теоретически возможны случаи, при которых мы никогда не достигнем этой зоны. Действительно, если выборочное среднее близко к минимально-промышленному содержанию и с увеличением числа проб все более и более приближается к нему, то руководствуясь предлагаемой методикой, нельзя установить момент окончания опробования. Однако этот случай является маловероятным.

Таким образом, предлагаемая методика позволяет однозначно определять оптимальную границу валового опробования месторождений горного хрусталя, что имеет большое экономическое значение. Эта методика может быть применена также на месторождениях золота, алмазов, исландского шпата и других полезных ископаемых, при разведке которых требуется проведение в больших объемах валового опробования.

Л и т е р а т у р а

1. Брезгунов Н. И., Брезгунова Г. Д. Характер распределения хрусталеносной минерализации и погрешности валового опробования на месторождениях пьезосырья Восточной Сибири. Тр. ВНИИСИМС, т. X, 1969.
2. Гудков А. С., Киевленко Е. Я., Кондрашев С. Н. Основы поисков и разведки месторождений пьезооптических минералов. Госгеолтехиздат, 1963.
3. Ткачев Ю. А. Об одном виде распределения полезного ископаемого в месторождениях пьезооптического сырья. Тр. ВНИИСИМС, т. XI, 1969.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

А. П. ГАВРИЛОВ, Э. М. ТАШКЕР

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ КАЗАХСТАНА

Среди терригенных пород девона (песчаники и конгломераты с подчиненными пластинами алевролитов) в Казахстане залегает большое количество кварцевых жил, группирующихся в жильные поля. Жильные поля приурочиваются обычно к антиклинальным складкам, осложненным различными разрывными нарушениями [2, 5]. Выделяются крутопадающие жилы, связанные с разломами или трещинами скола, содержащие небольшие сингенетические гнезда с мелкими кристаллами горного хрусталя, и жилы и жильные зоны, состоящие из крутопадающих ветвей (проводников растворов) и сопрягающихся с ними пологоспадающих апофиз, которые выполняют трещины отрыва и вмещают основную массу кварца и все крупные эпигенетические полости с горным хрусталем. Для жил этого типа характерна многоярусность пологих апофиз и связь с небольшими (десятками, сотни метров) антиклинальными складками [3].

Рассмотрим особенности формирования одной из хрусталеносных кварцевых жил, расположенной в замковой части антиклинальной складки, сложенной крупнозернистыми песчаниками и алевролитами.

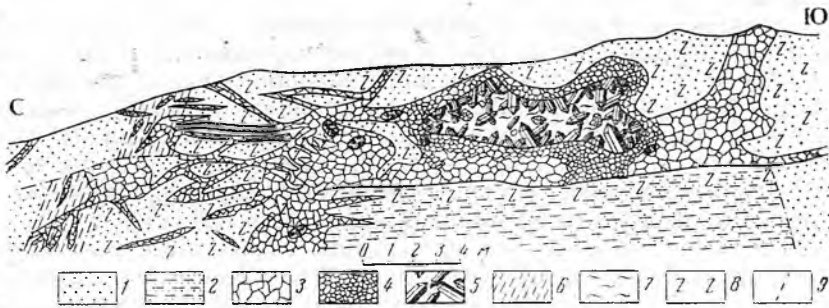


Рис. 1. Разрез жилы:

- 1 — песчаники; 2 — алевролиты; 3 — ранний жильный кварц; 4 — поздний кварц; 5 — кристаллы кварца; 6 — продукты дробления песчаников; 7 — гнездовая глина; 8 — каолинизация и десилицитизация; 9 — тектонические нарушения

В строении жилы четко выделяется крутопадающий подводящий канал, связанный с зоной дробления (разломом), и сопряженное с ним пологоспадающее кварцевое тело, протягивающееся на 100 м по простиранию и 45 м по падению (рис. 1); центральная часть его имеет линзообразную форму и мощность до 5 м. Здесь и расположена основная хрусталеносная полость. Вблизи полости зона дробления представлена брекчией жильного кварца, а далее по простиранию — обломками пес-

чаников. На обломках песчаников и стенках разлома фиксируются зеркала скольжения с вертикальной штриховкой. По положению, более молодому по сравнению с разломом, нарушению верхняя пачка пород смещена к югу на 2,5—3 м. С этим нарушением и связана пологая жила, расположенная между алевролитами в лежащем боку и песчаниками — в висячем.

Жила сложена разновозрастным кварцем. Ранний кварц — белый и молочно-белый с голубоватым оттенком, массивной текстурой, крупно- и гигантозернистый, развит преимущественно в центральной части кварцевого тела. Изредка в этом кварце отмечаются сингенетические пустоты изометричной формы (до 5 см в поперечнике), стенки которых покрыты прозрачными кристалликами горного хрусталя. По данным термозвукового анализа температура декрепитации раннего кварца колеблется от 300 до 410°C. В отдельных местах жилы, где сохранился ранний кварц, изменений на контакте с боковыми породами не наблюдается.

Поздний кварц стадии образования горного хрусталя развит главным образом в мелких прожилках и около основной хрусталеносной полости, где он образует сплошную оторочку мощностью до 0,5 м, сменяющуюся кристаллами горного хрусталя. Кроме того, поздний кварц «залечивает» в раннем кварце многочисленные трещины, развитые преимущественно в призальбандовых частях жилы и протягивающиеся к хрусталеносной полости. Жильный кварц, образовавшийся одновременно с горным хрусталем, — полупрозрачный, имеет светло-серую окраску, стекловидный облик и содержит большое количество пустоток выщелачивания. Температура гомогенизации включений в позднем кварце составляет 170—240°C.

Гидротермальные изменения вмещающих пород наиболее интенсивно проявлены около хрусталеносной полости: мощность измененных песчаников достигает 4,5 м. Визуально эти изменения выражаются в интенсивной каолинизации, раздробленности и пористости пород. Алевролиты на расстоянии до 1 м от полости каолинизированы и осветлены. Вблизи хрусталеносной полости количество кремнезема во вмещающих породах сокращается с 70—50 до 15—10%, зерна кварца уменьшаются в размерах, полевые шпаты почти нацело пелитизируются, слюды — гидротизируются.

Следовательно, в стадию, предшествовавшую отложению кварца, происходило образование крутопадающего нарушения, в дальнейшем явившегося подводным каналом для кварцобразующих растворов. В плоскости нарушения преобладали вертикальные подвижки, с которыми могло быть связано заложение в боковых породах оперяющих трещин отрыва. Первоначально они (в частности трещина, где размещается основная хрусталеносная полость), были, по-видимому, заложены как трещины отслаивания между песчаниками и алевролитами.

В минерализационный этап происходили главным образом горизонтальные боковые напряжения разного знака (сжатие — растяжение), в результате чего развивались преимущественно трещины отрыва. Так, в песчаниках вблизи северного фланга жилы, как в более крепких и хрупких породах, которые легче дробились, образовалась штокверкообразная сеть трещин. В более пластичных алевролитах, развитых в лежащем боку жилы, трещины отрыва не формировались. На контакте песчаников и алевролитов при боковых сжимающих усилиях возникла полость отслаивания с приуроченной к ней линзообразной частью жилы.

Параллельно с развитием трещин происходило формирование жил. При боковых растягивающих усилиях во вмещающих породах подновлялась старая сеть трещин и закладывались новые. И, наоборот, при деформациях бокового сжатия раскрывались преимущественно пологие трещины, куда поступали кварцобразующие растворы (рис. 2). В первый период сжатия-расширения среды в трещинах отрыва локализо-

вался ранний жильный кварц. Затем в пологую ветвь жилы поступали хрусталеобразующие растворы. Движению растворов из подводющего канала вверх дополнительно препятствовал смещенный к югу блок пород, игравший роль экрана. Успешному росту кристаллов горного хрусталя способствовало, по-видимому, то обстоятельство, что при движе-

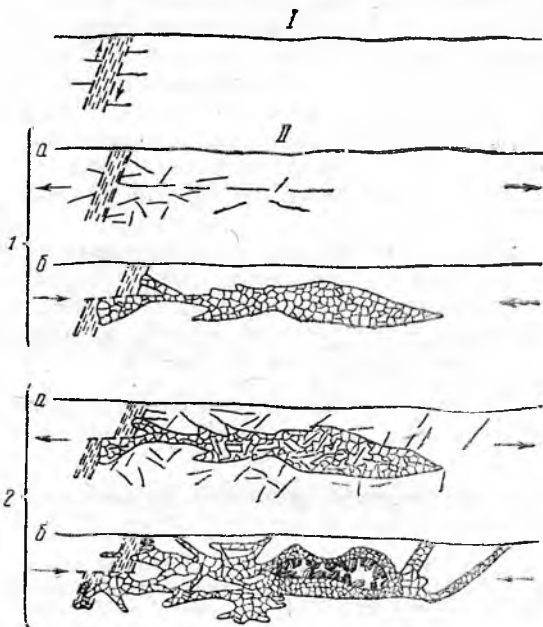


Рис. 2. Предполагаемая цикличность формирования жилы:

I — докварцевый этап — образование крутопадающего подводющего канала. II — минерализационный этап. 1 — образование жильного кварца: а — расширение среды и заложение сети трещин; б — сжатие среды и кристаллизация раннего жильного кварца в пологих трещинах; 2 — хрусталеобразование: а — расширение среды и подновление сети трещин; б — сжатие среды и кристаллизация в пологих трещинах позднего жильного кварца и горного хрусталя

нии растворов к полости они проходили через сильно трещиноватые песчаники, развитые в районе северной, штокверковой части жилы. Скорость движения растворов в этом случае значительно снижалась, так как они попадали из единого канала в сеть мелких трещин. В результате растворы к полости поступали медленно и равномерно, насыщаясь на своем пути кремнеземом из песчаников и раннего жильного кварца.

Изучение геолого-структурных особенностей жил Казахстана показало, что на локализацию кварца и пологих жил с хрусталеносными подостями большое влияние оказала литология пород. Так, кварцевые жилы, залегающие в алевролитах и сланцах, имеют слабо развитые пологопадающие апофизы и соответственно менее хрусталеносны по сравнению с аналогичными в структурном отношении жилами, залегающими в песчаниках, переслаивающихся с алевролитами. По-видимому, это объясняется различными механическими свойствами вмещающих пород. В алевролитах и сланцах, как более пластичных и вязких породах, при интенсивных боковых напряжениях происходило образование сколовых трещин и рассланцевание при слабом развитии трещин отрыва. В песчаниках, относительно более крепких и хрупких породах, развивались преимущественно трещины отрыва. Поэтому хрусталеносные кварцевые жилы локализуются обычно в благоприятных в структурно-литологиче-

ском отношении пластах песчаников, находящихся среди пластичных алевролитов. В данном случае вязкие алевролиты в период деформации играли роль пластичных прокладок, в связи с чем в хрупких песчаниках интенсивно развивались трещины отрыва [1, 4].

Проведенные исследования позволяют судить о цикличности в формировании кварцевых жил и роли вмещающих пород в хрусталеобразовании. В первые циклы расширения-сжатия среды из крутопадающих каналов в связанные с ними пологие трещины отрыва поступали растворы, отложившие ранний жильный кварц, содержащий мелкие сингенетические гнезда со щетками горного хрусталя. В последующие циклы в пологие ветви жил поступали растворы, которые заимствовали кремнезем из вмещающих пород и перекристаллизовывали ранний кварц. Эти растворы явились источниками кристаллов кварца в эпигенетических полостях.

Песчаники и алевролиты играли в образовании полостей двоякую роль. Песчаники, разбитые густой сетью трещин, являлись путями проникновения хрусталеобразующих растворов и насыщали их кремнеземом. Алевролиты способствовали образованию на контакте с песчаниками полостей отслаивания и в значительной степени экранировали растворы.

Л и т е р а т у р а

1. Вольфсон Ф. И. Структуры эндогенных месторождений. В сб.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
2. Дмитриев С. Д., Воронцов Н. М. Хрусталеносные кварцевые жилы Центрального Казахстана. Материалы по геологии месторождений неметаллических полезных ископаемых. Сб. статей ВСЕГЕИ, нов. серия, т. 57, 1961.
3. Каценбоген Я. Я., Каценбоген О. М. Геологический контроль хрусталеносности в одном из районов Казахстана, Тр. ВНИИСИМС, т. XIII, 1970.
4. Карякин А. Е., Смирнова В. А. Структуры хрусталеносных полей. Изд-во «Недра», 1967.
5. Соколов Я. Н., Венедиктов С. Н. Закономерности размещения хрусталеносных жил в Джекказган-Улутавском районе Казахской ССР. Тр. ВНИИП, т. II, вып. 1, 1958.

Всесоюзный трест «Цветные камни»

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

А. И. БОЧКАРЕВ, И. И. МИРОЧНИКОВ

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД ОКОЛО ХРУСТАЛЕНОСНЫХ ГНЕЗД (НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА)

В регионе выделено два основных типа хрусталеносных гнезд, пространственно связанных («наложенные» гнезда) и не связанных (минерализованные трещины) с ранее образованными кварцевыми телами.

Одним из основных критериев для разделения хрусталеносных гнезд на типы является степень интенсивности гидротермальных изменений вмещающих пород. Ниже приводятся некоторые сведения о гидротермальном метаморфизме, проявившемся на хрусталеносных объектах Урала, приуроченных к мраморам и кварц-хлорит-альбитовым сланцам.

Макроскопически изменение подстилающих мраморов по мере приближения к хрусталеносному наложенному гнезду выражено в смене окраски от кремовой до темно-коричневой и увеличении пористости [6]. При микроскопическом изучении этих пород заметно увеличение числа зерен кварца и серицита; меняется и структура породы — от мелкозернистой до крупнозернистой. Мраморы висячего зальбанда гнезда почти не изменены, за исключением слабого окварцевания.

Согласно результатам химических анализов (табл. 1) содержание кремнезема во вмещающих доломитах по мере приближения к лежащему зальбанду наложенного гнезда увеличивается и достигает максимума в 0,5 м от контакта с ним (проба 3), а в непосредственной близости от гнезда резко падает (проба 4). Менее отчетливо это явление наблюдается со стороны висячего зальбанда гнезда. Вынос SiO_2 составляет 30% от его первоначального количества в лежащем боку гнезда и 8% — в висячем (пробы 4,5 и 6).

В пределах описываемого месторождения на контакте доломитовых мраморов и кварцсодержащих пород (кварц-слюдистых сланцев, грано-

Таблица 1

Содержание SiO в измененных доломитовых мраморах и метасоматических кварцитах*

№ пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Содержание, %	7,65	28,50	35,50	12,00	11,45	11,43	1,04	62,55	33,65	3,85	3,69
Объемный вес	2,69	2,68	2,54	2,60	2,47	2,67	2,75	2,64	2,06	2,57	2,71
Содержание, кг/м ³	206,0	763,0	902,0	312,0	282,0	306,0	28,6	1651,2	693,2	98,5	100,0

* Анализы выполнены в химической лаборатории Ленинградского горного института, аналитик В. Н. Кардаш

Содержание SiO_2 в измененных кварц-хлорит-альбитовых сланцах*

№ пробы	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Содержание, %	45,22	55,96	53,62	47,14	55,96	60,2	60,92	48,68	34,27	48,92	63,42

* Анализы выполнены во ВНИИСИМСе

диоритов, метасоматических кварцитов) обнаружено несколько гнезд в минерализованных трещинах. Изменение пород со стороны лежащего бока гнезд выражается в увеличении их пористости и приобретений темно-коричневой окраски. Под микроскопом наблюдается уменьшение содержания кварца и увеличение карбонатов.

Со стороны всячего бока по мере приближения к хрусталеносной полости отмечается перекристаллизация доломитовых мраморов с увеличением размеров зерен карбонатов. На основании данных химических анализов установлено, что предварительного окварцевания вмещающих пород не было. Количество кремнезема по мере приближения к трещине со стороны подстилающих и перекрывающих пород непрерывно падает. Вынос SiO_2 из метасоматических кварцитов составляет 60% от его первоначального количества (пробы 8 и 9). Выносом SiO_2 из мраморов всячего зальбанда трещины практически можно пренебречь (2,5%, пробы 10 и 11).

Приводимые выше данные свидетельствуют о том, что изменения вмещающих пород интенсивнее проявлены около минерализованных трещин (по сравнению с наложенными гнездами) и в породах лежащего бока.

Гидротермальные изменения околоснездовых пород, залегающих в кварц-хлорит-альбитовых сланцах, выражаются в их осветлении, приобретении массивной текстуры и увеличении зернистости. Под микроскопом видно, что осветление пород происходит за счет разложения хлорита; мелкие зерна кварца и альбита в процессе собирательной перекристаллизации укрупняются, порода приобретает лепидогранобластовую структуру.

Данные химических анализов (табл. 2*) показали, что и в этом случае во время образования наложенного гнезда происходил вынос SiO_2 из кварцевой жилы и вмещающих пород, составляющий 16% от его первоначального количества в лежащем боку (пробы 14 и 15) и 8% — в всячем (пробы 16 и 17). Более высокое содержание кремнезема в пробе 14 по сравнению с пробой 13 свидетельствует, по-видимому, о более раннем окварцевании вмещающих пород.

Результаты химических анализов показали, что породы, вмещающие минерализованные трещины (табл. 2) и в данном случае не подвергались предварительному окварцеванию. Вынос SiO_2 в процессе формирования хрусталеносного гнезда составляет 36% от его первоначального количества для подстилающих пород (пробы 19 и 20) и 22% — для перекрывающих (пробы 21 и 22).

Это свидетельствует о наибольшем изменении вмещающих пород лежащего бока хрусталеносных гнезд и около минерализованных трещин и общности состава гидротерм, образующих хрусталеносные гнезда обоих типов [7].

* В табл. 2 отсутствуют определения объемного веса проб, тем не менее общая направленность процесса околоснездового, изменения выражена достаточно отчетливо.

Интенсивность проявления гидротермальных изменений вмещающих пород около наложенных гнезд и минерализованных трещин зависит от того, являлись ли источником кремнезема для кристаллов гнезд ранее образовавшиеся кварцевые тела или вмещающие кварцсодержащие породы.

На стадии формирования хрусталеносных гнезд бедные кремнеземом растворы растворяли в первую очередь кремнезем из мономинеральных кварцевых тел [2]. Этим и объясняется сравнительно слабая десиликация вмещающих пород около наложенных гнезд по сравнению с таковой около минерализованных трещин.

Большую роль в образовании наложенных гнезд играет тектоника. В результате тектонических подвижек, возникавших после формирования кварцевых тел и создававших пути движения для растворов, кварцевые тела (как более жесткие блоки по сравнению с вмещающими породами) подвергались интенсивному дроблению. Это приводило к более быстрому растворению жильной массы кварцевых тел и снижало активность растворов по отношению к вмещающим породам.

Для хрусталеносных гнезд, образовавшихся в мономинеральных кварцсодержащих породах типа кварцитов, большой разницы в интенсивности десиликации вмещающих пород и минерализованных трещин не наблюдается.

Разная степень интенсивности окологнездовых изменений в лежащих и висячих зальбандах хрусталеносных полостей зависит от направления движения растворов и частично фиксирует эти направления.

Известно, что зоны гидротермально измененных пород являются важнейшим поисковым признаком для обнаружения слепых хрусталеносных гнезд [5], поскольку растворение и переотложение компонентов в подобных образованиях происходит *in situ* [1, 2, 3, 4]. Однако до последнего времени основное внимание уделялось только крупным и хорошо выраженным зонам изменения.

Из изложенного выше следует, что вмещающие породы в висячем зальбанде и по восстанию даже очень крупных хрусталеносных гнезд могут быть изменены незначительно. Поэтому при поисковых работах необходимо обращать внимание на самые мелкие участки гидротермально измененных пород, в первую очередь на явления десиликации. Тщательное изучение таких зон может способствовать повышению эффективности геологоразведочных работ на месторождениях горного хрусталя аналогичного генезиса.

Литература

1. Ануфриев Ю. Н. О влиянии подстилающих пород на образование хрусталеносных кварцевых жил. Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 92, вып. 2, 1962.
2. Бочкарев А. И. Об образовании кварцевых тел и хрустальных гнезд в карбонатных породах. Зап. ЛГИ, т. 49, вып. 2, 1965.
3. Григорьев Д. П. Генезис кварца в жилах альпийского типа на территории СССР. Тр. ВНИИП, т. IV, вып. 1, 1960.
4. Захарченко А. И. Основные генетические особенности промышленных месторождений пьезооптических минералов и связанные с ними поисковые признаки. Тр. ВСЕГЕИ, т. 83, нов. серия, 1962.
5. Карякин А. Е. Зависимость минеральных ассоциаций хрустальных гнезд Приполярного Урала от химического состава боковых пород. Зап. ЛГИ, т. 33, вып. 2, 1958.
6. Мирочников И. И. К вопросу о плотности (пористости) пород около хрусталеносных кварцевых жил и минерализованных трещин. Тр. ВНИИСИМС, т. X, 1966.
7. Мирочников И. И. Основные параметры физико-химических условий образования месторождений горного хрусталя для плавки. Тр. II Всесоюз. совещ. по геотермобарометрии, СО АН СССР, 1966.

Ленинградский горный институт
Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

МИНЕРАЛЫ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ СХЕМ ЭЛЕКТРОНИКИ

Развитие автоматки, вычислительной техники, кибернетики, бионики требует уменьшения габаритов и веса аппаратуры, а в более сложных электронных схемах уже в настоящее время обычный монтаж оказывается не рентабельным.

Хороший результат для увеличения плотности размещения деталей можно получить путем введения примесей в кристаллы-диэлектрики. Известно, что примеси способны приобретать свойства пассивного или активного элемента, а поэтому при добавлении присадки и различных примесей можно вырастить готовый диод, триод, резистор и конденсатор. По-видимому, в будущем конструкторы электронных приборов избавятся от работы с отдельными деталями (сопротивлениями, индуктивностями и др.). Им нужно будет правильно учитывать в определенном кристалле электрические и магнитные поля, спины, величины напряженности поля и заряда внутри кристаллической решетки.

Использование кристаллов для создания новых миниатюрных блоков электрических схем и аппаратов относится к новой области электроники, которая называется молекулярной электроникой или молектроникой [18]. На основе молектроники формируют функциональные блоки, каждый из которых может выполнять комплекс определенных электронных функций.

В функциональных блоках внутренние соединения или детали отсутствуют, а для создания входа и выхода сигнала служит единственное внешнее соединение. Такие блоки называются твердыми схемами электроники.

Теоретически продукция твердых схем электроники, полученная молектронным способом, может быть настолько компактна, что тысячи элементов схемы займут объем примерно в один кубический сантиметр. С другой стороны, очень важно уменьшить число элементов схемы и соединений. На рис. 1 видно, что для построения блока с электронными лампами необходимо 16 деталей и 18 паяных соединений, для конструкции блока с транзисторами — 14 деталей и 15 соединений. В противоположность этому для молектронного блока требуется только одна деталь и два соединения. Для обеспечения работы расстояния между «детальями» должны быть порядка нескольких межатомных расстояний, т. е. эти функциональные блоки микроскопически малы и почти невесомы. Например, вес упомянутого телефотометра уменьшен приблизительно с 31 до 7,8 г, а вес монослитного элемента составляет всего 0,003 г.

Основой молекулярной электроники являются новейшие достижения физики твердого тела, электронной схемотехники и полупроводниковой технологии. Вопросы твердых схем посвящены многие работы советских и зарубежных ученых [3—48].

В качестве исходного материала в твердых схемах используются природные и искусственные минералы, характеризующиеся разнообразными физическими и химическими свойствами. Минералы могут иметь свойства как полупроводников, так и диэлектриков. Некоторые диэлектрики в сильных электрических полях обладают полупроводниковыми свойствами. Высокие градиенты поля создаются не только за счет высоких приложенных напряжений. В отдельных частях минерала при резко неоднородном внутреннем поле они возникают при очень низких значениях напряжения. Закономерности, определяющие температурный коэффициент сопротивления, для диэлектриков и полупроводников одинаковы. С другой стороны, электропроводность твердых тел зависит от их физико-химической природы [1, 38]: атомно-электронной

структуры и типа химической связи соединения. Поэтому при создании микроэлектронных устройств могут быть использованы диэлектрики и полупроводники.

Большое значение в молектронике имеют аналоги минералов с нелинейными сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами, а также минералы-диэлектрики с неоднородным внутренним полем, также обладающие нелинейностью. Используя их, можно конструировать

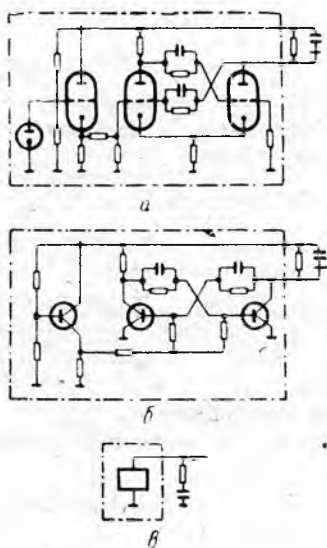


Рис. 1. Схематическое изображение блоков для телефотографии:

а — схема с электронными лампами; б — с транзисторами; в — с молекулярно-электронным элементом

различные приборы молектроники. Минералы-сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики обладают пьезоэффектом и некоторые из них — значительной электрострикцией. Используя эти свойства, можно создать самые разнообразные приборы: LC — элементы, электрострикционные трансформаторы, полосовые фильтры, датчики малых механических перемещений.

Кристаллические решетки одних материалов имеют на поверхности положительные заряды, а других — отрицательные. При условии правильного подбора материалов и обеспечения плотного (молекулярного) контакта между этими веществами возникает определенный физический процесс: выпрямление переменного тока в постоянный, усиление или преобразование частот и т. д.

Эффекты такого порядка применяются в монокристаллах для того, чтобы создать ряд разобщенных оперативных зон (поясов), которые рассматриваются как «молекулярные соединения». При этом в каждой зоне поддерживается желаемый физический процесс. Поверхности, на которых ограничены зоны, обозначаются как промежуточные.

В качестве примера можно сослаться на элемент, наглядно представленный на рис. 2. Этот элемент составлен из двух зон, имеющих молекулярный контакт по поверхности. Одна из этих зон будет оказывать прохождению тока сопротивление R_1 , другая в этих же условиях обладает омическим сопротивлением R_2 . Допустим, что взаимодействия между зонами на границе раздела вызывают емкостный эффект. Следовательно, в миниатюрном элементе возникает система электрических импульсов, эквивалентная линии задержки времени.

Для транзисторов используются свойства так называемых бикристаллов, главные оси которых расположены под углом друг к другу. Та-

кие кристаллы получают методом вытягивания с применением двух различно ориентированных затравок. Границу соприкосновения этих кристаллов можно характеризовать точно таким же эффектом, что и $p-n$ -переход в полупроводниках.

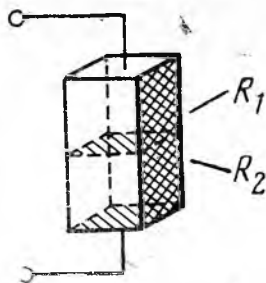


Рис. 2. Схематическое изображение функционального блока

Иногда для изготовления функциональных блоков учитываются особенности промежуточных поверхностей кристаллов. В частности, на этой основе изготавливаются блоки для питания транзисторных схем. Обычная транзисторная схема (рис. 3,а) состоит из пяти отдельных элементов: трансформатора, диода, а также индуктивных и емкостных элементов (LC — фильтра). Такую же схему можно получить, используя функциональный блок кристаллов, состоящий из трех разобщенных зон (рис. 3,б). Если к зоне сопротивления подвести переменный ток, то

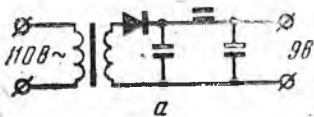
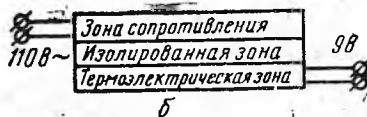


Рис. 3



а — схематическое изображение обычного выпрямителя; б — трансформатор постоянного тока, изготовленный на основе использования свойств промежуточных поверхностей кристаллов

выделившееся тепло будет проходить через среднюю зону, которая является электрическим, но не термическим изолятором. В этой зоне тепловая энергия благодаря эффекту Зеебека преобразуется в электрическую. Замечательное свойство этого источника питания заключается в том, что нежелательное изменение напряжения, характеризуемое (как правило) пульсацией, в данном случае не существует, так как тепловой поток из зоны сопротивления в термоэлектрическую зону остается практически постоянным.

Если в существующих твердых схемах применяются только высококачественные кристаллы без дислокаций, то в молектронике можно использовать кристаллы с различными дефектами.

В кристаллах имеются так называемые *краевые дислокации*, проходящие обычно через весь кристалл. В связи с этим электрофизические свойства в различных участках кристалла неодинаковы. Примеси в кристаллы можно вводить искусственным путем (например, диффузией) по линии дислокации атомов металлов. В результате на поверхность кристалла окажутся выведенными металлические проводники.

Линии дислокации не всегда прямолинейны, они могут изгибаться в продольном направлении. Следовательно, для соединения в кристалле точек А и Б (рис. 4) можно использовать проводники. Таким образом, внутри кристалла можно произвольно соединять различные точки.

Еще одним типом дислокации является *винтовая дислокация*. Ее структура имеет спиралевидную форму. Если на линию винтовой дислокации диффундировать металл, то ее можно рассматривать как индукционную катушку.

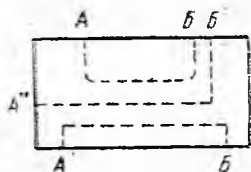


Рис. 4. Возможные варианты внутренних соединений (АВ, А'В', А''В'')

Дислокации используются не только в качестве проводников. Если «вводить» их в кристалл с различной плотностью и в разные его области, то, по-видимому, можно реализовать сопротивления, каждое из которых имело бы свой номинал.

Синтез кристаллов с дефектами решетки с любой заданной концентрацией, очевидно, в ближайшем будущем получит широкое развитие. В современной электронной промышленности различные минералы применяются для получения подложек, разнообразных пленок и полупроводников.

Материалы для подложек

Характеристики твердых схем, как тонкопленочных, так и диффузных, в значительной степени зависят от материала подложки. Однако в некоторых случаях требования к материалу подложки точно не определены. Поэтому приходится экспериментальным путем определять, какие свойства материала подложки являются критерием применимости, или же проверять эти материалы в крайних режимах, чтобы выяснить, насколько полно удовлетворяются предъявленные к материалу требования.

Материал подложки для тонкопленочных схем должен иметь низкую диэлектрическую постоянную. Слишком высокая проводимость может явиться причиной короткого замыкания и утечки, а высокая диэлектрическая постоянная — причиной возникновения дополнительной емкости и в результате оказать вредное влияние на работу схемы. Кроме того, материалы для схем с высокой удельной мощностью, в которых выделяется большое количество тепла, должны иметь высокий коэффициент теплопроводности, высокую излучающую способность и удельную теплоемкость.

В таблице для сравнения приведены данные свойств идеальных материалов подложки и свойств реальных материалов [22]. Следует иметь в виду, что технические требования к материалам подложки должны быть менее жесткими.

Шероховатость. Шероховатость поверхности оговаривается при выборе материала подложки и в зависимости от конструктивных соображений может иметь разброс 0,0025—0,127 мкм. Поверхность не должна иметь каких-либо дефектов: царапин, вмятин и др. Для изготовления твердых схем большое значение имеет соприкосновение атомов различных материалов, что обуславливается свойствами поверхности.

Механические свойства. Твердость материала должна быть такой, чтобы он легко поддавался механической обработке и в то же время был устойчив к царапинам и не разрушался. Этими свойствами обладают минералы с удельной плотностью около 1,143 кг/см³.

Свойства материалов подложек

Материал	Механические свойства		Тепловые свойства				Электрические свойства			Рекомендации по применению
	Гладкость	Твердость по МООСУ	Максимальная рабочая температура, °С	Коэффициент температурного расширения	Теплопроводность, кал/сек/град/см	Диэлектрическая постоянная при 1 мГц	Электрическая прочность, см	Удельное объемное сопротивление, ом/см		
Идеальный кристалл		$2,54 \cdot 10^{-5}$ см	4	754	0,9—1	1	1	1200000	10^{16}	
Плавленый кварц	Любая	6	949	0,83	—	0,07	3,7	—	10^{13}	Высокая частота Низкая мощность
Корунд	»	9	1549	—	—	0,09	9,3	920000	$2,10^{13}$	Высокая частота Высокая мощность
Бромеллит	»	9	1699	—	—	0,20	6	1000000	$7,10^9$	Очень высокая мощность
Слюда	»	3	399	—	—	—	7,1	1400000	10^{13}	Высокая частота Низкая мощность

Тепловые свойства. Теплопроводность материала для подложки должна выдерживать технологическую и эксплуатационную температуру. Любое несовпадение коэффициентов температурного расширения элементов схемы и подложки может быть причиной отделения пленки или ее разрыва, а значит и нарушения самой схемы.

К материалам для схем с высокой удельной мощностью, где выделяется большое количество тепла, предъявляются повышенные требования по теплопроводности и удельной теплоемкости. Для высокочастотных схем теплопроводность и удельная теплоемкость имеют второстепенное значение.

Электрические свойства. Материал подложки тонких пленок особенно в высококачественных схемах должен иметь низкую диэлектрическую постоянную и относительно высокое удельное объемное сопротивление. Диэлектрическая прочность материала во всех схемах должна быть достаточной, чтобы противостоять пробоем. Исходя из перечисленных выше требований можно сделать вывод, что наиболее подходящими материалами для подложек являются кварц, сапфир, бромеллит и слюда.

Кварц (SiO_2) имеет очень низкий коэффициент температурного расширения. Это хотя и препятствует образованию хорошей пары с металлической пленкой, но обеспечивает стойкость при резких колебаниях температуры. Кварц также имеет высокую устойчивость к влаге и другим атмосферным влияниям и более устойчив к ядерной радиации по сравнению с Са-На-стеклом. Диэлектрическая проницаемость его высокая и очень низкая теплопроводность.

Сапфир (Al_2O_3) имеет высокую теплопроводность, в несколько раз превышающую теплопроводность Са-На-стекла. Сапфир лучше использовать для схем с высокой удельной мощностью, в которых выделяется большое количество тепла. Он имеет хорошие электрические и механические свойства. Основной недостаток этого материала состоит в том, что вследствие особенностей кристаллической структуры невозможно получить необходимую чистоту поверхности. Высокая твердость усложняет проблему обработки материала, так как необходимы резцы с алмазными пластинками.

Бромеллит (BeO) имеет очень высокую теплопроводность, являющуюся единственным ценным свойством подложек. Вследствие высокой твердости бромеллита его трудно обрабатывать. Кроме того, пыль его ядовита. Чтобы достичь чистоты поверхности со средним квадратичным отклонением менее $0,127 \mu$, поверхность материала приходится глазировать. Этот материал очень дорог.

Слюда может быть использована в качестве материала подложки там, где требуются высокая чистота поверхности и высокая теплопроводность.

В качестве диэлектрика для микроминиатюрных конденсаторов в модулях используется искусственная слюда. Величина емкости конденсаторов этого типа при работе в диапазоне температур от 0 до 700°C изменяется менее чем на 5%. Большое значение имеют слюды-ферриты с повышенной магнитной и диэлектрической проницаемостью. На их основе могут быть созданы надежные элементы малых размеров, например, параметроны.

Минералы для тонкопленочных схем

Большое значение имеет проблема изыскания новых тонкопленочных изоляционных и полупроводниковых минеральных материалов [41, 5]. Тонкопленочные схемы состоят из пассивных и активных тонкопленочных слоев, осаждаемых на соответствующей подложке посредством напыления в вакууме [17, 30].

В настоящее время для тонкопленочного изоляционного материала используется кварц. Нестабильность электрических характеристик этого минерала ограничивает возможность его применения в качестве изоляционного материала в активных приборах. Кроме того, примеси, вводимые в кристалл при изготовлении элементов функциональных схем, влияют на характеристики кварца. Недостатком является также пористость этой пленки, влияющая на характеристики тонкопленочных транзисторов.

Большое значение тонкопленочные материалы имеют для создания активных схем. Для получения активных пленок, являющихся составными частями функциональных элементов, используется эпитаксиальное выращивание, фототравление и диффузия. Для приготовления пассивных и активных пленок используются следующие минеральные материалы: окись кремния, кварц, сапфир, бромеллит, окись циркона (изоляционные) и окись тантала, рутил, гринокит, кадмоселит, галенит, сфалерит (полупроводниковые).

Минералы — полупроводники для молекулярных схем

Большой интерес представляют минералы-полупроводники. Они могут обладать как электронной проводимостью, так и ионной. Полупроводники делятся на электронные, дырочные и амфотерные [2, 13].

Электронными полупроводниками являются: корунд (Al_2O_3), рутил (TiO_2), искусственный V_2O_5 , гематит (Fe_2O_3), тенорит (CuO), цинкит (ZnO), молибдит (MoO_3), монтепонит (CdO), холнит ($-\text{CdS}$), гринокит ($-\text{CdS}$), кадмоселит (CdSe), касситерит (SnO_2), перовскит (BaTiO_3), искусственный WO_3 , крокоит (PbCrO_4), селеновисмутит (Bi_2Se_3), селен (Se), киноварь (HgS).

К дырочным относятся: хромит (Cr_2O_3), манганозит (MnO), кальцооксид (CdO), бунзениит (NiO), маршиит (CuI), куприт (Cu_2O), берцеалианит (Cu_2Se), синтетический Cu_2Te , пиролюзит (Mn_2O), герценбергит (SnS), антимонит (Sb_2S_3), висмит (Bi_2O_3), силленит ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$), теллуровисмутит (Bi_2Te_3), ковеллин (CuS).

Амфотерные полупроводники характеризуются тем, что при избытке металла обладают электронной проводимостью, а при избытке металлоида — дырочной. Амфотерные полупроводники это: муассанит (α -SiC), β — карборунд (β -SiC), партриджит (Mn_2O_3), гаусманит (Mn_3O_4), глет (α -PbO), массикот (β -PbO), галенит (PbS), клаусталит (PbSe), искусственный UO_2 , алмаз (C), сера (S), селен (Se).

Известно несколько методов изменения свойств диэлектриков и полупроводников: 1) изменение стехиометрических соотношений элементов в минерале; 2) введение посторонних ионов в кристаллическую решетку: а) не взаимодействующих с ионами основного вещества, повышающих удельное сопротивление; б) способствующих частичному восстановлению или окислению основных катионов вещества; 3) приготовление твердых растворов двух или более веществ, отличающихся друг от друга удельным сопротивлением. С увеличением удельного сопротивления непрерывно возрастает температурный коэффициент, т. е. повышается процесс энергии активации. Это явление используется при изготовлении полупроводниковых термисторов; 4) введение ионов примесей в решетку минерала с переменной валентностью элементов. Этим методом можно получить полупроводники, в которых некоторые металлические ионы переведены в высшее валентное состояние (дырочная проводимость) и полупроводники с меньшей валентностью (электронная проводимость). Введение примесей ионов металлов с более высокой валентностью у дырочных полупроводников уменьшает проводимость, а у электронных — увеличивает ее [10].

Основное вещество	Добавленное вещество	Изменение валентности	Тип решетки
NiO	Li ₂ O	Ni ⁺² → Ni ⁺³	—
CoO	Li ₂ O	Co ⁺² → Co ⁺³	—
MnS	Li ₂ S	Mn ⁺² → Mn ⁺³	—
MgFe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ⁺³ → Fe ⁺²	Шпинель
NiFe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ⁺³ → Fe ⁺²	Шпинель
Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ⁺³ → Fe ⁺²	Гематит
Fe ₂ O ₃	SnO ₂	Fe ⁺³ → Fe ⁺²	Гематит
Fe ₂ O ₃	WO ₂	Fe ⁺³ → Fe ⁺²	Гематит
SnO ₂	Sb ₂ O ₅	Sn ⁺⁴ → Sn ⁺³	Рутил
TiO ₂	Ta ₂ O ₅	Ti ⁺⁴ → Ti ⁺⁵	Рутил
MgWO ₄	Cr ₂ O ₃	W ⁺⁶ → W ⁺⁵	Вольфрамит

Таким образом, в статье показано применение и перспективы использования кристаллов для создания различных функциональных блоков, полностью замещающих электронные устройства больших габаритов, что очень важно для развития электронной техники. Однако изучению физических свойств кристаллов и выявлению новых материалов для использования в электронной промышленности до настоящего времени не уделялось должного внимания. Большие перспективы открываются перед синтетиками, имеющими возможность выращивать минералы, не встречающиеся в природе, и изменять свойства кристаллов в нужном направлении путем введения в них различных примесей.

Л и т е р а т у р а

1. Богородицкий Н. П., Фридберг И. Д. Активные элементы в электронике и диэлектронике. Л., 1963.
2. Буш Г. Электронная проводимость неметаллов. «Успехи физических наук», 1952, т. 17, № 2.
3. Даммер Г. В., Гренвилл Дж. Миниатюризация и микроминиатюризация радиоэлектронной аппаратуры. М., 1965.
4. Кондо Кейкити, Эномото Такия. Микроэлектроника и ее применение. «Кикай-но кэнкю», 1965, т. 17, № 7.
5. Мацунага Кейти. Микроминиатюризация и пленки. «Дэнки дзайре», 1963, т. 2, № 1.
6. Накамура Юко, Икэда Хироаки. Состояние микроэлектроники. «Журнал института телевизионной техники Японии», 1965, т. 19, № 7.
7. Некрасов М. М. Миниатюризация и микроэлектроника на нелинейных сопротивлениях. Киев, 1965.
8. Поллок Г. Новейшие методы конструирования в области линейной микроэлектроники. «Электроника», 1962, т. 35, № 41.
9. Прайгшвили И. В. Микроэлектронные схемы и некоторые вопросы их применения. М., 1965.
10. Сандулова А. В., Андриевский А. И. Основы теории полупроводников и полупроводников приборы. Изд-во Львовск. политехн. ин-та, ч. 1.
11. Сьюрен Я. Я. Успехи и проблемы микроэлектроники. «Электроника», 1962, т. 35, № 42.
12. Тихенко Э. Микроэлектроника за рубежом. М., 1966.
13. Фервей Е. Окисные полупроводники. В сб.: «Полупроводниковые минералы», ИЛ, 1954.
14. Фридлин Г. Г. Миниатюризация и микроминиатюризация радиотехнической аппаратуры. М., 1965.
15. Янаи Хисаеси. Современное состояние и будущее микроэлектроники. «Журнал института электронной техники Японии», 1965, 85, № 6.
16. Adcock W. A. A survey of the future of microcircuitry. «Proceedings of the National Electronics Conference», vol. 15, Chicago, 1960, 624—629.
17. Allegretti J. E., Shombert O. J. Laminar junction layers—new concept in microcircuits. «Electronics», 33, № 49, 1960.
18. Aviation week. News of electronics, 27, April, 1959.
19. Beam W. R. Electronics of solids, Mc Graw — Hill, New York, 1965.
20. Bendtsson J. Microelektronics Elektrik, 5, № 4, 1962.
21. Blanluet J. E. Microelectronique. Mem. Soc. ingr. civils France, 118, № 7—8, 1965.
22. Chadderon G. D. Substrate materials for thin film circuit. Materials in Design Engin., 58, № 2, 1963.
23. Dummer G. W. A. Robertson J. M. Microelectronics fabrication equipment, 1966—1967, London, 1966.
24. Dummer G. W. A. Proceedings of the first microelectronics lecture course. Pergamon Press, Oxford, 1966.
25. Findlay D. Microelectronics 65, Electronic Design, 13, 1, № 1, 1965.
26. Forte S. An introduction to microelectronics. Point to Point Commun, vol. 9, X, № 1, 1964.
27. Forte S. An introduction to microelectronics. «J. Soc. Licensed Aircraft Engrs and Technol.», 3, № 9, 1965.
28. Forte S. Modern trends in microelectronics «Industrial Electronics», 3, 111, № 3, 1965.
29. Gribble M. W. Solid—state circuits. «Radio and Electronic Components», 3, № 3, 1962.
30. Halaby S. A. Materials of thin film devices. «Electrotechnology», 72, № 3, 1963.
31. Herwald S. W. The concepts and capabilities of molecular electronics. «Yale Scientific Magazine», 35, № 1, 1960.
32. Herwald S. W. The capabilities of molecular electronics. «Automatic Control», 12, № 3, 1960.
33. Herwald S. W., Angello S. J. Molecular electronics. Electronic structures instead of circuits. Westinghouse Engineer, 21, № 2, 1961.
34. Holland L. Thin film microelectronics. Chapman and Hall, London, 1965.
35. Javitz A. E. Introduction to molecular engineering, 1960.
36. Keonjian E. Microelectronics, McGraw—Hill, New York, 1963.
37. Keonjian E. Micropower electronics. Pergamon Press, Oxford, 1964.
38. Ketelaar J. A. Chemical constitution. Elsevier Publ. Amst, 1958.
39. Levian S. Principles of solid—state microelectronics. Collier—Macmillan, New York, 1963.
40. Molecular Electronics. South Engng, 82, № 2, 1964.
41. Pitt K. E. G. The problems of thin film electronics. «Discovery», 26, № 7, 1965.

42. Sack E. A. Molecular electronics and the circuit engineer. Westinghouse Engr., 24, № 1, 1964.
43. Stelmak J., Strull G., Lin H. Molecular electronics and microsystems. «Electrical Engr», 80, № 7, 1961.
44. Technik und Möglichkeiten der molekularen Elektronik. «Radio und Fernsehen», № 10, 1960.
45. Van der Ziel. Solid state physical Electronics. Englewood Cliffs. New York, 1957.
46. Wallmark T. Mikroelektronik. Teknisk Tidskrift, 93, № 3, 1963.
47. Wand Shyh. Solid state electronics, McGraw-Hill, New York, 1966.
48. Warner R. M. Intergrated circuits, McGraw-Hill, New York, 1965.
49. Wolff M. Advances in microminiaturization. «Electronics», 36, № 7, 1963.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

Е. П. СТУПАКОВ

АВТОМАТИЧЕСКИЙ РЕГУЛЯТОР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Важнейшими факторами в промышленной технологии сверхтвердых материалов являются скорость нагрузки камеры и длительная стабилизация высокого давления на заданном уровне. Случайное нарушение этого режима в аппарате при падении давления масла в гидросистеме пресса существенно влияет на качество технологического процесса. Наилучший результат можно получить, используя автоматическую систему с переменной производительностью регулирующего органа. Поэтому для обеспечения непрерывной подачи масла в гидросистему был применен регулятор давления, собранный на основе манометра МЭД в комплекте с вторичным самопишущим прибором ДСП-04. Наличие двух уставок и двух исполнительных релейных систем позволяет осуществлять управление ступенчатым электроприводом низкого и высокого давления.

Принцип работы автоматической системы сводится к следующему. Двигатель А051-6 приводит в действие шестеренный насос низкого давления, который при достижении заданного уровня (V_1) выключается через реле. Давление масла в гидросистеме измеряется манометром МЭД со встроенным индуктивным датчиком дистанционной передачи показаний. Последний входит в дифференциально-трансформаторную схему вторичного прибора. Показания манометра автоматически записываются на диаграммной ленте.

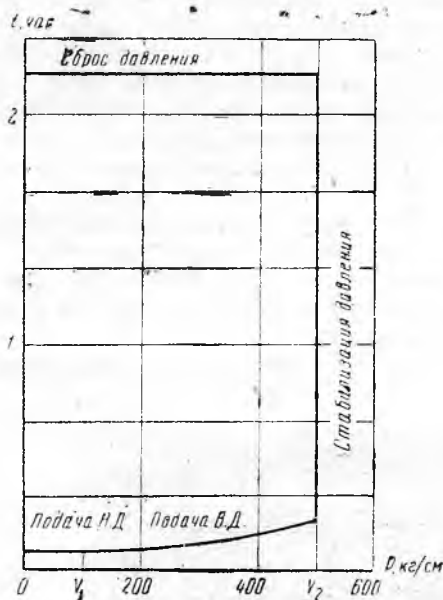
В момент срабатывания реле на уставке V_1 система автоматически переключается на второй канал управления. Подобным образом второе приборное реле включает двигатель АОЛ 31-4 и приводит в действие насос высокого давления (типа НЖР). Рабочий режим задается уставкой V_2 и автоматически поддерживается в течение всего рабочего цикла. По окончании процесса реле времени производит сброс нагрузки и посредством насоса низкого давления переводит поршень пресса в исходное положение.

На рисунке приведена непрерывная запись показаний манометра в моменты подъема, стабилизации и сброса давления в течение установленного времени. Нелинейность характеристики на участке V_1 — V_2 объясняется тем, что по мере возрастания нагрузки скорость утечки масла в гидросистеме увеличивается.

Как видно из графика, точность регулирования практически находится в пределах погрешности записи прибора. Такой качественный переходный процесс в режиме стабилизации удалось получить благодаря правильному выбору производительности насоса высокого давления. При данном быстродействии системы регулирования наиболее удобно осуществить управляемый ввод кристаллизационной камеры в рабочий

режим. В результате уменьшения производительности насоса практически полностью было устранено влияние запаздывания сигнала датчика в длинном маслопроводе на качество процесса регулирования.

Особенностью получения высокого давления в твердофазных установках является возникновение скоростной ошибки при калибровке камеры по реперным точкам. В связи с инерцией материала, передающе-



Автоматическая запись показаний манометра в рабочем режиме

го давление в твердой фазе, форма полиморфного перехода в металлах (например, висмуте, таллии и др.) в значительной мере зависит от скорости подачи нагрузки.

В связи с этим область неопределенности реперного значения полиморфного скачка увеличивается с возрастанием скорости подъема давления. Отсюда следует, что для правильной оценки реперных усилий и построения градуировочных кривых скорость нагрузки должна быть достаточно медленной. С другой стороны, в технологическом процессе длительная нагрузка аппарата нежелательна, так как она увеличивает время рабочего цикла.

Сопоставляя эти два противоречивых условия, можно найти такое решение, при котором достоверность измерений при калибровке давления не выходит из заданных пределов, а быстродействие системы регулирования будет удовлетворять условиям технической эксплуатации установки.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья.*

И. Н. АНИКИН, Р. А. ИШБУЛАТОВ

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МИКРОСКОПА ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ ВЫСОКТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Использование микроскопа для наблюдения высокотемпературных процессов имеет преимущество перед различными косвенными методами. Установки, основанные на применении серийных микроскопов МП-2, МИН-2, МИН-4, МБС-1, МБС-2, были описаны ранее [1, 2].

В качестве средств защиты оптики микроскопа от тепловых воздействий применялось толстое стекло, надетое на объектив, при одновременном увеличении предметного расстояния за счет использования переходного длиннофокусного объектива [2] и стеклянный вращающийся диск, установленный между высокотемпературной печью и объективом микроскопа [1]. При использовании бинокулярного микроскопа МБС-2 одним из недостатков установки было небольшое предметное расстояние (до 70 мм), что не позволяло расположить объект изучения (например, тигель с расплавом) в печи в зоне максимальных и равных температур, особенно при работе с температурами выше 1000°.

В описанную ранее установку [1] нами внесены существенные усовершенствования, которые позволили расширить область ее применения и упростить проведение визуально-политермических исследований при высоких температурах.

В предлагаемой установке используется бинокулярный микроскоп МБС-1 или МБС-2, в котором можно быстро менять увеличение от 3 до 120*. Освещение наблюдаемого объекта осуществляется через один из тубусов, наблюдение — через второй тубус, на который в случае необходимости надевается фотонасадка МФН-1.

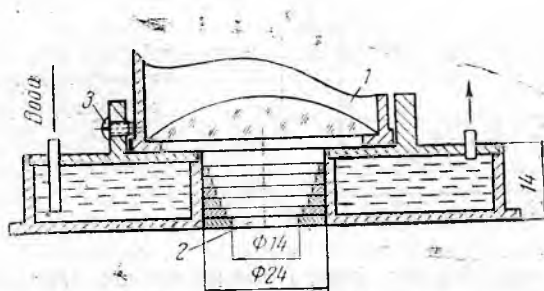


Рис. 1. Водяной холодильник:

1 — объектив микроскопа МБС-2; 2 — пластины искусственной слюды ИС-1; 3 — прижимной болт

Для защиты оптики от теплового воздействия применен водяной холодильник (рис. 1), прикрепленный с помощью прижимного болта непосредственно к объективу микроскопа. От прямого излучения и воздействия вредных паров линза объектива предохранена обоймой с набором пластин искусственной слюды ИС-1 [3,4], вставляемой в отверстие холодильника.

Высокая термостойкость искусственной слюды и устойчивость к воздействию паров агрессивных веществ (фториды, хлориды, сульфаты и др.) позволяют многократно использовать одни и те же пластины, так как конденсат легко удаляется ватным тампоном.

Удлинение предметного расстояния (до 125 мм) можно достичь путем применения набора более коротких окулярных тубусов взамен заводского. При этом несколько уменьшается максимальная кратность увеличения.

В таблице приведены наиболее удобные для работы характеристики переделанного микроскопа в сравнении с обычным.

Описанная установка позволила изучать процессы кристаллизации фторфлогопита из раствора-расплава, наблюдать явления ликвации, определять температуру кристаллизации и на основании этих данных строить диаграммы плавкости и выращивать монокристаллы искусственной слюды (рис. 2). Рабочая температура при проведении опытов находилась в пределах 1000—1400°С.

Предметные расстояния и увеличения усовершенствованного микроскопа в сравнении с обычным

Окуляр	Длина тубуса, мм					
	90		60		30	
	Увели- чение	Предмет- ное рас- стояние, мм	Увели- чение	Предмет- ное рас- стояние, мм	Увели- чение	Предмет- ное рас- стояние, мм
8 ×	4,8	70	4,8	125		
	8		13	80		
	16					
	32					
	56					
12,5*	12,5	62—64	10	110	16	85
	25		21	75	35	72
	50		45	70	73	66
	87,5		65	68		

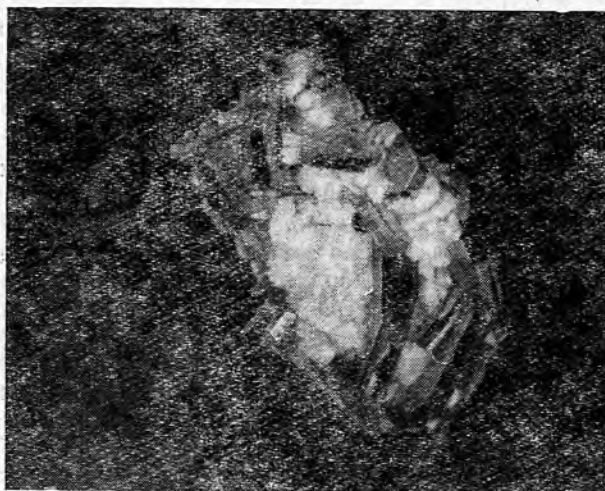


Рис. 2. Монокристаллы фторфлогопита в закристаллизовавшейся массе растворителя (нат. вел.)

Л и т е р а т у р а

1. Аникин И. Н. Применение микроскопа для изучения высокотемпературных процессов. «Зав. лабор.», 1956, № 7.
2. Аникин И. Н. Микроскоп для визуально-политермических исследований и для макрофотографирования. Тр. ВНИИП, т. 3, № 2, 1960.
3. Аникин И. Н., Рудич К. Н. Условия кристаллизации и некоторые свойства искусственного фторфлогопита и других продуктов синтеза. Тр. ВНИИП, т. 4, № 2, 1960.
4. Аникин И. Н., Кольрин Ю. В., Кочеткова Е. Е. Получение синтетической слюды и ее свойства. В сб.: «Силикаты и окислы в химии высоких температур». М., 1963.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРФОКАРТ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

В статье рассмотрена возможность применения перфокарт с внешней перфорацией для обработки и хранения информации, полученной при синтезе монокристаллов гидротермальным методом.

Синтез монокристаллов в промышленных масштабах сопровождается обычно накоплением большого количества разнообразной технологической информации. Правильное решение многих конкретных задач (условия постановки опыта, качество продукции) зависит от изучения экспериментальных данных и установления закономерностей между параметрами роста кристаллов. Поэтому статистическая обработка опытных данных требует не только механической регистрации, но и группировки, обобщения и систематизации. Только после этого их можно использовать в качестве критериев для обоснованных выводов.

Кроме того, при анализе накопленного материала для решения задач по технологии выращивания некоторых кристаллов гидротермальным методом (кварц, кальцит) возникают определенные трудности, такие как широкий диапазон параметров синтеза и неудобство оперирования большим количеством данных.

Для преодоления этих трудностей были составлены карты, в которые заносились основные параметры проводимых опытов. При этом отпадала необходимость искать нужные параметры по разным источникам, но работа с большим объемом информации по-прежнему требовала значительной затраты времени. Например, для постановки очередного опыта и решения какой-либо технологической задачи необходимы карты, характеризующие циклы выращивания кристаллов в сосудах одинаковой емкости, при одинаковой скорости и температуре кристаллизации. Найти ответ с помощью этих карт — трудоемкая задача. Для ее решения следует сначала выбрать карты с номерами циклов, относящихся к сосудам одинаковой емкости, а из них лишь те циклы, которые имеют равную температуру кристаллизации и скорость роста. Чтобы провести такой отбор в одну стадию, нужна карта с тремя входами, т. е. необходимо найти величину, заданную тремя параметрами (иначе говоря, найти точку, заданную тремя, а в общем случае n — координатами).

Задачу такого рода можно решить с помощью перфокарт [3]. Совокупность пробивок (прорезей) на перфокарте дает представление о множестве признаков объекта (или об одном признаке многих объектов). В этом смысле перфокарту сравнивают с точкой n — мерного пространства, а каждую пробивку — с координатой этой точки [1]. Используя опыт применения перфокарт по отрасли «геология» [2], нами разработана перфокартная система для кодирования различной информации по синтезу кристаллов (см. рисунок).

Для этой системы принята стандартная перфокарта типа К—5 размером 207×147 мм с двойным рядом отверстий (215 пар) по краям. Кодирование информации осуществляется тремя типами вырезов: а) мелкий делается из отверстия внешнего ряда перфорации до края карточки; б) глубокий делается из отверстия внутреннего ряда перфорации до края карточки; в) соединительный («щелевой») соединяет пару отверстий внешнего и внутреннего ряда.

В разработанной системе «щелевой» вырез используется только для кодирования цифры «9» в комбинационном коде «троичный» ключ». Все три типа вырезов различаются при сортировке. В общем случае на одной перфокарте могут быть закодированы $\frac{3N}{2}$ понятия (N — число

ных, например «номер опыта»), применяются комбинированные коды: числовой код «7—4—2—1» [1,4] и код с использованием степени числа 3, так называемый «трюичный ключ» [2]. «Трюичный ключ» используется в тех случаях, когда информация более насыщенная. Применяя этот код, набором вырезов в зоне из восьми отверстий можно зафиксировать числа от 00 до 80. Только в четвертой группе значения показателя «включения вертикальные» кодируются глубокими вырезами, соответственно числам 1, 2, 3.

В рассматриваемой перфокарте предусмотрен резерв дополнительной информации, которая не учтена данной системой. При наличии такой информации глубокий вырез делается на перфокарте в восьмой группе в признаке «особые примечания». Эта информация наносится на обратную сторону перфокарты.

По разработанной системе (только в более конкретизированном виде) составлена перфокарта по обобщению статистических величин по выращиванию пьезокварца, которая позволит более эффективно обрабатывать накопленный материал и выявлять ряд зависимостей между технологическими параметрами роста.

Л и т е р а т у р а

1. Воробьев Г. Г. Применение перфокарт при расшифровке эмиссионных спектров. «Зав. лабор.», 1961. вып. XXVII, № 10.
2. Левит М. Е. Карты с краевой перфорацией в статистике. М., Изд-во «Статистика», 1967.
3. Роометс С. Перфокарты и их применение. Таллин, 1963.
4. Химический состав горных пород и руд. Руководство по ведению перфокартотехн. М., 1965

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

В. А. ВИШНЕВСКИЙ, М. М. ДОРЕНСКИЙ,
Е. Я. КИЕВЛЕНКО

К ВОПРОСУ О СТРАТИФИКАЦИИ ВУЛКАНОГЕННО- ОБЛОМОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НИЖНЕГО ТРИАСА ТУНГУССКОЙ СИНЕКЛИЗЫ

На обширной территории Тунгусской синеклизы выходит на дневную поверхность нижнемезозойская туфогенная толща трапповой формации — продукт грандиозного эксплозивного этапа основного вулканизма. Эта толща, выделенная впервые С. В. Обручевым [3], изучалась многими геологами на протяжении почти четырех десятков лет. В составе толщи выделялись различные стратиграфические подразделения. Наименования некоторых из них постепенно выходили из употребления, например южночуньский и чичиканский горизонты Г. Х. Файнштейна [4], другие же укоренились в геологической литературе. В настоящее время общепринятым является деление туфогенной толщи на тутончанскую и корвунчанскую свиты нижнего триаса. Последняя расчленяется на две подсвиты — нижнюю и верхнюю.

Наиболее крупным подразделением туфогенной толщи является нижнекорвунчанская подсвита, именуемая некоторыми геологами свитой [1], с чем полностью согласны авторы, основываясь на ее широком развитии, специфике условий образования и на ее продуктивности на оптический кальцит.

Нижнекорвунчанская свита сложена разнообломочными, массивными и слоистыми туфами. Наличие фациальных переходов, отсутствие четких маркирующих горизонтов, весьма слабая обнаженность — все это при относительно мелком масштабе геологических работ, проводящихся на площадях развития свиты, привело большинство исследова-

телей к убеждению о невозможности стратификации нижнекорвунчанских отложений.

Авторы в течение ряда лет принимали непосредственное участие в средне-и крупномасштабных геолого-съемочных работах в связи с поисками месторождений исландского шпата, сопровождавшихся большим объемом горных выработок. При этом был собран материал, достаточный для расчленения нижнекорвунчанской свиты на пачки или подсвиты.

Стратификация нижнекорвунчанской свиты применительно к территории юго-восточного крыла Тунгусской синеклизы имеет большое практическое значение для поисков месторождений полезных ископаемых, связанных с траппами, и в первую очередь исландского шпата. Наиболее важными поисковыми критериями месторождений исландского шпата являются структурно-тектонический и литолого-стратиграфический. В связи со вторым необходимо возможно более дробного расчленения продуктивных нижнекорвунчанских туфов не вызывает сомнений. Что же касается первого критерия, то в условиях полной залесенности, слабой обнаженности и плохой дешифрируемости выявление перспективных платформенных структур, особенно таких, амплитуда которых не превышает мощности нижнекорвунчанской свиты, очень сложно или вообще невыполнимо. Очевидно, что многие структуры смогут быть выделены при расчленении нижнекорвунчанской свиты на подсвиты (пачки).

Ниже приводится сводный схематический разрез нижнекорвунчанской свиты, составленный по материалам В. А. Вишневого, Ю. С. Язвовой и М. М. Доренского для районов бассейна среднего течения Нижней Тунгуски (рр. Ядули, Илимпя и др.).

Нижняя пачка (подсвита). В основании ее залегают преимущественно крупно-среднеобломочные массивные темно-серые, зеленовато-и буровато-серые туфы*. Обломочные включения представлены базальтами и долеритами, различными туфами, песчаниками и алевролитами, углем, карбонатными породами, а иногда галькой экзотических пород (кислых эффузивов). Встречаются вулканические бомбы и лапилли. Мощность пачки 80—100 м.

На отдельных участках размер обломочных включений увеличивается, и туфы переходят по простираннию в вулканические эруптивные брекчии, тяготеющие, по-видимому, к каналам извержения. В брекчиях присутствуют обломки и глыбы, достигающие десятков сантиметров и даже нескольких метров в поперечнике. Для крупнообломочных туфов и вулканических брекчий цементирующей массой служат средне-и мелкообломочные гетерокластические разности.

Для туфов нижней пачки характерны глыбовая и концентрически скорлуповатая формы отдельности. Преобладающими структурами туфогенных пород являются литовитрокластическая и кристаллолитокластическая. Вверх по разрезу постепенно уменьшается размер обломочных включений (преобладают среднеобломочные разности) и песчистота их состава. Окраска туфов становится более желтой. В составе пачки присутствуют весьма редкие и маломощные прослои туффитов и пепловых туфов.

Верхняя пачка (подсвита) залегает на нижней согласно, без перерыва. Переход между ними постепенный, но сравнительно быстрый. Туфы верхней пачки, в отличие от нижележащих, равномерно мелко-и среднеобломочные, цвет их желтовато-серый, желтый, кремове-серый и светло-серый. Они довольно однообразны по составу обломоч-

* Здесь и далее авторы пользуются классификацией туфогенных пород по размеру обломков, предложенной В. С. Коптевым-Дворниковым и др. [2].

ных включений, среди которых преобладают витробазальты и различные туфы.

Для туфов верхней пачки характерна плитчатая отдельность и грубая слоистость. Они более прочны на излом. Структура туфогенных пород, как правило, кристалло-лито-и витрокластическая. Важной отличительной чертой верхней пачки является наличие в ней в большом количестве «голубоглазых» туфов. Это обычно мелко-среднеобломочные желтые, чуть сероватые породы с монотонным составом обломочных включений, представленных витробазальтом серо-голубого цвета. Похожие на них туфы изредка встречаются и в верхах нижней пачки. Указанное обстоятельство не позволяет безоговорочно использовать «голубоглазые» туфы в качестве маркирующего горизонта. В верхах пачки встречаются маломощные прослои туффитов и лепловых туфов.

Характерным свойством нижнекорвунчанских туфов является фациальная изменчивость, которая нередко затрудняет стратификацию отложений. В нижней пачке крупнообломочные туфы иногда переходят по простиранию в средне-и даже мелкообломочные. Во избежание ошибок необходимо пользоваться следующим комплексом определяющих признаков:

Отличительные признаки туфов	Нижняя пачка	Верхняя пачка
Состав обломочных включений	Обломочные включения самого разнообразного состава	Относительная монотонность состава обломочных включений
Основная масса и размер обломочных включений	Преобладают крупно-среднеобломочные туфы, преимущественно гетерокластические	Преобладают средне- и мелкообломочные, в основном равномернообломочные туфы
Цвет	В основном серый и бурый различных оттенков, иногда пестрый, преимущественно темных тонов	Более светлый, преимущественно желтый, различных оттенков
Преобладающий тип текстуры	Массивная	Грубослоистая
Форма отдельности	Глыбовая, концентрически-скорлуповатая	Грубоплитчатая
Относительная прочность пород	Более рыхлые туфы	Более прочные туфы
Преобладающий тип структуры	Литокластическая	Витрокластическая
Прочие признаки	Развитие вулканических брекчий	Развитие «голубоглазых» туфов

На основе изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Нижнекорвунчанская подсвита нижнего триаса Тунгусской синеклизы должна именоваться свитой, так как а) ее площадное развитие и мощность больше, чем у любого стратиграфического подразделения туфогенной толщи; б) условия ее образования и литологический состав резко отличны от подстилающих и перекрывающих пород; в) она является основным продуктивным на исландский шпат стратиграфическим подразделением туфогенной толщи.

2. Стратификация нижнекорвунчанских туфов возможна, несмотря на их фациальную изменчивость. Не исключено, что разрезы свиги в отдельных районах будут сильно отличаться друг от друга.

3. Предлагаемая схема стратификации нижнекорвунчанской свиты предоставляет возможность выделения платформенных палеовулканических структур высоких порядков, в том числе перспективных для выявления месторождений исландского шпата.

Л и т е р а т у р а

1. Белозеров В. П., Садовников Г. Н. Стратиграфия корвунчанской серии в бассейне нижнего течения р. Нижней Тунгуски. Тр. ВАГТа, вып. 8, 1962.
2. Коптев-Дворников В. С., Яковлева Е. Б., Петрова М. А. Вулканогенные породы и методы их изучения (на примере краснокаменно измененных вулканогенных пород Казахстана). М., Изд-во «Недра», 1967.
3. Обручев С. В. Тунгусский бассейн (южная и западная части). Тр. Всес. геологоразведочного объединения, т. I, вып. 164., 1932.
4. Файнштейн Г. Х. Основные черты геологического строения восточной части Тунгусского бассейна. В сб.: «Материалы оп. геол. и пол. ископ. Вост. Сиб.», вып. 22, 1948.

*Экспедиция Всесоюзного шестого производственного
объединения Министерства геологии СССР*

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья.*

23 и 24 марта 1970 года во ВНИИСИМСе состоялась юбилейная конференция молодых специалистов, посвященная 100-летию со дня рождения В. И. Ленина.

На конференции было заслушано 18 докладов по результатам выполненных работ, посвященных изучению процессов природного и искусственного минералообразования, теории роста кристаллов, методам поиска хрусталоносных кварцевых жил; методам, аппаратуре и результатам исследования дефектного строения кристаллов и их физических свойств, физико-химических свойств минералообразующих расплавов (расплавов), кристаллогенезису и другим вопросам.

Тезисы докладов

Р. П. Морихова

О влиянии примесей на рост и свойства кристаллов алмаза

1. Примеси различных веществ оказывают существенное влияние на рост и качество кристаллов алмаза.

2. Найдены кислородные соединения, примесь которых к основному катализатору $Mn+Ni$ заметно улучшает качество кристаллов. Увеличивается их прозрачность, уменьшается количество видимых включений:

а) синтезированы прозрачные кубы и кубооктаэдры, вытянутые кубы почти призматической формы. Цвет кристаллов коричневато-зеленый, нитевидные включения ориентированы по направлению максимальной скорости роста; размер кристаллов 0,5—1 мм;

б) при более высокой температуре с этой же примесью получены кристаллы алмаза размером 0,8—1 мм бледно-желтого цвета, прозрачные, без включений или с минимальным их количеством. Габитус этих кристаллов преимущественно октаэдрический.

3. Исследование термической устойчивости кристаллов, полученных с различными примесями, показало, что чем кристалл чище и более изометричнее, тем он и более термически устойчив. Черные кристаллы сгорают на воздухе при температуре 880—900°C, а светлые — при 980—1050°C.

4. Изучение полученных кристаллов методом ЭПР показало, что количество примесей N и Ni в темных и светлых кристаллах различно.

Г. В. Хателишвили

Характер распределения включений в кристаллах алмаза, синтезированных в различных условиях

1. Установлено, что облик кристаллов изменяется под влиянием некоторых примесей (Ge, Si, Ti, B), а характер распределения включений не зависит от параметров синтеза.

2. Одним из основных методов определения оптимальных условий образования кристаллов является метод изучения деталей внутреннего строения, поскольку именно они отражают особенности роста кристаллов.

3. Точка начала роста расположена на границе раздела графит-металл. Нитевидные включения развиваются в сторону графита, хлопьевидные образуются в зоне металла.

4. В кристаллах октаэдрического габитуса нитевидные включения приурочены к направлениям $\perp [100]$, кубического — $\perp [110]$. Нитевидные включения представляют собой скопления кристаллов с гранцентрированной кубической решеткой ($a_0 = 3,65\text{—}3,68\text{Å}$). Тот факт, что нити включений всегда достигают вершины октаэдра, если последние не притуплены гранями куба, позволяет трактовать эти нити как следы роста граней куба. В кубических кристаллах отчетливо проявлены реберные формы роста.

5. Форма кристаллов и характер включений свидетельствуют о фивико-динамических условиях их роста. В центре реакционной камеры образуются изометричные кристаллы с симметрией среды — шар, в которых нитевидные включения простираются до всех вершин и ребрам кристалла. Удлиненные и уплощенные кристаллы образуются вдоль реакционного объема и связаны с симметрией цилиндра. Нитевидные включения связаны с направлением удлинения или уплощения кристалла, на форму которых существенное влияние оказывает градиент температуры.

Э. М. Никифорова

Рост алмаза в виде игл и пластин

1. При высоких P и T (в условиях термодинамической устойчивости алмаза) получены нитевидные кристаллы искусственного алмаза в виде игл и пластин.
2. Проведены морфологические и рентгенографические исследования нитевидных кристаллов и обсужден возможный механизм их образования.

И. Б. Махина

Влияние некоторых элементов-примесей на растворимость кристаллов кварца

Методом закалки изучали растворимость кварца в водных растворах карбоната натрия и фторида аммония при температурах $T=280^\circ$ и 300°C и коэффициенте заполнения $K=0,83$ с добавкой в системы окисей алюминия, галлия, железа, бора, цинка и вольфрама.

Установлено, что истинную растворимость кварца этим методом в карбонатных растворах при добавлении окисей алюминия, галлия, железа и цинка определить нельзя в связи с образованием силикатов соответствующих элементов.

То же относится и к фторидным растворам при добавлении в них окиси алюминия. Добавки других элементов на растворимость кварца в этих растворах практически не влияют.

И. С. Мелксетян

О кристаллизации окиси цинка из раствора в расплаве

1. Методом кристаллизации из раствора в расплаве выращены пластинчатые кристаллы окиси цинка площадью до $1,8 \text{ см}^2$. Найденны некоторые возможности устранения существующих затруднений при кристаллизации окиси цинка из расплава путем изменения методики постановки опыта, соотношений исходных материалов, выбора температурного режима и геометрии тигля.

Установлено, что использование открытой системы значительно расширяет температурный интервал кристаллизации, облегчает отделение выросших кристаллов от растворителя. Влияние потери растворителя на скорость изменения пересыщения исключается использованием тигля с небольшим отношением поверхности испарения расплава к объему тигля и избытком растворителя.

2. На основании диаграммы состояния фтористый свинец-окись цинка и кинетики испарения растворителя рассчитан температурный режим кристаллизации.

А. А. Пупин

К теории нестационарного роста кристаллов из расплава при постоянной скорости кристаллизации

1. Явления, происходящие при росте кристаллов, могут быть разделены на две основные группы: а) процессы, происходящие на границе между фазами, и б) процессы переноса теплоты и массы. При некоторых условиях ведущую роль играют процессы какого-либо одного типа. Так, на первом этапе роста главную роль играют поверхностные процессы. В результате естественного стремления системы к равновесию переохлаждение на границе раздела фаз уменьшается, пока не делается практически равным нулю или фиксированной величине. На втором этапе рост лимитируется процессом переноса тепла, при этом кинетические факторы отходят на второй план. Показано, что время первого этапа роста мало, кроме того, при наличии затравки кристаллизация идет только за счет переноса тепла и массы.

2. Рассматривается теория роста кристаллов при наличии затравки, постоянной скорости кристаллизации и различных теплофизических свойств кристалла и расплава: а) дано распределение температур в кристалле и расплаве в процессе кристаллизации; б) показано, что для того чтобы вести кристаллизацию с постоянной скоростью, необходимо снижать температуру охлаждаемой поверхности кристалла по экспоненциальному закону.

Г. Д. Ступакова

Моделирование тепловых полей в автоклавах

1. Промышленные установки (автоклавы, химические колонны и др.) являются объектами с распределенными параметрами. Повышение качества изделий, получаемых в ходе технологического процесса, тесно связано с необходимостью пространственного контроля распределенного поля температур с помощью датчиков.

Трудность установки термопар в автоклавах высокого давления и влияние агрессивной среды не позволяет вести многоточечный контроль температуры непосредственно в рабочем пространстве с целью поддержания необходимого технологического режима.

2. Показана возможность определения температурных полей в автоклавах посредством моделирования уравнений стационарной теплопроводности в частных производных на электропроводной бумаге.

Приводятся примеры моделирования уравнений Лапласа на электронинтеграторе ЭГДА-9/60 для автоклавов с различными краевыми условиями. Относительная точность решения 3%.

А. Н. Макаров

Исследование электрических свойств монокристаллов окиси цинка для применения их в ультразвуковых усилителях

Исследовано влияние примесей лития и отжига образцов на удельную объемную проводимость монокристаллов окиси цинка, выращенных во ВНИИСИМСе гидротермальным методом. Показано, что с увеличением примеси лития от $1,46 \cdot 10^{-3}$ до $4,15 \cdot 10^{-3} \%$ в кристаллах проводимость уменьшается с $5 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. В результате отжига образцов при температуре 800°C в течение 48 часов электропроводность уменьшается от значений $5 \cdot 10^{-1} \div 5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ до значений $8 \cdot 10^{-3} \div 6 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$.

Измерена также диэлектрическая проницаемость отожженных образцов на частоте 1 Гц. Величина диэлектрической проницаемости кристаллов находится в пределах $5 \div 11$.

Измеренные значения удельной объемной электропроводности и диэлектрической проницаемости использованы для ориентировочных расчетов ультразвуковых усилителей. Показаны преимущества электрических свойств кристаллов окиси цинка над ранее применявшимися в ультразвуковых усилителях кристаллами сульфида кадмия и селенида кадмия.

В. Ф. Иванов, А. В. Никитин

Фосфоресценция и электрические свойства искусственных алмазов, легированных акцептором

Проведены сравнительные исследования интегральных кривых фосфоресценции и ее спектрального состава для синтетического алмаза с примесью В, а также угла потерь, удельного объемного сопротивления и комплексной диэлектрической проницаемости в дециметровом диапазоне СВЧ с целью детализации зонных и модельных представлений о структуре примесных и тепловых эффектов. Из-за отсутствия корреляции затухания после свечения рентгенизированных образцов с изменением тангенса угла диэлектрических потерь сделан вывод, что релаксационные процессы не связаны с переходом электронов в зону проводимости. Наблюдаемые свечения связаны с экситонными процессами.

У сильно легированных образцов (концентрация порядка $10^{20} \text{ атм} \cdot \text{см}^{-3}$ -упфве) сировано необычайно большое значение диэлектрической проницаемости (~ 40), которое уменьшается примерно в 2 раза после рентгеновского облучения (экспозиция 1 час при напряжении 37 кВ).

Предлагаемое объяснение данного явления, очевидно, заключается в наличии обнаруженных ферромагнитных включений, иногда присутствующих в синтетическом алмазе (Mn, Fe и др.). Отсутствие корреляции фосфоресценции с временной зависимостью тангенса угла потерь и удельного объемного сопротивления после облучения алмазов рентгеновским облучением, а также большая величина стоковского сдвига (ультрафиолетовым излучением свечение не возбуждалось) свидетельствует о наличии экситонных процессов, которые могут обуславливаться присутствием N 9-центров.

В. Ф. Иванов, Е. И. Шумарина

Диэлектрические свойства синтетического фторфлогопита вдоль плоскости спайности на сверхвысоких частотах

Волноводным методом исследована комплексная диэлектрическая проницаемость монокристаллов синтетического фторфлогопита и природного мусковита вдоль плос-

кости спайности в направлении осей x и y в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн (от $9 \cdot 10^9$ гц до $4,7 \cdot 10^{10}$ гц). Исследуемый образец помещался вплотную к короткозамыкающей пластинке и стенкам волновода.

Результаты измерений показывают, что с увеличением частоты у изученных кристаллов наблюдается уменьшение как величины действительной части диэлектрической проницаемости, так и тангенса угла потерь.

Анизотропии диэлектрических свойств синтетической слюды в исследованных направлениях не обнаружено. На частоте 10^{10} гц значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь синтетической слюды остаются практически постоянными в интервале температур 20—500°C.

В. А. Лаптев

Исследование проводимости и полупроводимости кристаллов синтетического алмаза марки САМ

1. Удельное сопротивление синтетических алмазов колеблется в широких пределах (от 10 до 10^7 $\text{ом}\cdot\text{см}$ и выше) в зависимости от состава примеси и уровня легирования.

2. Зависимость электропроводности алмазов, содержащих бор, от температуры (в интервале от 20 до 90°C) выражена слабо и определяется также уровнем легирования кристаллов.

3. Кристаллы, легированные титаном, обладают проводимостью p -типа. Электропроводность их не зависит от температуры.

4. Контакты к кристаллам алмаза, легированных бором и фосфором, невыпрямляющие. Вольтамперные характеристики кристаллов с фосфором носят чисто омический характер, для кристаллов, легированных бором, — с небольшим изгибом. Вид вольтамперных характеристик не зависит от уровня легирования.

5. Кристаллы, легированные титаном, обнаруживают эффект выпрямления на контакте металл-алмаз, причем величина выпрямления зависит от положения зонда на грани кристалла, что объясняется различной плотностью поверхностных состояний в пределах одной грани алмаза.

6. Обнаружена светочувствительность точечных контактов к кристаллам, легированных титаном.

А. В. Никитин

Влияние β -излучения высокой энергии на люминесцентные свойства синтетических алмазов

1. С целью определения степени влияния тепловых дефектов на оптические свойства алмазов проведено изучение действия электронного облучения на фотолюминесценцию, фосфоресценцию и термолюминесценцию синтетических кристаллов.

2. Установлено наличие общей интенсификации спектров свечения систем 415, 513 и 620 нм-люминесценции, происходящей в результате бомбардировки алмазов электронами. Высказаны соображения в пользу того, что возбуждение люминесценции происходит путем электронных переходов на уровни возбужденных состояний дефектов теплового характера; более низкие из них являются ловушками электронов.

3. Показано, что интенсивность рентгенофосфоресценции кристаллов заметно уменьшается после обработки образцов β -облучением (доза — $\sim 3,2 \cdot 10^{15}$ э.с.м^{-2}). Точно так же ведет себя пик свечения ТЛ в районе 115°C при термовысвечивании. Полученный результат может быть объяснен разрушением N 9-центров или близко расположенных непримесных дефектов — ловушек.

4. На основании проведенных исследований делается вывод, что несмотря на активизирующую роль примесей бора и алюминия, истинная природа наблюдавшихся оптических явлений заключается в существовании комбинированных примесно-тепловых дефектов.

Л. Т. Литвин

Некоторые рентгено-топографические исследования дефектной структуры образцов природного и синтетического кварца

Методом рентгеновской дифракционной топографии с использованием $\text{MoK}\alpha$ излучения и камеры Ланга исследовались ориентированные срезы природного и синтетического кварца; изучалось распределение отдельных дислокаций и дислокационных скоплений в них. На столбчатом кристалле природного кварца было показано, что уже в начальном периоде его роста может происходить почти полное «выклинивание» дислокаций, унаследованных от корневой части кристалла. Среди дислокаций, имеющих в данном образце, значительная часть является криволинейными: геликоидальными или синусоидальными со сложным пространственным направлением вектора Бюргерса.

На кристаллах синтетического кварца с ярко выраженными аксессуарами роста на пинакондальной поверхности было продолжено изучение связи между активными центрами роста и обуславливающими их дислокациями. Показано, что существует соответствие между выходами некоторых дислокаций и аксессуарами роста.

В. Г. Балакирев

Некоторые результаты электронномикроскопического изучения кристаллов NaCl и KCl с применением метода декорирования

При отработке методики декорирования золотом кристаллов NaCl и KCl помимо воспроизведения известных результатов (Бассет, Бетге, Самотин и др.) был сделан ряд новых наблюдений:

1. Установлено существенное влияние величины вакуума при повышенной температуре на скорость и характер сублимации кристаллов KCl и NaCl.

2. Скопление характерных групп декорирующих частиц золота, отмеченное ранее Бетге и др. исследователями, наблюдалось лишь для кристаллов NaCl и не наблюдалось для кристаллов KCl.

3. Характер взаимодействия агрегированных частиц примеси (Ag?) в кристаллах NaCl (Ag) и KCl (Ag) со ступенями растворения указывает на слоистое, $11(100)$, распределение этих примесей в исходном кристалле.

Дано объяснение причины обязательного скопления крупных частиц примеси на дне ямок сублимации.

4. Наглядное представление о рельефе декорированной поверхности дают снимки, выполненные с применением комбинированной техники: декорирования золотом и методом оттенения.

Л. В. Оганесян, Р. В. Вязовова, А. С. Бунин

О возможности применения литохимических методов при поисках хрусталеносных кварцевых жил (на примере хрусталеносных жил Восточной Сибири)

Проведенное изучение вторичных декрептофонических ореолов рассеяния жильной зоны позволяет установить, что распределение взрываемости в мелкой фракции делювия подчиняется логарифмически нормальному закону с параметрами распределения $\bar{C}=41$, $E=1.5$. Путем сравнения со значениями регионального фона ($\bar{C}=15$, $E\pm 1.4$) подсчитываются минимальные аномальные значения взрываемости ($C_A \geq \bar{C} \times E^{\pm 3/\sqrt{m}}$).

На уровне общего регионального фона участок жильной зоны выделяется как широкая аномальная область. На уровне местного фона взрываемости пород аномалии, связанные с наличием конкретных жильных тел, не выделяются.

Путем изучения вторичных декрептофонических ореолов рассеяния можно выделить, по-видимому, только хрусталеносные массивы кварцитов на уровне общего регионального фона. Выделение аномалий на уровне местного геохимического фона, связанных с отдельными хрусталеносными телами, этим методом навряд ли будет возможно.

Для изучения вторичных ореолов рассеяния калия и натрия жильной зоны методом фотометрии пламени определялось содержание щелочных элементов.

Фоновые значения калия и натрия в рыхлых новообразованиях жильной зоны близки по значению. На их уровне выделяются две четко выраженные аномалии калия и натрия, расположенные в непосредственной близости от жильной зоны.

Предварительные результаты по изучению вторичных ореолов рассеяния позволяют заключить, что этот метод может оказать существенную помощь при оценке тех или иных кварцитовых массивов и отдельных жил на хрусталеносность.

А. А. Смирнов, Р. В. Вязовова

Литогеологические факторы формирования кварцево-хрусталеносных жил В. Сибири

Кварцево-хрусталеносные жилы В. Сибири расположены исключительно в кварцитах верхне-алданской свиты архея и генетически связаны с докембрийскими аляскинтовыми гранитами.

Приуроченность кварцево-жильных образований только к кварцитам объясняется, прежде всего, высокотемпературным характером хрусталеобразующих флюидов (до 450°) при общей их первичной стерильности. При прохождении высокотемпературных растворов через кварциты они обогащались лишь кремнеземом и в итоге формировались кварцево-хрусталеносные жилы. При наличии сланцев, амфиболитов, гранито-гнейсов и др. пород растворы выщелачивали из них Ca, Mg, Fe и происходило образование других типов минерализации, в частности месторождений флогопита и проявлений магнетита.

Особая роль кварцитов выясняется также при анализе их некоторых теплофизических характеристик (теплопроводность, β - α переход кварца, термомеханические свойства). Прогрев кварцитов при внедрении интрузий аляскитов создавал в них наиболее благоприятные условия для образования жильовмещающих разрывных структур.

Е. М. Мельникова

О ксеногенных и сингенетичных акцессорных минералах в хрусталеносных кварцевых жилах

1. Изучались акцессорные минералы в гидротермальных кварцевых жилах различных провинций Казахстана и Урала.

2. Акцессорные минералы в кварцевых жилах по генезису можно подразделить на две группы. Первую группу составляют минералы, являющиеся механической примесью, привнесенной из вмещающих пород. Вторая группа — минералы сингенетичные кварцевым жилам, образовавшиеся в процессе кристаллизации жильного кварца и позднее.

3. Для определения генезиса акцессорных минералов в кварцевых жилах необходимо для сравнения исследовать порообразующие и акцессорные минералы вмещающих пород. Ксеногенные минералы, сохраняя типоморфные признаки, свойственные одноименным минералам вмещающих пород, одновременно несут следы растворения — сглаженность огранки, корродированную поверхность граней.

4. Минералы, сингенетичные кварцевым жилам, имеют очень хорошую огранку, часто с развитием иных габитусных форм, чем у минералов вмещающих пород, гладкую блестящую поверхность граней и ряд других признаков.

5. В казахстанских кварцевых жилах ксеногенными можно считать циркон, амфибол и частично апатит. В кварцевых жилах Урала ксеногенными являются циркон, амфибол, ставролит, биотит, частично ильменит, гранат и апатит.

6. Для некоторых минералов вопрос об их генезисе может быть решен только путем более тонких исследований с привлечением экспериментальных данных.

Г. И. Крылова

Метаморфизм и некоторые вопросы генезиса углистых и графитосодержащих пород из южноуральских месторождений горного хрусталя

1. В пределах трех изученных месторождений горного хрусталя южноуральской хрусталеносной провинции углисто-графитистые породы занимают значительные площади. Диапазон их возрастов — от нижнего ордовика до среднего карбона, соответственно и степень их метаморфизма различна. Учитывая необратимость реакций перехода органических компонентов в углистое вещество и графит, возможно сравнение степеней метаморфизма толщ пород, их содержащих.

2. Переход от аморфного углистого вещества ко все более раскристаллизованному и, наконец, к графиту строго соответствует степени регионального метаморфизма окружающих пород. На примере одного из месторождений с помощью химических анализов углисто-графитистого вещества установлено, что в более метаморфизованных породах нижнего ордовика первично органическое вещество значительно «ографичнено». Отношения элементарного углерода к нерастворимому углероду или условному графиту колеблются в пределах 1,4—4,4, тогда как для менее метаморфизованных нижнекарбонных пород — от 4,5 до 8,5.

3. На основе термических анализов сланцев установлено, что экзотермические эффекты с возрастанием степени метаморфизма смещаются в сторону более высоких температур, а для графитистых разностей пород термограммы характеризуются многовершинными максимумами.

В породах нижнего ордовика углистое вещество еще неполностью перешло в графит, хотя этот переход уже вполне четко заметен (обычны многовершинные экзотермические эффекты при 680—900°C).

Термическими анализами фиксируется максимальная степень метаморфизма, в которой пребывала толща пород, локальное «ографичивание» углистого вещества в связи с проявлениями динасметаморфизма, а также разложение его в зоне гипергенеза.

4. С помощью методов стабильных изотопов различие в степенях метаморфизма углисто-графитистых пород практически не улавливается. Но по значениям δ для углерода из рассматриваемых сланцев достаточно точно определяются условия их образования. Например, образование нижнекарбонных углистых сланцев происходило в условиях нормально соленого открытого моря, а в ордовике породы сходного состава образовались в условиях, близких к лагунным.

УДК 549.07 + 549.514.5

Опыты по кристаллизации кварца в чистой воде. Бутузов В. П., Козырин Н. А., Сорокин В. И. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII 1970, стр. 3—8.

Установлена принципиальная возможность перекристаллизации кварца на затравку в воде при температурах 480 — 560°C и давлениях до 4200 кг/см² и охарактеризованы образующиеся при этом минеральные разновидности SiO₂.

Табл. — 2, илл. — 2, библи. — 11.

УДК 548.5

О влиянии формы, размеров и количества пинакоидальных затравочных пластин на скорость роста кристаллов кварца. Голиков М. И. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 9—14.

В статье рассматривается вопрос о влиянии формы и размеров затравочных пластин на суммарную растущую поверхность кристаллов в процессе их выращивания. На основании уравнения баланса растворяющейся шихты и растущих кристаллов доказывается, что кроме соотношения их поверхностей, на скорость роста кристаллов влияет скорость растворения шихты. Показаны причины постоянной и неравномерной скоростей роста кристаллов.

Табл. — 1, илл. — 4, библи. — 4.

УДК 548.57 548.572.

Классификация и оценка затравочного материала при выращивании искусственных кристаллов кварца. Голиков М. И., Шапошников А. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 14—18.

Предлагается классификация и критерии оценки затравочного материала.

Илл. — 6.

УДК 519.241.1 : 548.4

Опыт количественной оценки макроскопических дефектов искусственного фторфлогопита. Аникин И. Н., Батищева Т. П., Петров Т. Г., Трейвус Е. Б. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 18—24.

Оценка дефектности производится с помощью коэффициента полезной площади (К), представляющего собой отношение площади, свободной от данного дефекта, ко всей площади пластины слюды. К по трещинам приблизительно в два раза меньше К по скелетным образованиям. Графики зависимости К от площади пластины обнаруживают слабый максимум при размерах пластин 15—25 см². Коэффициент корреляции между К по обоим указанным дефектам незначительный или слабо значительный. Никакой коэффициент корреляции не наблюдается между К по трещинам и плотностью ямок травления. Вариации К связаны с условиями роста кристаллов и с механизмом разделки поликристаллического слитка.

Табл. — 1, илл. — 5, библи. — 5.

УДК 550.4 + 533.614 + 001.5

Экспериментальное изучение одновременных процессов окологлобального метасоматоза и роста кристаллов кварца. Балицкий В. С. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 24—32.

Экспериментально при высоких (350—400°) температурах и давлениях (500—700 атм) изучены процессы изменения гранитов и пегматитов под воздействием воды и карбонатно-натриевых и фтористо-калиевых растворов и роста кристаллов кварца. При взаимодействии гранитов и пегматитов со щелочными растворами одновременно протекают процессы выщелачивания, альбитизации и кристаллизации кварца. Тип изменений пород определяется степенью насыщенности раствора кремнеземом. Во фторидно-калиевых растворах выщелачивание гранитов и пегматитов и рост кристаллов кварца сопровождается серицитизацией альбита. При взаимодействии чистой воды с такими же породами последние выщелачиваются и изменяются несравненно слабее, чем во фторидно-калиевых растворах. Вынос кварца из гранита в более нагретой зоне автоклава сопровождается также серицитизацией калиевого полевого шпата. Несмотря на разницу указанных процессов, все они способствуют, с одной стороны, выщелачиванию гранитов и пегматитов и образованию в них полостей растворения, и, с другой стороны, росту кристаллов кварца. Сопоставление результатов экспериментов с природными процессами выявляет между ними много общих черт.

Табл. — 4, илл. — 4, библи. — 10.

УДК 553.85; 542.91

Плавление и кристаллизация альмазидов южно-уральских эклогитов при давлении 10—25 кб и температуре до 1500°C. Горохов С. С., Давыденко А. Г., Лисицына Е. Е. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 32—36.

Обсуждаются экспериментальные данные по плавлению и кристаллизации граната существенно алмазидового состава при давлении до 25 кб; установлена область устойчивости перекристаллизованного граната в зоне субсолюдуса. Исследованы параметры кристаллизации новообразованных минералов: титан-авгита, анортита, магнетита шпинели. Высказывается предположение о возможности образования граната эклогитов в результате высокотемпературного метаморфизма при общем давлении 15 кб и выше и некотором парциальном давлении воды.

Илл. — 1, библи. — 6.

УДК. 552.1 : 539.373.

Остаточные деформации и изменения некоторых физико-механических свойств горных пород в результате действия высоких давлений и температур. Давыдченко А. Г., Звягинцев Л. И., Санина Е. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 36—44.

На установках высокого давления одноосного сжатия проведено изучение характера напряжений в рабочей камере. Исследованы деформации обсидианов известняков и кварцевых порфиров. Получены данные по изменению плотности, эффективной и дифференцированной пористости образцов горных пород в результате действия давления (до 40 кб) и температуры (до 700°C).

Установлено существование значительных градиентов давления в рабочей камере на первых этапах сжатия с последующим выравниванием напряжений. Описаны явления перекристаллизации пород в экспериментальных условиях.

Табл. — 1, илл. — 6, библ. — 9.

УДК 548.4.

О влиянии примеси азота на некоторые физические свойства искусственных алмазов. Никитин А. В., Литвин Л. Т. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 44—47.

Кратко изложены результаты изучения влияния примесей азота в алмазах на некоторые их физические свойства. Исследования проводились методами термовысвечивания, рентгеноструктурного анализа, электропроводности и оптической спектрометрии. Обсуждается происхождение аномальных экстратражений в виде дополнительных рефлексов на лауэграммах, снятых вдоль направления III.

Илл. — 3, библ. — 13.

УДК. 548.55.

О двойниках роста кубического нитрида бора. Филоненко Н. Е., Никитина Т. П., Камеенцева Н. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 47—50.

Исследованы двойники роста кристаллов кубического нитрида бора, синтезированного в условиях высокой температуры и сверхвысокого давления.

Показаны характер распределения в них продуктов кристаллизации маточного расплава, а также полиморфная двойниковая эпитаксия кубической и гексагональной модификаций нитрида бора.

Илл. — 2, библ. — 6.

УДК. 541.123

Экспериментальное исследование взаимозависимостей P - T - F - χ -водных растворов соляной кислоты при повышенных параметрах. Самойлович Л. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 50—54.

Экспериментально получены данные по взаимозависимости между давлением (P), температурой (T), коэффициентом заполнения замкнутой системы жидкой фазой (F) и концентрацией (χ) водных растворов соляной кислоты. Составлены диаграммы в координатных плоскостях давление-температура, температура-гомогенизации в жидкую фазу, — состав, температура-гомогенизации — коэффициент заполнения. Опыты проводились в стальных автоклавах, контактно футерованных фторопластом — 4 при T до 280°C, P до 300 кг/см², $F = 0,81-0,91$ с использованием 3M и 6M водных растворов соляной кислоты.

Табл. — 1, илл. — 3, библ. — 2.

УДК. 550.40 + 548.4.

О поправках на давление к температуре гомогенизации водных растворов хлоридов натрия и калия (по экспериментальным данным). Самойлович Л. А., Хетчиков Л. Н. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 51—58.

На основе экспериментально полученных P - F - T -соотношений для водно-солевых бинарных систем хлоридов натрия и калия определены поправки (ΔT) на давление к температуре исчезновения газовой фазы в интервале температур 160—400°C и давлений 300—1500 кг/см². Установлено, что при давлениях до 400—500 кг/см² величина поправки в исследуемом интервале температур практически не отличается от аналогичной величины для чистой воды. При более высоких давлениях и сравнительно низких температурах (250—310°C) ΔT для растворов больше ΔT для воды. Однако превышение составляет не более 5—10°C. При высоких температурах соотношение обратное: ΔT для растворов меньше ΔT для воды. С ростом температуры разница в величинах поправок для воды и растворов увеличивается и при 1500 кг/см² достигает 50—70°C. При определенной температуре, зависящей от давления, состава и концентрации раствора, ΔT для воды и растворов равны.

Табл. — 3, илл. — 1, библ. — 8.

УДК. 553 : 065.2 55.1/9.

Некоторые особенности образования хрусталеносных кварцевых жил одного из месторождений Южного Урала. Ануфриев Ю. Н., Ступаков Г. П., Белик Д. М., Дороговиин Б. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 59—64.

В статье изложены результаты изучения хрусталеносных кварцевых жил одного из месторождений Южного Урала с использованием комплекса термометрических и химических исследований. Установлено, что кварцевые жилы месторождения образовались при температурах выше 300°C и преобладании в составе минералообразующих растворов бикарбонатов и сульфатов щелочноземельных металлов. Процесс хрусталоотложения сопровождался резким увеличением в составе растворов роли хлоридов щелочных металлов на фоне снижения температуры. Полученные результаты позволяют делать некоторые выводы генетического порядка.

Табл. — 1, илл. — 2, библ. — 4.

УДК. 550.42 : 519.24

Некоторые закономерности распределения микроэлементов в кварцевых жилах одного из месторождений Урала. Стулаков Г. П., Беликов Д. М., Ваньшин Ю. В. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 64—68.

Установлено, что средние содержания ряда логнормально распределенных микроэлементов в нехрусталеносных и хрусталеносных кварцевых жилах остаются близкими. Корреляция щелочных элементов (калия, натрия) в хрусталеносных кварцевых жилах высокая.

Полученные данные имеют значение для предварительной разведки кварцевых жил при поисково-разведочных работах.

Табл. — 3, илл. — 1, библи. — 3.

УДК. 549.1; 533.87

О химизме газовой-жидких включений в кварце хрусталеносных жил. Хетчиков Л. Н., Ташкер Э. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 68—74.

Анализом водных вытяжек, дополненным определением состава элементов-примесей методом химико-спектрального анализа и изучением состава газов в индивидуальных включениях, определен химический состав газовой-жидких включений в кварце из гидротермальных жил и хрусталеносных пегматитов Центрального Казахстана. Получена сравнительная характеристика состава включений в кристаллах различного генезиса; выявлены изменения состава растворов при формировании кварца с редкими включениями и содержащего их в больших количествах.

Табл. — 3, библи. — 18.

УДК. 546.04

Некоторые особенности геохимических условий образования аметистов. Балицкий В. С., Хетчиков Л. Н., Дороговин Б. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 75—82.

Аметисты встречаются в месторождениях различных полезных ископаемых и обычно кристаллизуются в завершающую стадию гидротермального процесса. Температура образования их не превышает 200°C, а давление — десятков и реже сотен атмосфер. Кристаллизация аметиста осуществляется из кремне- и железосодержащих, преимущественно бикарбонатных растворов с повышенным содержанием калия. Максимальная активность ферри-ионов составляет 2,5·10⁻² л, а pH растворов не поднимался выше 6 и не опускался ниже 3. Наиболее благоприятные условия образования аметиста наступают при достижении максимальной активности ферри-ионов, но до наступления их гидролиза.

Табл. — 2, библи. — 17.

УДК. 553.064.1 : 553.875 : 553.2 : 553.24

Роль кварцевого ядра в процессе хрусталеобразования в камерном пегматите. Юсупов С. Ш. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 82—88.

Камерный пегматит представляет собой «природный автоклав-кристаллизатор», перепад температур между нижней и верхней частями которого, а также течение и следствия процессов хрусталеобразования, обусловлены некоторым самоохлаждением кварцевого ядра вследствие многократного и более интенсивного по сравнению с породами окружающих структурных зон усадочного трещинообразования в нем в ходе температурной эволюции интрузии. Выводы о роли кварцевого ядра в процессе хрусталеобразования и околородного изменения пород в пегматитах, по-видимому, могут быть применены и к некоторым пегматитовым образованиям, в строении рудных тел которых значительное место занимают кварцевые обособления (хрусталеносные кварцевые жилы, редкометальные кварцево-рудные тела и др.).

Библи. — 19

УДК. 549.1

Минералы как активные среды квантовых генераторов. Янцен С. В. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 88—92.

Представлен обзор по минералам, кристаллы которых нашли применение в качестве активных сред квантовых генераторов или являются перспективными с этой точки зрения.

Приведено краткое описание 35 минералов различных классов.

Библи. — 36.

УДК. 553.87 : 551.7

Геологический контроль хрусталеносности в одном из районов Казахстана. Каценбоген Я. Я., Каценбоген О. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 93—102.

Характеризуются основные черты геологии района, структурные и стратиграфо-литологические факторы размещения хрусталеносных полей. Приводится систематика последних в отношении их геологических позиций и структуры, отражающая оценочные критерии на горный хрусталь.

Устанавливаются морфоструктурные типы, разновидности хрусталеносных жил, основные закономерности размещения в них гнезд горного хрусталя. Главной из этих закономерностей яв-

дается приуроченность подавляющей массы горного хрусталя к пологим телам (в частности, к пологим штокверкам), где жилловмещающие трещины представлены в основном трещинами отрыва.

Размещение хрусталеносных объектов и гнезд связывается с определенной ориентировкой эллипсоида деформаций, которая господствовала в районе как до герцинской (хрусталеносной) минерализации, так и в период последней.

Илл. — 3. библ. — 9.

УДК. 552.322 : 553.87

Геолого-структурный метод поисков скрытых пегматитовых тел (на примере одного из гранитных массивов Казахстана). Климовицкая Е. Ф., Черниченко А. И. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института», т. XIII, 1970, стр. 102—106.

Метод основан на выявленных и описанных в статье закономерностях в размещении пегматитов относительно скульптурных куполов, зон трещиноватости и дайково-жильных образований.

Применением корреляционного анализа установлена зависимость размеров пегматитов, локализующихся в пределах дуги гранитов II фазы, от размеров купольных структур, к которым они приурочены.

Надежность теоретических расчетов объемов пегматитов на основании известных размеров купольных структур подтверждена практикой геологоразведочных работ.

Табл. — 1, илл. — 2, библ. — 6.

УДК. 550.8

Рациональная стадийность геологоразведочных работ на гидротермальных месторождениях горного хрусталя. Брезгунов Н. И. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 106—113.

Рассмотрены основные принципы рационального разделения геологоразведочного процесса выявления и оценки месторождений горного хрусталя. Выделены пять групп гидротермальных месторождений горного хрусталя и показан характер изменения стадийности работ на месторождениях каждой из групп.

Табл. — 2, библ. — 5.

УДК. 550.8.

Определение объема валового опробования, обеспечивающего минимальную сумму возможных экономических потерь. Ткачев Ю. А., Брезгунов Н. И., Брезгунова Г. Д. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 113—119.

Обосновывается методика определения необходимого числа валовых проб заданного объема при детальной разведке месторождений с неравномерным и незакономерным распределением полезного ископаемого (на примере месторождений горного хрусталя). За оптимальный объем опробования принят такой, при котором сумма расходов на валовое опробование и возможные убытки при эксплуатации достигают минимального значения.

Рассматривается изменение характера распределения выборочного среднего с увеличением числа отобранных проб.

Илл. — 3, библ. — 3.

УДК. 553.065.1

Особенности формирования кварцевых жил в осадочных породах Казахстана. Гаврилов А. П., Ташкер Э. М. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 119—122.

Хрусталеносные жилы, развитые в осадочных породах, состоят из крутонадающих ветвей и сопрягающихся с ними пологопадающих апофиз, вмещающих все эпигенетические полости с кристаллами кварца. Образование этих жил связано со стадиями бокового сжатия — расширения среды минерализационного этапа. Пологие ветви жил локализовались преимущественно в пластах песчаников, находящихся среди более пластичных алевролитов, а хрусталеносные полости — на контакте этих пород. Песчаники служили путями хрусталеобразующих растворов и насыщали эти растворы кремнеземом. Алевролиты способствовали образованию полостей отслаивания и экранировали растворы.

Илл. — 2, библ. — 5.

УДК. 551.25

Об изменении вмещающих пород около хрусталеносных гнезд (на примере месторождений Урала). Бочкарев А. И., Мирочников И. И. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 123—125.

Выделено два типа хрусталеносных гнезд — связанные с минерализованными трещинами и наложенные гнезда, около которых развиваются зоны гидротермально-измененных пород. Содержание кремнезема во вмещающих породах (доломитах) по мере приближения к лежащему и всящему задыбанду наложенных гнезд увеличивается и достигает максимума в 0,5 м от контакта с ним. Изменение вмещающих пород более интенсивное около минерализованных трещин. Для хрусталеносных гнезд, образовавшихся в кварцитах, большой разницы в интенсивности изменений вмещающих пород и минерализованных трещин не наблюдается.

Табл. — 2, библ. — 7.

Минералы как материалы для твердых схем электроники. Нюссик Я. М., Хетчикова Л. Н. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 126—134.

В статье в обзорной форме изложены вопросы использования кристаллов для создания новых миниатюрных блоков электрических схем и аппаратов. Приведен перечень диэлектрических и полупроводниковых минералов, которые в настоящее время используются как материалы для твердых схем электроники. В работе обращено внимание на возможность выращивания различных деталей и функциональных блоков электроники.

Табл. — 1, илл. — 4, библи. — 49.

Автоматический регулятор высокого давления. Ступаков Е. П. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 134—135.

Описан автоматический регулятор давления пресса, осуществляющий подачу масла в гидросистему двумя насосами с автоматизированным электроприводом. Измерение давления масла производится манометром МЭД с дистанционной передачей показаний, а двигатели управляются релейной контактной системой самопишущего прибора ДСР 1-04 с двумя установками. Рабочий режим автоматически поддерживается насосом высокого давления.

Илл. — 1.

Усовершенствование микроскопа для наблюдения высокотемпературных процессов. Анкин И. Н., Ишбулатов Р. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 135—137.

Описана установка, созданная на базе серийного микроскопа МБС-2, для наблюдения процессов плавления, кристаллизации, ликвиации различных веществ при температурах 1000—1400°. Защита оптики микроскопа осуществляется холодильником с набором пластин фторфлогопита. Увеличение предметного расстояния достигнуто применением укороченных (60 или 30 мм) окулярных тубусов взамен заводского.

Табл. — 1, илл. — 2, библи. — 4.

Применение перфокарт для обработки информации при синтезе монокристаллов. Ступакова Г. Д. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 138—140.

Разработана перфокартная система для обработки статистической информации, полученной при синтезе монокристаллов гидротермальным методом. Для обобщения и систематизации экспериментальных данных применена наиболее рациональная форма, которая содержит в себе максимальное количество информации, характеризующей анализируемый опыт.

Предложенный способ обработки информации позволяет более эффективно обрабатывать накопленный материал и выявлять ряд зависимостей между технологическими параметрами роста.

Илл. — 1, библи. — 4.

К вопросу о стратификации вулканогенных обломочных отложений нижнего триаса Тунгусской синеклизы. Вишняевский В. А., Доренский М. М., Киевленко Е. А. «Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтеза минерального сырья», т. XIII, 1970, стр. 140—143.

Показано, что стратификация нижнекорвунчанских туфов возможна, несмотря на их фациальную изменчивость. Приведенная схема стратификации нижнекорвунчанской свиты позволяет выделять платформенные палеовулканические структуры высоких порядков. Это имеет большое практическое значение для поисков месторождений полезных ископаемых, связанных с траппами, и в первую очередь исландского шпата.

Библи. — 4.

СОДЕРЖАНИЕ

Синтез минералов и экспериментальные исследования

В. П. Бутузов, Н. А. Козырин, В. И. Сорокин. Опыты по кристаллизации кварца в чистой воде	3
М. И. Голиков. О влиянии формы, размеров и количества пинакоидальных затравочных пластин на скорость роста кристаллов кварца	9
М. И. Голиков, А. А. Шапошников. Классификация и оценка затравочного материала при выращивании искусственных кристаллов кварца	14
И. Н. Аникин, Т. П. Батищева, Т. Г. Петров, Е. Б. Трейбус. Опыт количественной оценки макроскопических дефектов искусственного фторфлогопита	18
В. С. Балицкий. Экспериментальное изучение одновременных процессов околополостного метасоматоза и роста кристаллов кварца	24
С. С. Горохов, А. Г. Давыдченко, Е. Е. Лисицына. Плавление и кристаллизация алмандина южноуральских эклогитов при давлении 10—25 кб и температуре до 1500°	32
А. Г. Давыдченко, Л. И. Звягинцев, Е. А. Санина. Остаточные деформации и изменения некоторых физико-механических свойств горных пород в результате воздействия высоких давлений и температур	36
А. В. Никитин, Л. Т. Литвин. О влиянии примеси азота на некоторые физические свойства искусственных алмазов	44
Н. Е. Филоненко, Т. П. Никитина, Н. М. Каменцева. О двойниках роста кристаллов кубического нитрида бора	47
Л. А. Самойлович. Экспериментальное исследование взаимозависимостей Р-Т-Е-х-водных растворов соляной кислоты при повышенных параметрах	50
Л. А. Самойлович, Л. Н. Хетчиков. О поправках на давление к температуре гомогенизации водных растворов хлоридов натрия и калия (по экспериментальным данным)	54

Минералогия и геохимия

Ю. Н. Ануфриев, Г. П. Ступаков, Д. М. Белик, Б. А. Дороговин. Некоторые особенности образования хрусталеносных кварцевых жил одного из месторождений Южного Урала	59
Г. П. Ступаков, Д. М. Белик, Ю. В. Ваньшин. Некоторые закономерности распределения микроэлементов в кварцевых жилах одного из месторождений Урала	64
Л. Н. Хетчиков, Э. М. Ташкер. О химизме газовой-жидких включений в кварце хрусталеносных жил	68
В. С. Балицкий, Л. Н. Хетчиков, Б. А. Дороговин. Некоторые особенности геохимических условий образования аметистов	75
С. Ш. Юсупов. Роль кварцевого ядра в процессе хрусталеобразования в камерном пегматите	82
С. В. Яцен. Минералы как активные среды квантовых генераторов	88

Геология, поиски и разведка месторождений

Я. Я. Каценбоген, О. М. Каценбоген. Геологический контроль хрусталеносности в одном из районов Казахстана	93
Е. Ф. Климовицкая, А. И. Черниченко. Геолого-структурный метод поисков скрытых пегматитовых тел (на примере одного из гранитных массивов Казахстана)	102
Н. И. Брезгунов. Рациональная стадийность геологоразведочных работ на гидротермальных месторождениях горного хрусталя	106

Ю. А. Ткачев, Н. И. Брезгунов, Г. Д. Брезгунова. Определение объема валового опробования, обеспечивающего минимальную сумму возможных экономических потерь	113
А. П. Гаврилов, Э. М. Ташкер. Особенности формирования кварцевых жил в осадочных породах Казахстана	119

Краткие сообщения

А. И. Бочкарев, И. И. Мирочников. Об изменении вмещающих пород около хрусталеносных гнезд (на примере месторождений Урала)	123
Я. М. Нюссик, Л. Н. Хетчиков. Минералы как материалы для твердых схем электроники	126
Е. П. Ступаков. Автоматический регулятор высокого давления	134
И. Н. Аникин, Р. А. Ишбулатов. Усовершенствование микроскопа для наблюдения высокотемпературных процессов	135
Г. Д. Ступакова. Применение перфокарт для обработки информации при синтезе монокристаллов	138
В. А. Вишневский, М. М. Доренский, Е. Я. Киевленко. К вопросу о стратификации вулканогенно-обломочных отложений нижнего триаса Тунгусской синеклизы	140

Хроника

Тезисы докладов	144
-----------------	-----

Труды ВНИИСИМСа, том XIII

СИНТЕЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Редактор издательства Л. М. Оганесян

Техн. редактор В. В. Максимова

Корректор А. А. Голембиевская

Подписано в печать 3/XI 1970 г.

T-16076

Формат 70×108 1/16

Печ. л. 9,75.

Усл. печ. л. 13,65.

Уч.-изд. л. 13,53.

Бумага № 2.

Индекс 4-3-Г.

Заказ 3438

Тираж 700 экз.

Цена 1 р. 01 к.

Загорская типография