

Балицкий В. С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М., «Недра», 1978, 144 с. (Всесоюз. науч.-исслед. ин-т синтеза минерал. сырья)

Приведены экспериментальные данные о растворимости, содержаниях и формах нахождения кремнезема в гидротермальных растворах различного состава, особенностях взаимодействия их с горными породами, вмещающими хрусталеносные месторождения. Большое внимание уделено вопросам экспериментального моделирования процессов формирования хрусталеносных полостей, кристаллизации кварца и сопутствующих околожильных изменений. На основе экспериментальных данных рассматриваются типоморфные особенности кристаллов кварца и возможности использования их для выяснения условий минералообразования.

Книга рассчитана на геологов, минералогов и геохимиков, занимающихся изучением эндогенных процессов минералообразования.

Табл. 25 ил. 52, список лит. — 214 назв.

Б 20805—210
043(01)—78 452—78

© Издательство «Недра». 1978

ИБ № 2308

Владимир Сергеевич Балицкий

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ХРУСТАЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Редактор издательства А. М. Поспелова

Обложка художника С. А. Смирновой

Художественный редактор В. В. Евдокимов

Технические редакторы И. Ю. Якунинская, В. Л. Прозоровская, И. В. Жидкова

Корректор В. И. Ионкина

Сдано в набор 25.08.77 Подписано в печать 21.03.78 Т-07212 Формат 60×90^{1/16}
Бумага № 1 Гарнитура литер. Печать высокая Печ. л. 9,0 Уч.-изд. л. 9,85
Тираж 1200 экз. Заказ 628/12235—14 Цена 1 р. 50 к.

Издательство «Недра». 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19
Ленинградская картографическая фабрика объединения «Аэрогеология»

Кварц является одним из главнейших жильных минералов в постмагматических месторождениях самых различных полезных ископаемых, что свидетельствует о весьма широком диапазоне физико-химических условий его образования. Совершенно очевидно, что изменения условий роста в той или иной форме находят отражение в самих кристаллах кварца. Данное обстоятельство уже давно побудило исследователей использовать типоморфные и другие особенности кварца для выяснения условий процессов минералообразования. Вместе с этим кристаллы кварца и его окрашенные разновидности (аметист, цитрин, морион и др.) представляют собой весьма ценные полезные ископаемые и образуют самостоятельные типы месторождений.

Более 2000 лет кристаллы кварца известны человеку, но вплоть до первой четверти нашего столетия применение их не выходило за рамки гранильного и ювелирного дела. Иное значение эти кристаллы приобрели после открытия в них пьезоэлектрического эффекта, способности вращать плоскость поляризации и пропускать ультрафиолетовые лучи. Благодаря этим свойствам кристаллы кварца превратились в важное техническое сырье, на основе которого перед началом второй мировой войны и особенно во время ее стали бурно развиваться ультразвуковая техника, оптика, акустика и другие отрасли промышленности. В связи с этим изменился и сам подход к изучению и освоению хрусталеносных месторождений. Из объектов старательской добычи и случайных, в основном минералогических исследований месторождения горного хрусталя превратились в важные промышленные объекты. Изучение их стало проводиться систематически и глубоко с привлечением крупных ученых и высококвалифицированных специалистов. Замечательные заметки о горном хрустале, морионах, раухтопазах и аметистах оставил А. Е. Ферсман. Свообразие хрусталеносных месторождений и большое значение изучения их для понимания процессов эндогенного минералообразования не раз подчеркивали А. Г. Бетехтин и Д. С. Коржинский.

Сведения по геологии, минералогии и геохимии хрусталеносных месторождений, а также кристаллографии, кристаллохимии, физическим свойствам и химическому составу кристаллов кварца весьма многообразны и сосредоточены более чем в 5000 опубликованных работ. Особое место среди них занимают исследования Н. П. Ермакова, А. Е. Карякина, Е. М. Лазько, Н. К. Морозенко, Ю. А. Долгова, А. И. Захарченко, Я. Н. Соколова, А. С. Гудкова, В. А. Смирновой, Ю. Н. Ануфриева, В. Т. Клочкова, Г. Н. Вертушкова, П. Каре, А. Эрнша, П. Нигли, И. Кенигсберга и Р. Паркера, посвященные закономерностям размещения и условиям формирования хрусталеносных месторождений. основополагающие исследования по кристаллографии, кристаллохимии, физическим свойствам и кристаллогенезу кварца приведены в работах А. В. Шубникова, Н. В. Белова, Г. Г. Леммлейна, И. И. Шафрановского, Д. П. Григорьева, Е. В. Цинзерлинг, В. А. Франк-Каменецкого, К. Фронделя и А. Кэди.

Хотя шетки и друзы горного хрусталя можно встретить во многих эндогенных (и даже экзогенных) образованиях, промышленно важные скопления кристаллов кварца обнаруживаются весьма редко. Это привело к тому, что наряду с освоением хрусталеносных месторождений в ряде наиболее развитых стран (СССР, США, Англия, Япония и др.) в последние 20—25 лет проводились интенсивные исследования по выяснению возможностей искусственного выращивания кристаллов кварца. В конце пятидесятих годов эта проблема была успешно разрешена в нашей стране и за рубежом. Благодаря этому, а также хорошей геологической изученности хрусталеносных месторождений и обширной информации о термобарических параметрах, составе и агрегативном состоянии минералообразующих растворов, полученной на основе исследований включений в кристаллах кварца, создались весьма благоприятные условия для экспериментального изучения процессов хрусталеобразования.

Между тем специальных работ в этом направлении практически не проводилось. Можно отметить только опыты Н. И. Хитарова, А. И. Захарченко и С. Н. Венедиктова, посвященные изучению возможностей миграции кремнезема и других компонентов в гидротермальные растворы при взаимодействии их с породами, вмещающими хрусталеносные месторождения, ис-

следования Н. Н. Шефталь по выяснению некоторых генетических вопросов хрусталеобразования с привлечением известных к середине пятидесятих годов данных по синтезу кварца, а также работы Д. П. Григорьева и В. Г. Лушникова по выщелачиванию гранитов и пегматитов и разращиванию на них кристаллов кварца. Ряд важных закономерностей, связанных с кристаллообразованием искусственного кварца, установили на основании экспериментальных данных В. П. Бутузов, Л. А. Гордненко, Г. М. Сафронов, В. Т. Ушаковский, В. Е. Хаджи, Н. Н. Шефталь, А. А. Штернберг, Л. И. Цинобер, А. А. Боллман, Р. А. Лодиз, Р. Наккен, А. С. Уокер и др.

В последние годы исследования по изучению процессов хрусталеобразования с широким привлечением экспериментальных методов были осуществлены нами во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья.

Геологические и минералого-геохимические особенности хрусталеносных месторождений свидетельствуют о том, что для их формирования были необходимы прежде всего такие специфические условия, которые приводили бы вначале к образованию относительно мощных кварцевых тел, затем способствовали возникновению в них (или контактирующих вмещающих породах) свободных пространств — полостей — и, наконец, обеспечивали возможность зарождения и роста в этих полостях кристаллов кварца. Очевидно, что реализация этих условий на всех стадиях формирования хрусталеносных месторождений определяется прежде всего содержанием и формой нахождения кремнезема в растворах, его миграционной способностью и особенностями кристаллизации. Выяснению этих сторон процессов хрусталеобразования и посвящена главным образом настоящая работа. В частности, в ней рассмотрены содержание, растворимость и состояние кремнезема в гидротермальных растворах различного состава и в том числе близких по составу к природным; кинетика растворения горных пород, вмещающих хрусталеносные тела, и характер соотношений кремнезема и других порообразующих компонентов в растворах в зависимости от их состава и кислотности-щелочности; кристаллизация кварца из растворов различного состава и сопутствующие процессы изменения горных пород и слагающих их минералов; и, наконец, зависимость структурно-морфологических особенно-

КРЕМНЕЗЕМ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

стей кристаллов кварца от условий роста с целью использования их для характеристики минералообразующей среды.

Эти вопросы решались в основном с помощью различных методов экспериментальной геохимии и минералогии, конкретное описание которых приводится в соответствующих разделах работы. Экспериментальные работы осуществлялись в комплексе с минералого-геохимическими исследованиями на ряде хрусталеносных (Центр. Казахстан, Украина, Памир, Восточная Сибирь), полиметаллических, ртутных (Кавказ) и редкометальных (Забайкалье) месторождений.

Исследования требовали проведения большого количества химических анализов растворов, пород и минералов, которые выполнили Е. И. Зубкова, М. А. Арапова, Г. Л. Медведева и Л. З. Куртасова. Рентгенометрические определения новообразованных твердых фаз проведены Л. Т. Литвин. При изучении кристаллов природного и искусственного кварца широко применялись методы оптической и радиоспектроскопии (УФС, ИКС и ЭПР). Съемка спектров и их расшифровка проводилась в основном М. И. Самойловичем и Л. И. Цинобером. Эти данные обсуждаются только применительно к решению некоторых геохимических аспектов.

Постоянную помощь при проведении исследований автору оказывали Л. Н. Хетчиков, В. В. Комова, Л. А. Самойлович, В. П. Орлова, И. Б. Махина и Н. В. Смирнова. Весьма полезным явилось творческое сотрудничество с Г. Т. Остапенко, В. В. Букаповым и Т. А. Карякиной.

Автор считает своим приятным долгом выразить всем упомянутым товарищам свою искреннюю благодарность.

Формирование кристаллов горного хрусталя и его окрашенных разновидностей отражает одну из сторон геохимической истории кремнезема, находящегося в гидротермальных растворах. Поэтому при решении генетических вопросов, связанных с природным хрусталеобразованием, необходимо прежде всего иметь представление о содержании, формах переноса и механизме растворения кремнезема в минералообразующих растворах. Оценить их можно путем непосредственного изучения кремнезема в современных вулканических эксгаляциях, глубинных термальных и минерализованных водах, растворах газожидких включений минералов, особенно в кристаллах кварца, а также экспериментально, путем выяснения растворимости кварца и других минеральных форм кремнезема в гидротермальных растворах различного состава.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СОДЕРЖАНИЯХ, СОСТОЯНИИ И МЕХАНИЗМЕ РАСТВОРЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Кремнезем в вулканических эксгаляциях и глубинных термальных и минерализованных водах

В наиболее высокотемпературных фумарольных газах иногда содержатся весьма существенные количества кремнезема. В хорошо изученных газах вулкана Шова-Шинзан в Японии [211, 212] содержание SiO_2 при 760, 525 и 220°C составляет соответственно 253, 289 и 48 частей на миллион (ч. н. м.)*. В искусственных конденсатах из перегретого пара гейзеров Долины гейзеров [91] и вулканов о. Кунашир [80] содержание кремнекислоты колеблется от 0,0207 до 0,108 мг/л. Весьма существенные количества кремнезема (до 1690 мг/л) были зафиксированы Л. А. Башириной [14] в конденсатах газов во время извержения Ключевского вулкана.

* В связи с тем что ссылки даны на работы, опубликованные до выхода проекта ГОСТ на единицы физических величин, здесь и далее в тексте, таблицах и на рисунках единицы физических величин приводятся по оригиналам.

Повышенное содержание кремнезема отмечается в сильно кислых водах. В сернокислых водах Карабашского и Блявинского медноколчеданных месторождений содержание кремнезема достигает 355 мг/л при рН 1,31—2,1 и уменьшается в 25—30 раз с возрастанием рН до 4 [41]. К сожалению, не ясно, находится ли здесь кремнезем в коллоидной или растворенной форме.

Характерная особенность распределения кремнезема в термальных и минеральных водах — уменьшение его содержания с увеличением общей минерализации воды [21]. Эта зависимость особенно хорошо проявляется статистически и связана, по-видимому, с уменьшением активности самой воды при возрастании ее минерализации.

Большой интерес представляют формы переноса кремнезема в термальных и минеральных водах. В одной из работ [41], посвященной исследованию этого вопроса, показано, что при малых концентрациях и слабощелочном характере вод кремнезем присутствует в растворенной форме. Однако в ряде случаев (в водах с высокой минерализацией) до 20% кремнезема переносится в коллоидной форме.

Таким образом, в современных вулканических эггалациях и термальных водах переносится значительное количество кремнезема. Наблюдается отчетливая связь величины содержания кремнезема с температурой, щелочностью и кислотностью минерализованных вод. Повышение температуры всегда способствует росту содержания кремнезема в водах. С увеличением щелочности вод содержание кремнезема также возрастает, за исключением вод существенно бикарбонатно-сульфатных и сульфатных кальциевых и кальциево-магниевого. Повышение содержания кремнезема происходит и с ростом кислотности вод, что связано либо с накоплением его в коллоидной форме, либо (в присутствии фтора) с образованием фторсиликатных комплексов. Возрастание общей минерализации вод, если оно не приводит к увеличению их щелочности или кислотности (в случае отсутствия фтора), уменьшает содержание кремнезема.

Содержание кремнезема в растворах газовой-жидких включений в кристаллах кварца

Данные о содержании кремнезема в растворах индивидуальных газовой-жидких включений немногочисленны и довольно противоречивы. С одной стороны, в растворах включений фиксируются аномально высокие содержания кремнезема (до 8 г/л); с другой стороны, кремнезем в них либо совсем не определяется, либо обнаруживается только в виде следов (табл. 1).

По данным И. Н. Масловой и С. А. Морозова [84], во включениях с высоким содержанием кремнезема растворы до вскрытия включений были прозрачными, но после вскрытия сразу же мутнели за счет выпадающей в осадок кремниевой кислоты. На стенках крупных вакуолей в кристаллах кварца из пегматитов Волыни Л. А. Приказчиковым [106] наблюдались зональные оторочки кварца или халцедона, что свидетельствует также о значительных концентрациях кремнезема в растворах во время кристаллизации кварца. Простой расчет показывает, что для образования подобных оторочек содержание кремнезема в растворах должно было составлять 10—15 г/л. В самих же остаточных растворах включений кремнезем был зафиксирован только в виде следов. Высокие содержания кремнезема (до 20—30 г/л) определяются в водных вытяжках газовой-жидких включений из кристаллов кварца (табл. 2). Однако громоздкость и сложность пересчетов при определении концентрации кремнезема по этой методике заставляет сомневаться в правильности приводимых результатов.

Ряд исследователей [29, 74] полагают, что высокие содержания кремнезема в газовой-жидких включениях связаны с нахождением его в виде силикатных ионов (HSiO_3^- , SiO_3^{2-} , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ и т. п.). Однако это исключено, поскольку константы диссоциации кремниевой кислоты по первой и второй ступеням чрезвычайно малы [1], и при значениях рН, близких к нейтральным, доля диссоциированных ионов кремниевой кислоты в растворе будет ничтожна.

Высокое содержание кремнезема в растворах включений не может быть объяснено и повышенным давлением, как это считают [84], т. е. давление в данных условиях практически не влияет на растворимость кварца.

Устойчивой формой кремнезема в растворах, отвечающих составу и рН газовой-жидких включений в кристаллах кварца, является недиссоциированная кремниевая кислота. Равновесное содержание ее с кварцем при температуре 25—30° составляет всего 0,0006% [1] и не сопоставимо с теми содержаниями, которые фиксируются в растворах некоторых включений.

Характерной особенностью кремниевой кислоты является склонность ее к полимеризации вплоть до образования твердых поликремневых кислот. Этот процесс протекает во времени самопроизвольно и термодинамически обусловливается стремлением частиц растворенного кремнезема к состоянию, отвечающему минимальной поверхностной энергии. В кислых средах полимеризация приводит в конечном итоге к формированию студенистых гелей, а в присутствии небольшого количества щелочи — к образованию стабильных дисперсных коллоидных частиц [1]. Причем, как будет показано ниже, область значений рН близких к кислотности — щелочности растворов в газовой-

Химический состав и pH растворов в индивидуальных включениях кристаллов кварца

Компоненты	Обр. 1*			Обр. 2*			Обр. 1**			Обр. 2**		
	г/л	г-экв.	экв. %	г/л	г-экв.	экв. %	г/л	г-экв.	экв. %	г/л	г-экв.	экв. %
Na ⁺	0,51	0,02217	48,07	9,00	0,39100	94,97	0,016	0,00069	16,08	0,014	0,00064	12,70
K ⁺	0,14	0,00358	7,74	0,40	0,01020	2,48	—	—	—	—	—	—
Ca ²⁺	0,24	0,01212	26,24	0,20	0,01000	2,43	0,072	0,00360	83,92	0,088	0,00440	87,30
Mg ²⁺	0,10	0,00822	17,85	0,0003	0,00002	0,06	Сл.	—	Не обн.	Не опр.	—	—
Fe ^{2+, 3+}	0,0009	0,00005	0,10	0,0056	0,00030	0,06	Не опр.	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,0006	—	—	0,0008	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	0,992	0,04614	100	9,61	0,41152	100	0,088	0,000429	100,0	0,01028	0,00504	100,0
SO ₄ ²⁻	1,80	0,03748	82,92	16,00	0,33300	83,11	0,0260	0,00054	12,59	Сл.	—	—
Cl ⁻	0,270	0,00762	16,98	2,40	0,06760	16,87	0,0088	0,00025	5,83	0,0214	0,00060	14,63
CO ₃ ²⁻	Не обн.	—	—	Не обн.	—	—	Не опр.	—	—	Не опр.	—	—
HCO ₃ ⁻	0,0048	0,00008	0,20	0,0064	0,00011	0,02	0,2135	0,00350	81,58	0,2137	0,00350	85,37
SiO ₂	1,00	—	—	8,00	—	—	Сл.	—	—	Сл.	—	—
Сумма	3,075	0,045518	100	26,41	0,40175	100	0,2483	0,00429	100,0	0,2351	0,00410	100,0
pH		6,5—6,7			6,1—6,3			7,1			7,4	
Общая минерализация	4,067			36,02			0,336			0,337		
Тип раствора	Сульфатно-хлоридный натриевый						Бикарбонатно-хлоридный кальциевый					

* По И. Н. Масловой [81, 82, 83] и С. А. Морозову [84].

** По Л. А. Приказчикову [106].

Продолжение табл. 1

Компоненты	Обр. 3**			Обр. 4**			Обр. А.*			Обр. Б.*			Обр. В.*		
	г/л	г-экв.	экв. %	г/л	г-экв.	экв. %	г/л	г-экв.	экв. %	г/л	г-экв.	экв. %	г/л	г-экв.	экв. %
Na ⁺	0,0928	0,00403	48,55	0,0411	0,00178	7,96	1,30	0,056	86,15	0,14	0,006	85,7	23,30	1,010	95,73
K ⁺	—	—	—	—	—	—	0,38	0,009	13,85	0,04	0,001	14,3	1,15	0,029	2,85
Ca ²⁺	0,0810	0,00405	48,80	0,3596	0,01798	80,41	Не опр.	—	—	Не опр.	—	—	0,31	0,015	1,42
Mg ²⁺	0,0027	0,00022	2,65	0,0312	0,00260	10,63	—	—	—	—	—	—	Не опр.	—	—
Fe ^{2+, 3+}	Не опр.	—	—	Не опр.	—	—	—	—	—	—	—	—	Не обн.	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	0,1765	0,00830	100,0	0,4319	0,02236	100,0	1,68	0,065	100	0,18	0,007	100	24,76	1,054	100
SO ₄ ²⁻	0,0750	0,00156	25,74	Сл.	—	—	Не опр.	—	—	Не опр.	—	—	Не обн.	—	—
Cl ⁻	0,0177	0,00050	8,25	0,0442	0,00124	22,79	0,66	0,019	43,32	0,04	0,001	16,7	36,14	1,021	99,60
CO ₃ ²⁻	Не опр.	—	—	Не опр.	—	—	Не опр.	—	—	Не опр.	—	—	Не обн.	—	—
HCO ₃ ⁻	0,2440	0,0040	66,01	0,2526	0,00420	77,21	1,5	0,024	56,68	0,32	0,005	83,3	0,265	0,004	0,40
SiO ₂	0,0750	—	—	Сл.	—	—	Не опр.	—	—	Не опр.	—	—	Не обн.	—	—
Сумма	0,3367	0,00606	100,0	0,3002	0,00544	100,0	2,17	0,043	100	0,36	0,006	100	36,41	1,025	100
pH		6,9		6,7				6,0—6,6			6,0—6,5			6,2—6,5	
Общая минерализация	0,513			0,732			3,85			0,54			61,2		
Тип раствора	Бикарбонатно-хлоридный кальциевый						Хлоридно-бикарбонатный натриевый			Бикарбонатный натриевый			Хлоридный натриевый		

* По И. Н. Масловой [81, 82, 83] и С. А. Морозову [84].

** По Л. А. Приказчикову [106].

Химический состав и рН растворов газово-жидких включений в кристаллах кварца, г/л.
По данным А. А. Москалюк [90]

Компоненты	Аметист	Морнон	Флюото- вый кварц	Кварц	Дымчатый кварц	Морнон	Морнон	Дымчатый кварц	Дымчатый кварц	Дымчатый кварц
SiO ₂	5,5	—	7,8	17,8	13,7	—	—	—	—	—
Cl ⁻	19,6	30,4	18,9	—	48,8	42,17	—	16,7	69,2	21,2
F ⁻	2,2	0,4	10	11,1	1,3	—	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	1,1	10,3	11	5,3	1,1	15,91	6,40	2,5	3,9	1,4
HCO ₃ ⁻	33,8	26,1	48,1	54,6	62,8	48,54	17,10	7,5	3,6	14,6
K ⁺	11,4	0,13	6,5	9,8	18,3	16,40	5,40	0,8	8,0	6,0
Na ⁺	22,7	19,25	23,1	13,4	35,5	29,44	6,40	6,0	45,5	15,6
Li ⁺	—	0,85	—	—	0,4	0,61	0,11	—	—	0,1
Mg ²⁺	—	0,14	—	—	0,2	—	—	0,1	—	0,1
Ca ²⁺	2,2	6,84	2,6	14,8	2,7	12,86	1,23	6,0	12,0	1,6
Fe ²⁺	—	4,30	—	2,6	—	—	—	0,2	0,5	—
pH	6,80	6,80	6,30	7,3	6,7	6,60	6,50	6,4	7,2	6,7
H ₂ O	54	70	38	67	43,6	38	89	46,4	37,2	125,0
Соотношения различных компонентов										
(Cl ⁻ +F ⁻): SO ₄ ²⁻	26,5	4,1	17,5	3,0	58,0	3,7	1,2	9,2	24,7	17
(Cl ⁻ +F ⁻): HCO ₃ ⁻	1,1	2,0	0,5	0,3	1,4	1,5	1,6	4,1	3,2	2,5
(K ⁺ +Na ⁺ +Li ⁺): Ca ²⁺ +Mg ²⁺	10,1	2,8	9,0	1,1	6,7	2,8	6,0	1,1	3,4	9
Na:K	3,5	14,2	6,0	2	3,2	3,1	2,0	16,0	2,4	0,2

жидких включениях, является наиболее благоприятной для геолообразования.

Таким образом, в жидкой фазе газово-жидких включений в кристаллах кварца наряду с весьма низкими содержаниями кремнезема (следы при комнатной температуре) присутствуют аномально высокие его концентрации до 8 г/л. Вероятнее всего допустить, что такие высокие содержания кремнезема во включениях обусловлены нахождением его в недиссоциированной высокополимеризованной и коллоидной формах.

Растворимость кремнезема в воде и водных растворах щелочей, кислот и солей

Изучению растворимости различных минеральных форм кремнезема в воде и водных растворах при повышенных и высоких температурах и давлениях посвящено значительное число работ.

В рассматриваемых нами случаях стабильной формой почти всегда является α-кварц, поэтому равновесные по отношению к нему содержания кремнезема в растворе отражают истинную растворимость. Для неустойчивых фаз (гель кремнезема, кристобалит и др.) можно говорить о метастабильном «равновесии», поскольку переход их в стабильную форму осуществляется (по сравнению с достижением «равновесия») слишком медленно.

Из всех существующих форм кремнезема наиболее полно изучена растворимость α-кварца и аморфного кремнезема. Имеются также сведения о растворимости кристобалита и тридимита [213], опала и халцедона [185]. Аморфный кремнезем растворяется в воде значительно быстрее и в больших количествах, чем кристаллические его модификации (рис. 2). Величины растворимости аморфного кремнезема в воде по данным различных исследователей довольно близки [98, 159, 160, 178, 185, 186, 188]. Небольшие отличия связаны скорее всего с тем, что авторами использовался для опытов различный по качеству и размерам частиц аморфный кремнезем. Увеличение же размеров частиц приводит к уменьшению скорости растворения и растворимости кремнезема [141, 159].

Изучению растворимости кварца в чистой воде при высоких температурах и давлениях посвящено значительное число работ. Одним из первых такие исследования стал проводить Ф. С. Сыромятников [124, 125], который показал, что в 1 л перегретого пара при температуре 400°С переносится 0,74 г кремнезема. Позже Н. И. Хитаров и Л. А. Иванов [135] осуществили более систематические опыты и установили, что с ростом температуры от 100 до 450°С и давления от 1 до 399 атм

содержание кремнезема в перегретом паре возрастает примерно в 200 раз.

Наиболее полная работа по изучению растворимости кварца в чистой воде в интервале температур 200—540°С и давлений 150—1750 кг/см² была проведена Г. К. Кеннеди [183, 184]. Им был применен дифференциальный метод закалки, при котором образец кварца подвергался растворению в автоклаве в изотермических условиях. Растворимость определялась после закалки автоклава в воде по потере веса образца через определенное время. Равновесие считалось достигнутым тогда, когда вес образца после опыта оставался постоянным, как бы долго его ни выдерживали в автоклаве. На время установления равновесия влияют многие факторы, но основным из них, как показал опыт, является температура. Зависимость растворимости от температуры представлена в виде изобар на графике (рис. 3). В гетерогенных условиях растворимость кварца в воде довольно плавно возрастает до температуры порядка 330°С, а затем при достижении критической температуры (374,11°) резко падает до 0,023%. В паре, находящемся в равновесии с жидкостью и кварцем, растворимость кварца весьма мала,

но быстро возрастает с приближением к критической температуре, где достигает 0,023%. При давлении выше кривой трехфазового равновесия (кварц — жидкость — пар) система в отношении растворителя становится гомогенной. В этой области при давлении ниже 700 атм кварц имеет ретроградную растворимость, т. е. увеличение температуры приводит к уменьшению его растворимости. Это подметили ранее еще Ван Ньюенбург и Ван Зон [204] и наглядно показал Т. Е. Джеллингем [174]. Однако, в этих работах давление, ниже которого начинается ретроградная растворимость, было определено только в 500 кг/см², что Г. К. Кеннеди [183] связывает с методическими ошибками экспериментов.

При достижении давления 700 атм (по Г. К. Кеннеди) растворимость кварца с ростом температуры почти не изменяется, а выше этого давления начинает резко возрастать. Явление ретроградной растворимости в отмеченных условиях хорошо объясняется $P-V-t$ зависимостями в чистой воде. При значении давления, немного превышающего критическое, с достижением критической температуры происходит резкое и значительное умень-

шение плотности воды. В связи с этим уменьшается количество (на ед. объема) молекул воды, способных к растворению кварца. И наоборот, возрастание давления будет способствовать увеличению плотности растворителя, с чем и связано повышение растворимости кварца с ростом давления при одинаковой температуре. При достижении давления 700 бар плотность воды уже становится достаточной для того, чтобы обеспечить увеличение растворимости с возрастанием температуры. Р. Мозебах [87] на

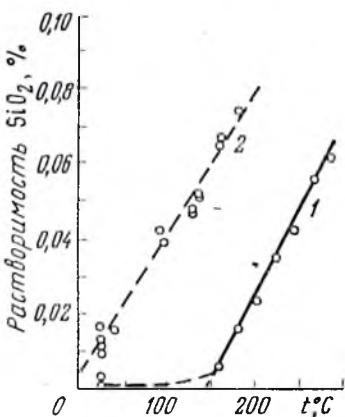


Рис. 2. Сопоставление растворимости кварца (1) и аморфного кремнезема (2). По Р. К. Айлеру [1]

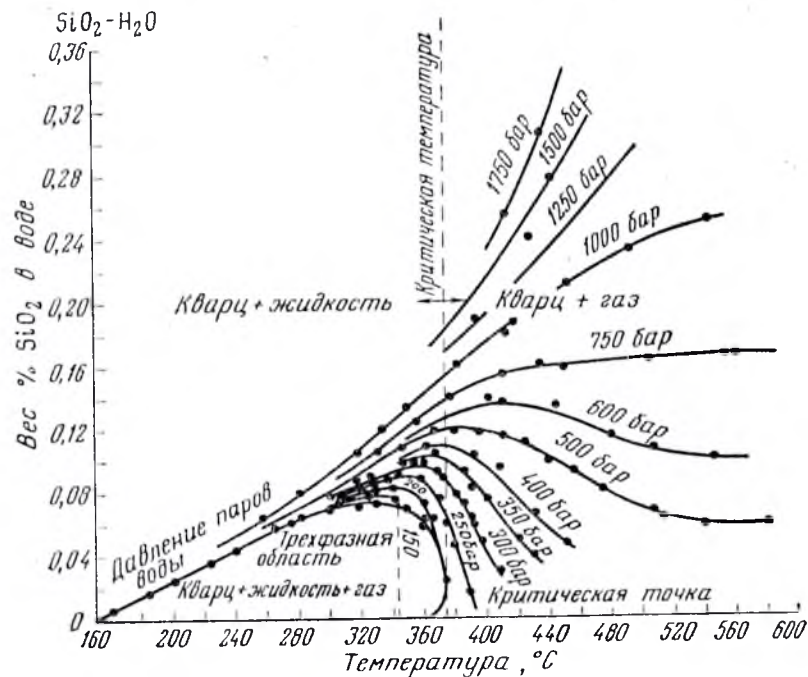


Рис. 3. Изобары растворимости кварца в воде. По Г. К. Кеннеди [184]

основании экспериментальных данных Г. К. Кеннеди пришел к выводу, что между растворимостью кварца, плотностью водной фазы и абсолютной температурой существует следующая зависимость

$$c = D^2 e^{\left(\frac{Q}{RT} + h\right)}, \quad (2)$$

где c — мольная доля растворенной кремневой кислоты; D — плотность водной фазы; Q — дифференциальная теплота растворения, равная 9,47 ккал/моль; h — константа интегрирования, равная 0,362.

Позднее Д. В. Мори и Дж. Хессельгессер [192], Н. И. Хитаров [136, 137], А. Фридериксон и Дж. Кокс [172], Дж. Вияр и Г. Сабатье [213], С. Китахара [185], Г. Мори, Р. Фурнер и

Дж. Роуз [194], Г. К. Кеннеди, К. Дж. Вассерберг, Х. К. Херд и Р. К. Ньютон [202], Д. Вэйл и У. Файф [210] и Г. М. Андерсон и С. У. Бернхэм [161, 162] изучили растворимость кварца в сверхкритической воде. Результаты этих исследований довольно хорошо согласуются. Исключение составляют данные А. Фридериксона и Дж. Кокса [172], которые, работая с вертикально установленными автоклавами, приспособленными для отбора проб непосредственно во время опыта, допускали методическую ошибку [17, 87].

Наиболее интересные и полные данные о растворимости кварца в чистой воде при температурах выше 500°C и давлениях до 10 000 бар приведены в работах Г. К. Кеннеди, К. Дж. Вассерберга, Х. К. Херда и Р. К. Ньютона [202], Г. М. Андерсона и С. У. Бернхэма [161].

Г. К. Кеннеди с сотрудниками [202] использовал для проведения опытов сосуды высокого давления с внутренним нагревом. Температурный градиент не превышал $2\text{--}3^{\circ}\text{C}$, давление измерялось с точностью до 100 бар. Для определения точек плавления шихта из кварца (перекристаллизованного аморфного кремнезема) и необходимого количества воды выдерживалась в запечатанных платиновых трубках при определенной температуре $5\text{--}10$ мин. После опыта образцы содержали и стекло, и кристаллы, что позволяло определить точку плавления SiO_2 при различных давлениях H_2O . Кроме того, присутствовало некоторое количество аморфного кремнезема (в виде мельчайших шариков), выпавшего при охлаждении из сопутствующей газовой фазы. Растворимость кварца определяли по потере веса маленьких зерен кварца, которые после опыта на 10 мин погружались в холодную плавиковую кислоту для растворения с их поверхности аморфного кремнезема, осажденного после охлаждения платиновой ампулы.

Растворимость воды в расплавленном кварце определялась методом прироста веса, так как метод потери веса, примененный еще Р. Горансоном [175], не давал стабильных результатов. На графике (рис. 4) видно, что выше четвертой точки ($t=1160^{\circ}$ и $P=1500$ бар), в которой находятся в равновесии кварц, тридимит, жидкость и газ, с повышением давления происходит весьма незначительное понижение точки плавления, даже в случаях (от 6 до 9,7 кбар), когда содержание кремнезема в газовой фазе изменяется от 20 примерно до 75%. Выше давления 9,7 кбар существует только одна флюидная фаза с кремнеземом. Состав этой фазы может изменяться от чистой воды до почти чистого кремнезема.

Изменения содержания кремнезема в водяном флюиде в зависимости от давления и температуры отражены на диаграмме (рис. 5). Видно, что растворимость кремнезема во флюиде при 2 кбар составляет 5—7% и в критической точке (второй конечной точке системы $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$) достигает 75%. В жидкости

(расплаве) при 2 кбар воды содержится 4,4%, выше 6 кбар количество воды быстро повышается и при достижении критической точки (9,7 кбар) составляет почти 25%.

Г. М. Андерсон и С. У. Бернхэм [161] исследовали растворимость кварца в воде в области температур $500\text{--}900^{\circ}\text{C}$ и давлениях $1000\text{--}10\,000$ бар, используя для этого жаропрочные сосуды высокого давления с внутренним обогревом.

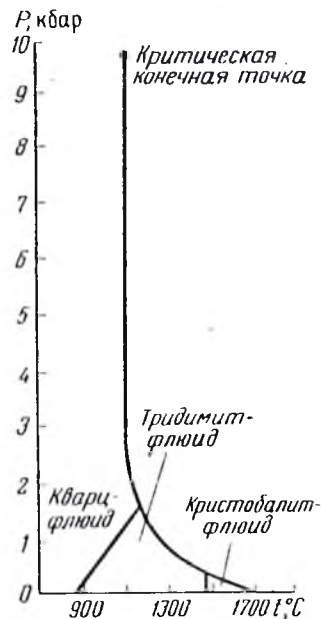


Рис. 4. Кривая плавления кремнезема в зависимости от давления при равновесии с водой. По Г. К. Кеннеди и др. [202]

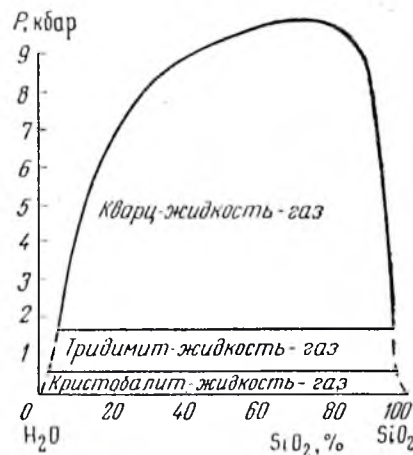


Рис. 5. Составы флюидных фаз вдоль верхней трехфазной границы в системе $\text{H}_2\text{O—SiO}_2$. По Г. К. Кеннеди и др. [202]

Результаты экспериментов представлены на графике (рис. 6) в виде изотерм. Как видно, увеличение температур от 500 до 900°C приводит к значительному росту растворимости кварца — от 0,4 до 1,8% при 1,5 кбар и от 1 до 8,6% при 8—9 кбар. Этими работами по существу было завершено исследование растворимости кварца в воде во всем интервале термобарических параметров, охватывающем практически все случаи природного минералообразования.

Интерес к растворимости SiO_2 в щелочных средах при высоких температурах и давлениях проявляли многие исследователи, особенно в связи с синтезом монокристаллов кварца [16, 89, 126, 173, 190]. В основном здесь применяли методику определения потери веса образца кварца после достижения равновесия в сис-

теме. Использовали также автоклавы с устройствами, позволяющими отбирать пробы непосредственно во время опытов. Во всех случаях было отмечено, что растворимость кварца с повышением щелочности возрастает, а растворимость аморфного кремнезема существенно превышает растворимость кварца. К. В. Краускопф [186] показал, что растворимость аморфной кремнекислоты мало изменяется в пределах рН от 0 до 9 и бы-

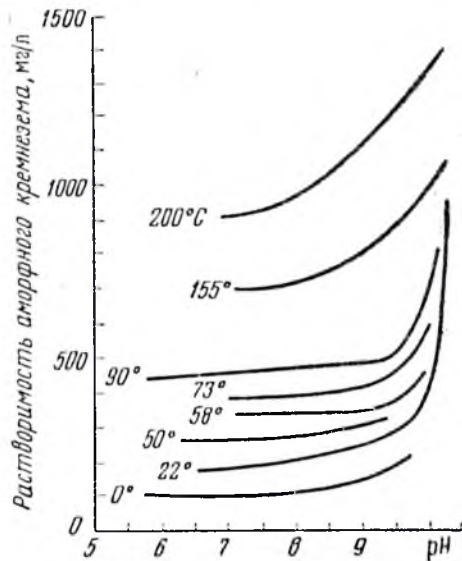
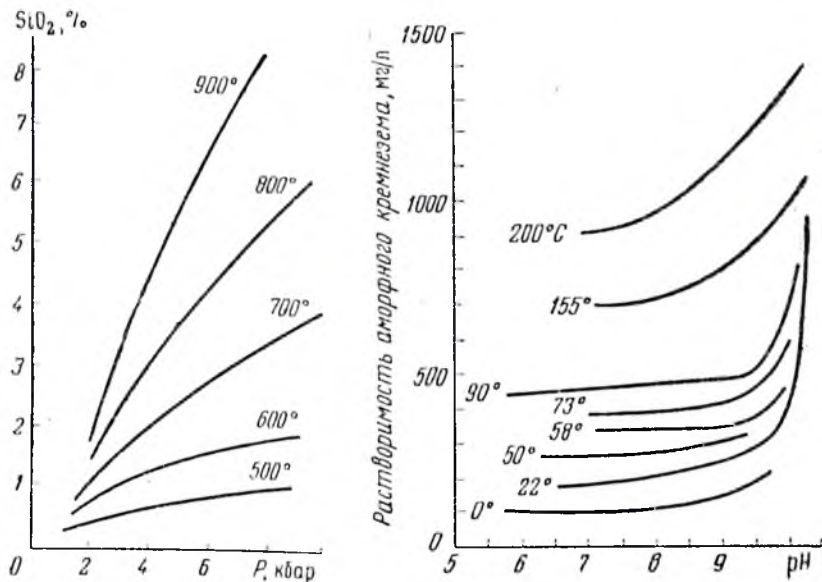


Рис. 6. Растворимость кварца в сверхкритической воде. По Г. М. Андерсону и С. У. Бернхэму [161]

Рис. 7. Зависимость растворимости аморфного кремнезема от щелочности раствора при различных температурах. По Г. Окамото и др. [198]

стро растет выше рН 9. Еще более убедительные данные приводит Г. Окамото и др. [198]. Полученные ими зависимости (рис. 7) наглядно показывают, что при температуре от 0 до 90°С концентрация растворенного кремнезема резко начинает возрастать также при рН выше 9. Но при более высоких температурах (155 и 200°С) существенное возрастание растворимости происходит уже, начиная от рН 7.

По данным Дж. Ван-Лайера и др. [203], растворимость кварца и аморфного кремнезема в 10^{-4} М растворе NaOH составляет при 25°С соответственно $1,8 \cdot 10^{-4}$ и $6,7 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, а при 90°С — $9,2 \cdot 10^{-4}$ и $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Повышение щелочности раствора до рН 13 (при 90°С) приводит к увеличению растворимости кварца до $6,7 \cdot 10^{-2}$ моль/кг; растворимость же аморфного кремнезема возрастает при этом примерно в 10 раз.

Растворимость аморфного кремнезема в зависимости от рН раствора при 25°С была исследована также в работах Г. Б. Александера [159, 160], К. У. Корренса [166], С. А. Гринберга и Е. У. Прайса [176].

О. Ф. Туттл и И. И. Фридман [126] изучили растворимость кремнезема в растворе едкого натрия в зависимости от изменения температуры и давления. Опыты осуществляли методом закалки в автоклавах емкостью 18 см³. После опыта фиксировали наличие жидких и кристаллических фаз, изучали их состав и, таким образом, выясняли равновесные соотношения. Опыты проводили при температурах 250, 300, 350, 400 и 500°С с растворами NaOH концентрацией от 1,5 до 38,8%. Было установлено, что в ряде опытов помимо обычного раствора («легкой» фазы) образуется прозрачное растворимое стекло («тяжелая» фаза), количество которого возрастало с увеличением концентрации NaOH. Содержание кремнезема в «легкой» фазе с ростом температуры уменьшается, что свидетельствует о ретроградной растворимости кварца.

Позднее Д. В. Мори и Дж. Хессельгессер [89] исследовали эту же систему при 400°С, причем сопровождали все опыты точными замерами давлений. Составы существующих фаз в области давлений от 240 до 2500 бар приведены по их данным в табл. 3.

Л. В. Брятов [16] изучил растворимость кварца в растворах гидроксида натрия в пределах концентрации 0,25—0,91 м. Так же, как и в работах Д. В. Мори и Дж. Хессельгессера [89] и А. Уокера [206], им было показано, что повышение концентрации раствора увеличивает растворимость кварца (в пределах $t = 348\text{—}400^\circ\text{C}$ и $f = 0,40\text{—}0,80$) только до концентрации NaOH 0,51 М, что обусловливается образованием (при более высоких

Таблица 3

Составы газа («легкой» фазы) и жидкости («тяжелой» фазы) в системе SiO₂ — Na₂O — H₂O при 400°С (в вес. долях)

Давление, бар	Газ			Жидкость		
	H ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂
240	0,998	0,001	0,001	0,229	0,200	0,571
400	0,992	0,003	0,005	0,242	0,195	0,563
700	0,968	0,012	0,020	0,251	0,192	0,559
800	0,960	0,013	0,027	0,261	0,186	0,553
1000	0,950	0,016	0,034	0,270	0,183	0,547
1200	0,913	0,027	0,060	0,277	0,181	0,542
100	0,88	0,035	0,085	0,281	0,179	0,540
2000	0,84	0,045	0,115	0,318	0,161	0,521
2500	0,77	0,062	0,168	0,35	0,156	0,494

концентрациях) «тяжелой» фазы. Величины растворимости кварца в зависимости от концентрации раствора приведены в табл. 4.

Видно, что эти данные довольно близки величинам, полученным Д. В. Мори и Дж. Хессельгессером [89], и заставляют усомниться в результатах О. Ф. Туттла и И. И. Фридмана [126].

И. Г. Ганесв и В. Н. Румянцев [35] экспериментально определили нижнюю границу расслоения в системе $\text{NaOH} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры, давления (плотности) и концентрации растворов. Выяснилось, что при 200° и концентрации $20-80$ г/л NaOH в интервале давлений $50-700$ кг/см² расслоения не отмечается. «Тяжелая» фаза впервые появляется при 250° , концентрации NaOH 60 г/л и давлении 50 кг/см².

Р. А. Лодиз и А. А. Боллмэн [190] определили растворимость кварца в 0,51 М растворах гидроксида натрия при температурах $300-400^\circ\text{C}$ и плотности растворителя $0,70-0,87$ г/см³. Результаты определения растворимости (табл. 5) по точкам общих параметров почти не отличаются от данных Л. В. Брятова [16].

Этим же исследователями были рассчитаны теплота растворения кварца и энтальпия для 0,51 м раствора NaOH при заполнениях сосудов раствором с $f=0,80, 0,85$ и $0,87$ и показано, что теплота растворения зависит в большей мере от степени заполнения сосуда, чем от температуры.

Данные по растворимости кварца в растворах гидроксида калия и натрия при температурах 600 и 700°C и давлениях соответственно 3 и 4 кбар (табл. 6) приведены в работе Г. М. Андерсона и С. У. Бернхэма [162].

Видно, что и здесь сохраняется прямая зависимость растворимости кварца от температуры, давления и концентрации растворов.

Таблица 4

Растворимость кварца в растворах гидроксида натрия.

По Л. В. Брятову [16]

$t, ^\circ\text{C}$	$f, \%$	Концентрация раствора	Потеря в весе, мг/см ³	Растворимость, мг/см ³	$\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в растворе	$\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ в «тяжелой» фазе	Примечания
393	71	0,91	79	39,9	2	4,3	Т. ф. есть
393	71	0,445	32,5	32,5	2	—	Сл. т. ф.
393	71	0,23	12,62	12,62	1,63	—	Т. ф. нет
348	80	0,91	61,3	61,3	1,09	—	То же
400	70	0,75	81,2	33,4	1,56	3,5	Т. ф. есть
400	40	0,75	98,5	16,9	1,72	3,24	То же

Т. ф. — «тяжелая» фаза.

Иной характер имеет растворимость кварца в растворах кислот. Известно, что только во фтористоводородной кислоте кварц и другие формы кремнезема бурно разлагаются с образованием летучего тетрафторида кремния. По отношению к другим кислотам SiO_2 при комнатной температуре ведет себя весьма устойчиво.

В. Н. Свешникова и Е. П. Данилова [120] изучили растворимость аморфного кремнезема (размер частиц 0,09 мм) в ортофосфорной кислоте при температурах 50 и 90°C и показали, что с ростом температуры растворимость повышается, а с увеличением концентрации кислоты — падает. Аналогичная зависимость выявлена при изучении растворимости аморфного кремнезема в азотной кислоте при температурах $36; 65$ и 95° [170].

Г. М. Андерсон и С. У. Бернхэм [162, 163] показали, что растворимость кварца в соляной кислоте при 600° и давления 3 кбар

Таблица 5

Растворимость кварца в водном 0,51 М растворе гидроксида натрия.

По Р. А. Лодизу и А. А. Боллмэну [190]

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Давление $P, \text{кг/см}^2$	Растворимость, г/л
300	500	21,1
320	750	22,1
340	1000	22,5
360	1250	23,3
380	1500	23,8
400	1750	24,4

Таблица 6

Растворимость кварца в растворах гидроксида натрия и калия.

По Г. М. Андерсону и С. У. Бернхэму

Раствор	Концентрация, моляльность	Температура, $^\circ\text{C}$	Давление, кбар	Растворимость, %	Продолжительность опыта, ч
KOH	0,010	600	3,0	1,04	47
KOH	0,0671	500	4,0	1,04	51,5
KOH	0,0671	600	3,0	1,29	32
KOH	0,0671	600	3,0	1,32	38
KOH	0,0671	600	3,0	1,42	39
KOH	0,0671	700	4,0	2,26	49
KOH	0,0671	700	4,0	2,32	43
NaOH	0,113	600	3,0	1,69	47
NaOH	0,113	600	3,0	1,71	45,5
NaOH	0,113	700	4,0	2,67	37
NaOH	0,113	700	4,0	2,76	28

для растворов HCl концентрацией 0,21 и 6,945 M составляет соответственно 0,95 и 0,62%, т. е. с повышением концентрации кислоты также падает.

Растворимости кремнезема в водных растворах солей посвящено относительно незначительное количество работ. М. М. Пирюкко [102] показал, что в водных растворах хлоридов натрия, кальция и магния, а также сульфата натрия и азотнокислого натрия при температурах 25,8 и 97°С растворимость кварца по сравнению с чистой водой уменьшается. При этом повышение температуры с 25,8 до 97°С приводит к возрастанию растворимости в 3—4 раза, а повышение концентрации растворителя значительно снижает растворимость. Отмечается также, что присутствие уголекислоты замедляет, а Mg и Ca — ускоряет установление равновесия.

Ван Лайер и др. [203] исследовали растворимость кварца в 10^{-2} M растворе буры и показали, что при повышении температуры от 60 до 100°С растворимость кварца повышается с $6,87 \cdot 10^{-4}$ моль/кг до $1,64 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Р. Л. Лернед и Ф. У. Диксон и Г. Танелл [187] определили, что растворимость кварца в водном растворе сернистого натрия концентрации 0,113 моль/кг при давлении 100 бар и температурах 100, 150, 200 и 250°С составляет соответственно 0,0783; 0,0799; 0,0806 и 0,0844 моль/кг. Указывается на линейное увеличение растворимости с повышением концентрации раствора и на более высокую (~на 8%) растворимость кварца в растворах сернистого натрия, чем в растворах NaOH эквимолярной концентрации. Это связывается с большей ионной силой растворов сернистого натрия, а также появлением в растворе дополнительных комплексов типа HSiO_2S^- .

Наиболее полно среди водных растворов солей растворимость кварца изучена в содовых растворах, что связано также с решением проблемы выращивания кристаллов синтетического кварца. Уже в одной из наиболее ранних работ [173] было показано, что при температурах 300, 350 и 450°С растворимость кварца в содовых растворах значительно выше, чем в воде. Однако в указанной работе не был определен коэффициент распределения SiO_2 между двумя образующимися во время опыта несмешивающимися жидкостями, поэтому полученные данные нельзя считать правильными. В. П. Бутузов и Л. В. Брятов [19] изучили эту же систему, но с учетом расслоения раствора на две фазы. Растворимость определяли, допуская, что сосуществующие фазы устойчивы после закалки. Результаты опытов представлены на графиках (рис. 8) в виде полибар «растворимости». Видно, что с ростом температуры и концентрации раствора растворимость кварца возрастает и во многом превышает растворимость кварца в чистой воде. Причем с ростом концентрации раствора, температурная зависимость растворимости кварца увеличивается. Дж. Внар и Г. Сабатье [214] показали, что в раз-

бавленных щелочных карбонатных растворах при температуре 500° и давлении 500 бар с увеличением концентрации растворимость кварца сильно возрастает. Наиболее высокая растворимость отмечается в калиевых растворах, относительно меньшая в натриевых и затем — в литиевых растворах.

Л. В. Брятов [16], исследуя вопрос о влиянии различных растворителей на растворимость кварца, провел ряд опытов с солями смешанного состава.

Им показано, что при 425°С и давлении порядка 300 атм в растворе, отвечающем по концентрации натрия 5%-ному раствору Na_2CO_3 и составленному из 1/4 NaCl и 3/4 Na_2CO_3 , растворимость понизилась (по сравнению с 5%-ным раствором Na_2CO_3) на 5%. В растворе хлорида натрия растворимость уменьшается в 10 раз. При замене 1/4 натрия в растворе Na_2CO_3 фтористым натрием растворимость остается прежней, а в чистом растворе NaF (с таким же содержанием натрия) — уменьшается на 40%.

Растворимость кварца в растворе NaCl (0,25 m) + NaHCO_3 (0,25 m) при температурах от 200 до 600°С и давлениях от 100 до 700 атм изучил Н. И. Хитаров [136]. Он показал, что растворимость кварца в этих условиях заметно возрастает по сравнению с чистой водой. Причем в области критической температуры при небольших давлениях (350—700 атм) кварц в этих растворах также имеет ретроградную растворимость.

И. Г. Ганеев [33] приводит результаты изучения растворимости кварца в хлоридно-натриевых растворах при температуре 250—500°. По его данным, как видно из табл. 7, растворимость кварца в растворе NaCl до 300° почти не отличается от растворимости в чистой воде. Но дальнейшее повышение температуры приводит к превышению растворимости по сравнению с чистой водой. Причем с увеличением концентрации NaCl в растворе растворимость кварца возрастает.

Возрастание растворимости кварца в растворе NaCl при высоких температурах И. Г. Ганеев связывает с гидролизным ме-

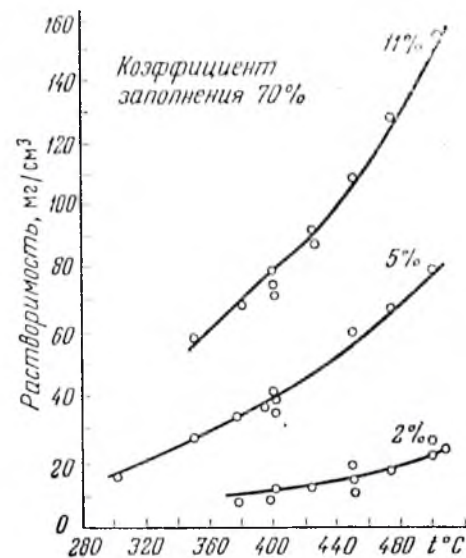


Рис. 8. «Полибары растворимости» кварца в растворах карбоната натрия. По В. П. Бутузову и Л. В. Брятову [19]

ханизмом растворения хлористого натрия в воде и смещением рН растворов в щелочную область в силу различий констант диссоциации гидроокиси натрия и соляной кислоты, образующихся при гидролизе NaCl. Однако эти данные нуждаются в проверке, так как противоречат результатам исследований растворимости кварца в хлоридно-натриевых растворах в более ранних работах [162, 214]. В частности, по данным Дж. Виар и Г. Сабатте [214], растворимость кварца при температуре 500° и давлении 500 бар в растворах хлоридов калия и натрия почти такая же, как в чистой воде.

При давлении 3,0 кбар и температуре 600°С растворимость кварца в растворе KCl различной концентрации практически остается неизменной и с повышением температуры до 700°С и давления до 4 кбар, наоборот, заметно падает с увеличением концентрации растворителя [162]. Растворимость кварца в растворе NaCl сопоставима с растворимостью в растворе KCl близкой концентрации (табл. 8).

Таким образом, растворимость кварца и аморфного кремнезема в воде изучена в широком диапазоне температур и давлений, охватывающем практически все возможные случаи природ-

ного гидротермального минералообразования. Доказаны рост растворимости кварца в воде с повышением температуры до 330°С в области трехфазного равновесия, существование ретроградной растворимости кварца в жидкой фазе при температуре выше 330°С и сверхкритической воде при давлениях до 700 атм и, вначале постепенное, а затем резкое возрастание растворимости с повышением температуры при давлениях выше 700 атм. Установлена вторая критическая точка (точка Q) в системе SiO₂—H₂O, отвечающая температуре 1080° и давлению 9,7 кбар.

Растворимость кварца и аморфного кремнезема в растворах щелочей относительно полно охарактеризована только для гидроокиси натрия. Менее изучена растворимость кварца в растворах гидроокиси калия. Показано, что растворимость кварца в растворах щелочей в докритической области повышается с ростом температуры, давления и концентрации щелочи. В области, примерно отвечающей критическим параметрам воды, растворимость кварца в растворах щелочей имеет ретроградный характер, связанный с появлением в системе так называемой «тяжелой» фазы, понижающей концентрацию в растворе щелочи и кремнезема.

В растворах кислот (в случае отсутствия фтор-а) растворимость кварца и аморфного кремнезема ниже, чем в чистой воде при тех же температурах и давлениях. С повышением температуры растворимость возрастает, а с увеличением концентрации кислот — падает.

Многочисленные данные по растворимости кварца и аморфного кремнезема в водных растворах солей показывают, что при

Таблица 7
Растворимость кварца в хлоридных растворах.
По И. Г. Ганеву [33]
(в г/л)

t, °C	1,5m NaCl	3,0m NaCl	4,5m NaCl	H ₂ O***
250	{ 0,66 } (90)* { 0,69 } (1110)**	0,66 } (90) 0,55 }	0,49 } (90) 0,46 }	0,60
300	{ 1,62 } (90)* { 1,10 } (1700)**	0,97 } (90) 0,90 }	0,85 } (90) 0,80 }	0,90
350	2,15 (90)*	1,74 (90)	1,61 (90)	1,30
400	{ 2,03 } { 2,22 } (65)* { 2,11 } (340)** { 2,12 }	2,28 } (75) 2,41 }	2,67 } (80) 2,30 }	1,75
450	{ 3,83 } { 3,66 } (60)* { 3,75 } (500)** { 3,77 }	4,94 (62)	5,35 (70)	2,10
500	{ 4,18 } (60)* { 3,98 } (~700)**	4,60 (65)	6,03 } 5,32 } (70) 5,45 }	2,40

* Коэффициент заполнения автоклава, %.

** Введенные нами в таблицу примерные значения давлений, атм.

*** Опыты при 1000 атм.

Таблица 8
Растворимость кварца в растворах хлористого калия и натрия.
По Г. М. Андерсону и С. У. Бернхэму [162]

Водные растворы	Концентрация, моляльность	Давление, кбар	Температура, °C	Растворимость, %	Продолжительность опыта, ч
KCl	0,7060	3,0	600	1,01	27
KCl	0,7060	3,0	600	0,99	25,5
KCl	0,7060	3,0	600	1,01	46
KCl	4,846	3,0	600	1,06	46,5
KCl	11,13	3,0	600	0,99	74
KCl	4,846	3,0	600	0,99	46
KCl	0,7060	4,0	700	2,01	35
KCl	0,7060	4,0	700	2,04	19
KCl	4,571	4,0	700	1,82	47
KCl	4,571	4,0	700	1,82	46
KCl	11,25	4,0	700	1,37	68,5
KCl	10,44	4,0	700	1,41	66
KCl	0,7060	4,0	700	3,13	19
NaCl	0,9060	3,0	600	0,98	43,5

относительно невысоких их концентрациях растворимость подчиняется закономерностям, характерным для растворимости кремнезема в воде. С повышением концентраций растворов область ретроградной растворимости кварца смещается в сторону более высоких температур. Наибольшую растворимость кварц имеет в водных растворах солей сильных щелочей и слабых кислот (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2S и т. п.), что в общем отражает общую закономерность увеличения растворимости с ростом щелочности растворов. Повышение концентрации таких растворов приводит к возрастанию растворимости кварца, но только в области, в которой не происходит расслоения раствора на «тяжелую» и «легкую» фазы. В водных растворах солей сильных или слабых оснований и сильных кислот растворимость кварца не превышает растворимости в чистой воде и с ростом концентрации растворов падает.

Состояние и механизм растворения кремнезема в воде и гидротермальных растворах

Особенности взаимодействия кремнезема с водой и гидротермальными растворами различного состава не могут быть поняты без учета электронного строения взаимодействующих атомов. Недавно этот вопрос был рассмотрен И. Г. Ганевым и В. И. Пахомовым [34], И. Г. Ганевым [31] и Б. М. Мицюком [86].

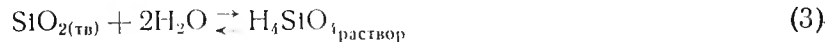
В невозбужденном состоянии атом кремния имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. В то время как внутренние *K*- и *L*-оболочки полностью заполнены, внешняя валентная оболочка *M* имеет: свободные одну $3p$ -орбиталь и пять ортогональных $3d$ -орбиталей, две $3p$ -орбитали полузаполненные и заполненную $3s$ -орбиталь. В возбужденном состоянии имеется по одному неспаренному электрону на каждой из $3s$ -, $3p_x$ -, $3p_y$ - и $3p_z$ -орбиталей; в этом случае гибридизация одного $3s$ и трех $3p$ -электронов приводит к возникновению четырех эквивалентных электронных состояний. Эти четыре гибридные sp^3 -орбитали играют основную роль в химии кремния и определяют склонность образовывать тетраэдрическую молекулу типа SiF_4 или SiO_2^{4-} , в которых кремний имеет координационное число (к. ч.) 4.

Подобное тетраэдрическое окружение атомов кремния характерно для большинства его кислородных соединений и связано с тем, что кремний не может деформировать внешние орбитали ионов кислорода в такой степени, чтобы преодолеть стерические ограничения. Но тем не менее наличие незаполненных $3d$ -орбиталей делает возможным возникновение силикатных ионов и с большими координационными числами, в частности, с к. ч. 5 и 6. Благоприятные условия для этого создаются особен-

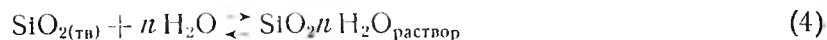
но в случае замены кислородного окружения кремния одновалентными ионами типа F^- и OH^- . Имеются многочисленные экспериментальные данные, указывающие на то, что кремний использует часть своих $3d$ -орбиталей для образования химических соединений с к. ч. 6. Это наблюдается в кремнефтористоводородной кислоте $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ и ее солях — криптогалите $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, гнератите K_2SiF_6 , малладрите Na_2SiF_6 и т. п., пирофосфате кремния SiP_2O_5 , минерале таумастите — $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 2\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$, силикомолибдатном комплексе $\text{H}_3[\text{Si}(\text{MoO}_4)_6]$, а также в промежуточных комплексных соединениях, в которых кремний имеет к. ч. 5 (типа $\text{H}[\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$). В этих случаях при координаровании атомов кремния в связях $\text{Si}-\text{O}$ с атомами, обладающими высокой электроотрицательностью (H , C , P , F), происходит оттягивание электронов из связей $\text{Si}-\text{O}$, с удлинением их и увеличением к. ч. кремния. Т. е. имеет место sp^3d и sp^3d^2 -гибридизация электронов с образованием донорноакцепторной связи. Это предопределяет особенности состояния и механизма растворения кремнезема в воде и гидротермальных растворах.

В настоящее время большинством исследователей признается, что при взаимодействии кварца (или других минеральных форм кремнезема, а также силикатов) с водой и водными растворами кремний может находиться в последних в зависимости от конкретных условий (рН среды, температуры, давления, состава раствора и др.) в виде мономерных молекул кремневой кислоты, продуктов ее полимеризации, а также ионов различной сложности, образующихся в щелочной среде при диссоциации кремневых кислот или в кислых растворах при наличии в них фтора.

Полагают [1, 87, 159], что мономерная форма растворимого кремнезема в воде представлена ортокремневой кислотой, образующейся в результате денолимеризации гидратированной поверхности кремнезема:



или

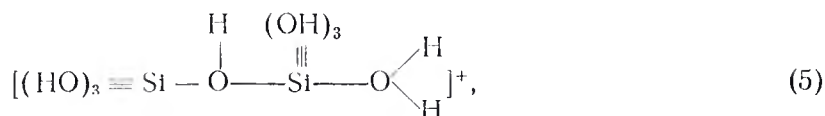


Но, как справедливо отмечает ряд исследователей [31, 34, 86], в настоящее время нет прямых экспериментальных данных о строении и составе молекул мономерной кремневой кислоты, находящейся в водных растворах. Исходя из результатов рентгеноструктурного исследования геля кремневой кислоты с различным содержанием воды, Б. М. Мицюк и др. [107] определили, что кремний в гелях имеет к. ч. 5,8—5,7. Эти авторы допускают, что состав молекул кремневой кислоты имеет вид $[\text{Si}(\text{OH})_4 2\text{H}_2\text{O}]$. Образование такого аквакомплекса происходит вследствие увеличения электроноакцепторных свойств атомов кремния при

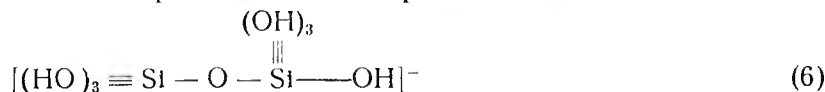
гидролизе связи Si—O—Si с образованием связи Si—OH. И. Г. Ганеев [30], основываясь на квантово-химических свойствах кремния, полагает, что в мономерной кремневой кислоте кремний находится в шестерной координации, и кислота может быть представлена формулой $H_2[Si(OH)_6]$. Им приводятся результаты исследований и сопоставления спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), выполненных на ядрах Si—29 в водных растворах соли $(NH_4)_2SiF_6$ с доказанным (по спектрам ЯМР на ядрах F—19) октаэдрическим окружением кремния и в гомогенном кремнеосодержащем щелочном растворе [32]. Спектры оказались идептическими, что позволило И. Г. Ганеву сделать вывод об одинаковом октаэдрическом окружении кремния в изученных кислых и щелочных растворах.

Мономерная кремневая кислота весьма неустойчива и склонна к полимеризации. Это связано, как подчеркивалось выше, с возрастанием электронно-акцепторной способности кремния, находящегося в связи Si—OH, и более активным вследствие этого взаимодействии его с электроннодонорными ионами OH^- и F^- .

Наиболее удовлетворительную трактовку в настоящее время получил процесс полимеризации кремневой кислоты как процесс каталитический [1]. В роли катализатора выступают такие компоненты, как HF и H^+ (в сильноокислой среде) и ионы OH^- — в слабощелочных и щелочных растворах. Реакции полимеризации кремневой кислоты протекают таким образом, что в присутствии указанных компонентов возникают весьма активные промежуточные соединения, в которых кремний характеризуется увеличенным координационным числом. В частности, как показал В. В. Стрелко [123], в сильноокислых растворах ($pH < 2-3$) это может быть положительно заряженный пятикоординационный комплекс



который, пройдя переходное состояние, приводит к образованию силоксанной связи $(HO)_3 \equiv Si - O - Si \equiv (OH)_3$ с выделением воды и протона. В растворах с $pH > 2-3$ может возникнуть отрицательно заряженный пятикоординационный комплекс типа



с дальнейшим отделением гидроксила и возникновением силоксанной связи.

На основании исследований [1] установлено, что наиболее интенсивно (с образованием гелей) полимеризация кремневой кислоты происходит в близонейтральных ($pH 5-7$) растворах.

С повышением щелочности растворов вследствие увеличения степени диссоциации кремневых кислот полимеризация их уменьшается и минимально проявляется при $pH 13,8$. Замедление полимеризации отмечается также в кислых растворах при $pH 3,0-3,5$. Это объясняется, возможно, общим недостаточным количеством образования силикатных ионов в таких условиях. Добавление в раствор сильных электролитов ускоряет деполимеризацию кремнекислот, а повышение температур способствует увеличению скорости полимеризации.

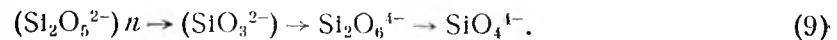
Степень диссоциации ортокремневой кислоты H_4SiO_4 в воде при обычных температурах весьма незначительная [1].

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_3SiO_4^-]}{[H_4SiO_4]} = 2,2 \cdot 10^{-10}; \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [H_2SiO_4^{2-}]}{[H_3SiO_4^-]} = 2,0 \cdot 10^{-12}; \quad (8)$$

$$K_3 = K_4 = 1,0 \cdot 10^{-12}.$$

С повышением температуры константы диссоциации кремневой кислоты заметно повышаются, что должно приводить к возрастанию в растворе доли силикатных ионов. Но особенно резко доля таких ионов увеличивается при повышении щелочности растворов. Р. К. Айлер [1], например, приводит данные о том, что основной формой нахождения кремния в растворе с pH от 10,9 до 13,6 является ион $Si_2O_5^{2-}$, а при $pH 13,6-13,8$ — SiO_3^{2-} . Б. Н. Рыженко и Н. И. Хитаров [115], основываясь на экспериментальных данных по изменению величины среднего заряда силикатных ионов в зависимости от концентрации щелочных металлов и отношения $Na : Si$, показали (рис. 9), что в температурном интервале от 50 до 250° в разбавленных растворах $NaOH + SiO_2$ при увеличении отношения $Na : Si$ от 0 до 10 происходит переход молекулярной незаряженной формы кремнезема в преимущественно одно- и двухзарядные ионы (типа $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$); в концентрированных растворах $NaOH + SiO_2$ по мере увеличения отношения $Na : Si = 1 \rightarrow 2 \rightarrow 5 \rightarrow 10$ происходит переход молекулярной незаряженной формы в ионные с таким средним зарядом на 1 атом кремния, что наиболее вероятными формами ионов будут

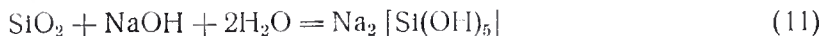


Однако приводимые данные о строении и составе силикатных ионов также не являются общепризнанными. Ряд исследователей [1, 30, 36] полагают, что в силикатных растворах может происходить образование ионов типа $Si(OH)_5^-$ и $Si(OH)_6^{2-}$, в которых кремний имеет соответственно к. ч. 5 и 6, при этом в работе И. Г. Ганеева [30] процесс растворения кварца в щелочном рас-

воре рассматривается как гидролиз силоксаных связей с формированием гидрооксисиликатных комплексов по реакциям



в сильно щелочных растворах или



в менее щелочных растворах.

Образование сложных комплексных соединений кремния подобно типу в сильнощелочной среде Б. М. Мицюк [86] считает маловероятным. Он полагает, что наличие связей типа $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$, характерных для сильно ионизированной кремневой кислоты, способствует повышению электронной плотности на атоме кремния, что приводит к уменьшению его электроноакцепторных свойств, т. е. подавляет способность к комплексообразованию.

Еще более разноречивые данные имеются о состоянии кремнезема в надкритических водных флюидах. Ряд исследователей [185, 196] полагает, что и в этом случае растворенный кремнезем представлен мономерной ортокремневой кислотой; другие указывают на возможность существования кроме нее комплексов типа $\text{SiO}_2(\text{OH})_6$ или смеси их с молекулами $\text{Si}(\text{OH})_4$ [165] и аквакомплексов типа $\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot n$ [163]. И. Г. Ганеев [31] допускает, что процесс растворения кремнезема в воде особенно при высоких

температурах можно представить не как взаимодействие его гидратированной поверхности с молекулами воды, а как реакцию кремнезема с диссоциированной частью воды, т. е. его гидролитическим расщеплением. Этим он объясняет синхронное изменение растворимости кремнезема с изменением K_w воды. С этой точки зрения более вероятным при высоких температурах и давлениях представляется возможность образования комплексов типа $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$, в которых кремний характеризуется октаэдрической координацией.

При сопоставлении скоростей растворения кремнезема в воде при различных условиях [86] было замечено, что в интервале температур от 500° до комнатной и давлений соответственно от 90 до 0,1 МПа (от 900 до 1 атм) существуют зависимости, близко подчиняющиеся уравнению [185]

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{KS(C_e - C)}{C_e} \quad (12)$$

где C — концентрация кремневой кислоты в растворе; C_e — равновесная концентрация кремневой кислоты; K — константа скорости; S — поверхность кварца.

Это уравнение может указывать на общность механизма растворения кремнезема во всем указанном интервале параметров и подтверждается тем, что в интервале температур 200—500° и высоких давлений (до 3000 атм) изотермы растворимости кварца представляют собой прямые линии, причем тангенс угла наклона их равен 2, т. е. растворимость кварца пропорциональна квадрату плотности водной смешанной фазы. Р. Мозебах [196] объясняет данную зависимость именно образованием в указанном интервале параметров ортокремневой кислоты при взаимодействии одной молекулы SiO_2 с двумя молекулами H_2O .

Таким образом, механизм растворения кремнезема в воде и гидротермальных растворах определяется как квантохимическими свойствами атома кремния, так и состоянием и составом воздействующих растворов. Основной формой нахождения кремнезема в воде и гидротермальных растворах является в зависимости от конкретных условий мономерная кремневая кислота, ее поликислоты, силикатные и фторидные комплексы. Данные о конкретной структуре и составе комплексов весьма разноречивы. Однако достоверно установлено, что в области кислых и нейтральных растворов резко преобладающими формами являются мономерная и димерная кремнекислота с различной величиной зарядов и во фторидных растворах — кремнефторидные комплексы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КВАРЦА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ХЛОРИДНЫХ, СУЛЬФИДНО-НАТРИЕВЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Приводимые в предыдущей главе данные позволяют с той или иной степенью достоверности оценить содержание и формы переноса кремнезема в гидротермальных растворах самого различного состава. Однако при изучении условий формирования хрусталеносных месторождений, а также поисках новых растворителей для выращивания кристаллов искусственного кварца надежность данных о его растворимости особенно важна, так как предопределяет дальнейшие суждения о многих сторонах природного и искусственного кристаллогенеза. В связи с этим мы предприняли дополнительные исследования и попытались определить растворимость кварца в гидротермальных растворах, близких по составу к природным хрусталеобразующим, а также совместно с Л. Н. Хетчиковым, Г. Т. Остапенко и В. П. Орловой [100, 110] изучили растворимость кварца в растворах сульфидов натрия и фторидов калия, натрия и аммония, учитывая высокую агрессивность их по отношению к кварцу и частый парагенезис последнего с сульфидными и фторсодержащими минералами.

Методика проведения опытов, оборудование и аппаратура

Опыты по определению растворимости кварца в гидротермальных растворах различного состава проводили по единой методике и с применением одинакового оборудования и аппаратуры. В основу методики был положен хорошо известный способ закалки, с успехом применявшийся в работах Г. К. Кеннеди [183, 184], В. П. Бутузова и Л. В. Брятова [19], Г. М. Андерсона и С. У. Бернхэма [161] и др. Сущность метода была описана выше при обзоре указанных работ.

Исходные растворы составляли на основе бидистиллата из одной и той же партии химических реактивов, сохраняемых в полиэтиленовой или стеклянной запарафинированной посуде. При этом растворы из легко гидролизующихся и нестойких соединений (Na_2S , NH_4F) составляли каждый раз непосредственно перед заливкой и закрытием автоклава. Устойчивые растворы (бикарбонаты, хлориды и фториды щелочных металлов и т. п.) приготавливали в количестве 4—5 л и хранили в герметично закрытой полиэтиленовой посуде.

Для опытов использовали выпускаемые нашей промышленностью стандартные реактивы марки «х. ч.». Содержание кремнезема в них, постоянно контролируемое химическими анализами (весовым и колориметрическим методами), составляло не более 0,005%. В приготавливаемых растворах 1—5%-ной концентрации количество кремнезема в растворе не превышало первых единиц миллиграмм на литр, что вполне удовлетворяло точности проводимых исследований.

В качестве исходных образцов брали природный монокристаллический кварц из пегматитовых месторождений Казахстана, содержащий ничтожные ($n \cdot 10^{-3}\%$) количества элементов-примесей. Образцы кварца выпиливали в виде кубиков или пластинок весом порядка 5—14 г. Контроль за чистотой образцов осуществляли просмотром их под биноклем. Перед взвешиванием образцы промывали в соляной кислоте (1:1), а затем в дистиллированной воде, выдерживали в течение 1—2 ч в сушильном шкафу при температуре 150—200°С. Взвешивали образцы на весах марки АДВ-200 с точностью до четвертого знака.

Опыты до температуры 280°С проводили в автоклавах объемом 150 см³ с фторопластовым, герметично закрывающимся вкладышем (рис. 10). Корпус сосуда, изготовленный из стали марки ЭИ-576, позволял во время опытов достигать давления 50 МПа. Для более точных замеров температур в корпусе автоклава и уплотняющей пробке сделаны осевые отверстия для термопар.

Опыты при более высоких температурах (до 500°С) и давлениях (до 150 МПа) проводили в автоклавах объемом 0,2, изготовленных из сплава ЭИ-437Б. Особенностью этих автоклавов

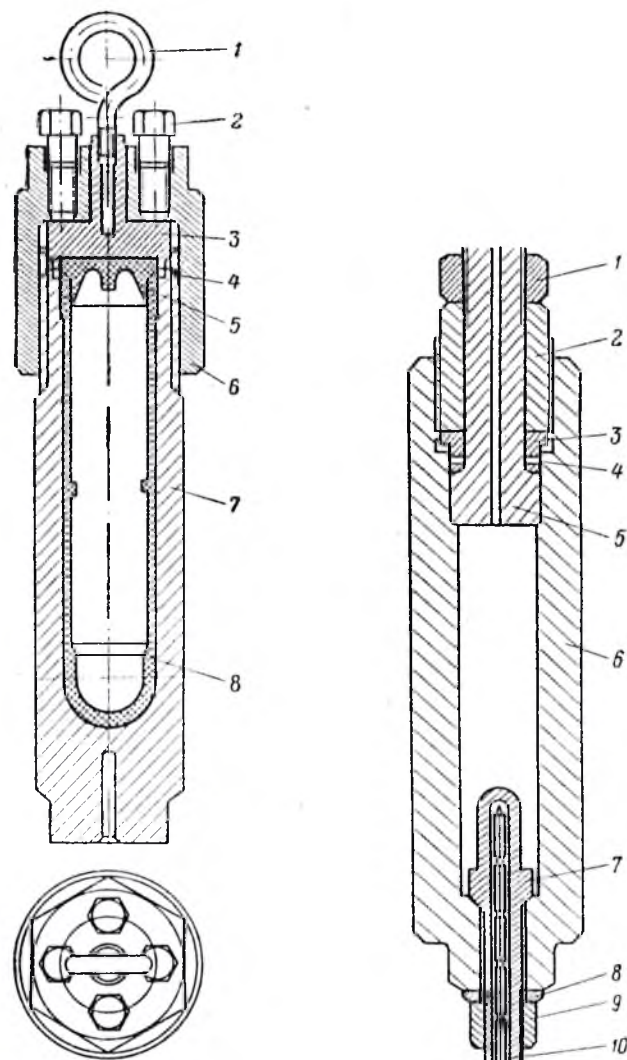


Рис. 10. Схема автоклава, применявшегося для определения растворимости кварца до температуры 280°С и давлений до 50 Па.

1 — рем-болт; 2 — болт; 3 — пробка стальная; 4 — прокладка медная; 5 — пробка фторопластовая; 6 — гайка; 7 — корпус; 8 — футеровка

Рис. 11. Схема автоклава, применявшегося для определения растворимости кварца до температуры 500°С и давлений до 150 Па.

1, 2, 9 — гайки; 3, 5 — втулки; 4 — прокладка медная; 6 — корпус; 7 — корпус термопары; 8 — шайба; 10 — термопара

(рис. 11) является наличие небольшого внутреннего кармана для ввода термопар внутрь автоклава. Образец кварца и раствор помещали в платиновую ампулу, запаивали и вставляли в автоклав, который для создания компенсирующего давления заливали с соответствующим коэффициентом заполнения дистиллированной водой.

Заряженные автоклавы помещали в шестисекционную нагревательную качающуюся печь, конструкция которой обеспечивала создание во всем рабочем объеме равномерного теплового поля (рис. 12). С этой целью пространство между отдельными гнездами для автоклавов было залито алюминием. В качестве теплоизоляционного материала применяли крошку из ультралегковесного кирпича. Измерение и регулировку температуры в печах осуществляли с помощью хромель-алюмелевых (ХА) термопар. Измерение температуры в автоклавах проводили хромель-канелевыми (до 400°) и хромель-алюмелевыми (>400°) термопарами. Точность измерения температуры составляла ±2°С. Показания температуры снимались на электронных потенциометрах типа ЭПВ2-01. Периодически эти показания проверяли потенциометром КП-59. Заданную температуру поддерживали с помощью электронных потенциометров типа ЭПВ2-11а, градуированных ХА и с регулировкой по обычному методу обратной связи. Благодаря такой схеме температура поддерживалась на заданном уровне с колебаниями ±3°С.

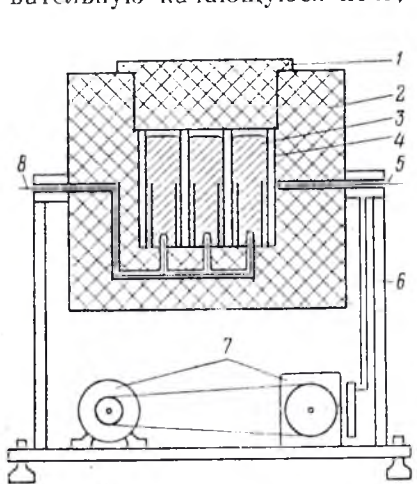


Рис. 12. Схема секционной нагревательной качающейся печи.

1 — крышка печи; 2 — корпус печи; 3 — корпус автоклава; 4 — алюминий в зазорах между автоклавами; 5 — регулирующая термопара; 6 — опоры печи; 7 — электродвигатель и привод для качания печи; 8 — показывающая термопара. Крестообразной штриховкой показана теплоизоляция

поддерживали с помощью электронных потенциометров типа ЭПВ2-11а, градуированных ХА и с регулировкой по обычному методу обратной связи. Благодаря такой схеме температура поддерживалась на заданном уровне с колебаниями ±3°С.

Ввод печей в режим осуществляли вручную путем постепенного увеличения напряжения с помощью регулятора напряжения РНО-250—10. В режиме печи питались непосредственно от сети. Поочередное включение и выключение их осуществлялось регулирующим устройством потенциометра ЭПВ2-11а.

Закалку проводили после отключения печей от электросети путем вбрасывания автоклавов в емкость с холодной проточной водой. Автоклавы вскрывали через 5—10 мин после закалки. Образцы исследуемого кварца промывали в дистиллированной воде, затем выдерживали 1—2 ч в сушильном шкафу при температуре 150—200°С и взвешивали с точностью до четвертого

знака. Определенная таким образом потеря веса образца представляла собой величину растворимости кварца в жидкой или смешанной фазе залитого раствора.

Основное количество опытов (более 450) было проведено при температурах 200 и 280°С; часть опытов (около 50) выполнена при температурах 100 и 400°С. Коэффициенты заполнения изменяли от 0,25 до 0,80.

Опыты с коэффициентом заполнения ниже 0,78 при выбранной температуре 100—280°С проходили в гетерогенных условиях (кварц—жидкость—пар). Весовые доли (в процентах) для жидкости и пара, которые необходимо учитывать при расчете растворимости, определялись на основании данных по их удельным объемам при соответствующих температурах и давлениях двухфазного равновесия [28]. Расчет производился по формуле

$$X_{ж} = \frac{100(V_{пар} - \frac{1}{f})}{V_{пар} - V_{ж}}, \quad (13)$$

которая следует из условия постоянства объема автоклава

$$m_{ж}V_{ж} + m_{пар}V_{пар} = V, \quad (14)$$

где $X_{ж}$ — весовая доля (в процентах) жидкой фазы в системе; f — коэффициент заполнения автоклава водой при комнатной температуре; $V_{пар}$ и $V_{ж}$ — удельные объемы пара и жидкости при данных температуре и давлении; $m_{ж}$ и $m_{пар}$ — массы жидкости и пара; V — объем автоклава.

В табл. 9 даны значения весовых долей жидкой фазы, рассчитанные для этих же температур по формуле (13).

Пересчет концентрации растворенного кремнезема при коэффициенте заполнения 0,75 и выше производился на количество жидкости, залитой в автоклав, поскольку масса газовой фазы уже при $f > 0,75$ чрезвычайно мала.

При коэффициенте заполнения <0,6 потерю веса образца относили только к количеству жидкой фазы, находящейся (при условиях опыта) в равновесии с паром. Долей кремнезема, растворенного в паре при температурах 200 и 280°С, пренебрегали,

Таблица 9
Весовые доли жидкой фазы при различных температурах

Коэффициент заполнения автоклава	280° С	200° С	100° С
0,25	90,7	97,7	99,8
0,50	97,7	99,3	99,90
0,60	98,8	99,6	99,96
0,75	100,00	99,86	99,98

Таблица 10

Сопоставление растворимости кварца и содержаний кремнезема в растворах после опытов (t 280°, давление ~17,5 МПа)

№ опыта	Состав раствора	Растворимость SiO ₂ , г/кг		
		по потере веса	по химическим анализам раствора	
			после вскрытия автоклава	через 5—10 суток
350/51	5% Na ₂ S	36,73	36,99	1,75
357/51	5% Na ₂ S	35,95	35,15	0,01
354/50	3% Na ₂ S	18,73	17,4	0,837
5/4	1% NaF	0,700	0,730	0,14
6/3	1% KF	0,782	0,650	0,13
3068/2104	H ₂ O	0,580	0,530	0,15
3061,8648	0,5 MNaCl	0,706	0,690	0,13

поскольку количество самого пара даже при $f=0,25$ не превышает соответственно 10 и 3%, а растворимость в нем кварца ничтожна.

Полученные результаты по растворимости кварца периодически контролировали непосредственным химическим определением кремнезема в растворе после опытов. В тех случаях, когда раствор анализировался сразу же после вскрытия автоклавов, содержание кремнезема почти не отличалось от данных по растворимости, установленных методом потери веса образца. Если же раствор анализировался через несколько суток после опыта, результаты были совершенно несопоставимы (табл. 10).

Растворимость кварца в растворах, отвечающих составу газожидких включений в кристаллах кварца и в природных минерализованных водах

Изучение состава газожидких включений в кристаллах искусственного кварца и других минералов подтвердило в целом соответствие составов газовой и жидкой фаз включений и «маточных» растворов [132, 134]. Это позволяет с большей уверенностью использовать данные о составе индивидуальных газожидких включений, а также водных вытяжек из кристаллов природного кварца для выяснения состава хрусталеобразующих растворов.

Определению состава газожидких включений в кристаллах кварца методом водной вытяжки посвящена обширная литература, обзор которой дан в работе И. Л. Ходаковского [142]. Значительно менее изучены составы газовой и жидких фаз в индивидуальных включениях. Но эти данные представляют для

нас наибольший интерес, так как отражают не валовый, а конкретный состав растворов на определенной стадии роста кристалла. В табл. 3 представлены наиболее достоверные данные о составе жидкой фазы во включениях из кристаллов кварца различных хрусталеносных месторождений [81—84]. Наиболее широко распространены во включениях хлоридные натриевые, хлоридно-бикарбонатные натрий-кальциевые и сульфатно-хлоридные натриевые растворы с концентрацией, достигающей 150 г/л и в среднем составляющей 30—60 г/л.

В газовой фазе включений, как правило, обнаруживаются CO₂, SO₂, H₂S, NH₃, H₂, O₂, F₂, Cl₂ и редкие газы; в высокотемпературном кварце преобладают H₂+SO₂+H₂S+NH₃+F₂+Cl₂, в среднетемпературном — углекислота и в низкотемпературном — компоненты воздуха [52].

Растворимость кварца и других минеральных форм кремнезема, как было показано выше, определяется прежде всего величиной щелочности растворов и концентраций в них ионов фтора. Поэтому, прежде чем перейти к изложению экспериментальных данных, необходимо определить граничные значения рН хрусталеобразующих растворов и содержания в них фтора. Представления о величинах рН хрусталеобразующих растворов могут быть получены при непосредственном измерении кислотно-щелочного потенциала в индивидуальных газожидких включениях в кристаллах кварца, по экспериментально установленным полям термодинамической устойчивости минералов, образующихся одновременно с кристаллами кварца, а также по характеру изменения рН растворов при взаимодействии их с вмещающими породами в условиях эксперимента.

рН растворов в индивидуальных включениях в кристаллах кварца не выходит за пределы 6,1—8,5 (см. табл. 2, 3) и в большинстве случаев составляет 6,5—7,0. Эти значения рН относятся к комнатной температуре и должны быть скорректированы для температур кристаллизации кварца, поскольку в составе газожидких включений помимо солей сильных кислот и оснований (в основном хлоридов щелочных металлов) присутствуют компоненты сильных оснований и слабых кислот, а также кислые газы. Соотношения указанных компонентов в растворах, как показали исследования [112, 113], существенно сказываются на активности водородных ионов (H⁺). В частности, зависимость (H⁺) для температурного интервала 100—300° от соотношения в растворе растворенной углекислоты и активности бикарбонатного иона может быть выражена уравнением

$$H^+ = \frac{K_1(CO_2)}{[HCO_3^-]y_1}, \quad (15)$$

где K_1 — первая термодинамическая константа диссоциации угольной кислоты, круглые и квадратные скобки обозначают со-

ответственную концентрацию и активность компонентов; U_1 — коэффициент активности бикарбонатного иона.

Основываясь на данных состава газовой-жидких включений в кристаллах кварца по методике, предложенной Б. Н. Рыженко [113, 114], нами было рассчитано изменение рН растворов в индивидуальных газовой-жидких включениях при повышении температуры от 25 до 300° (рис. 13). Как видно, рН растворов включений возрастает при этом на 1,5—2 единицы и может достигать значений порядка 10—11. Данное явление связано с

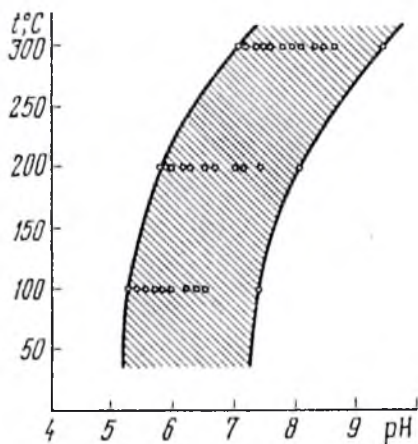


Рис. 13. Влияние температуры на изменение рН растворов газовой-жидких включений в кристаллах кварца

58, 59, 68]. В ряде случаев удается однозначно доказать одновременность роста отдельных зон кристаллов кварца с тем или иным процессом изменения вмещающих пород [5, 18, 103]. Мы попытались оценить рН хрусталеобразующих растворов по термодинамическим полям устойчивости основных и нередко практически мономинеральных новообразований (альбита, серицита или каолинита), сопутствующих кристаллизации кварца. Для этого на основании данных [37, 63, 64, 105] были построены изотермические сечения полей устойчивости указанных минералов для температур 200, 300 и 350° в зависимости от рН растворов и активности в них калия и натрия, принимая во внимание, что константы равновесия реакций серицитизации и каолинизации микроклина в водных растворах могут быть выражены через отношения концентраций соответствующих хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты [37]. Поскольку границы между полями калиевой и натриевой слюды с полевыми шпатами почти совпадают, а образование серицита (до 350°), по данным А. А. Попова [105], происходит даже из суще-

ственно натриевых растворов (с мольной долей калия $< 0,05$), оценивать значения рН следует с учетом суммарной активности в растворе калия и натрия. В составе растворов включений концентрация $Na^+ + K^+$ колеблется в пределах от 10^{-3} до 10^{-1} моль/л (см. табл. 3). Коэффициенты активности для однозарядных ионов в растворах с ионной силой от 0,3 до 2 определены экспериментально до температуры 350° и приведены в табл. 14. Принимая во внимание эти коэффициенты, было определено, что суммарная активность ($Na^+ + K^+$) в хрусталеобразующих растворах может составить $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Тогда рН хрусталеобразующих растворов, например, при температуре 300° может изменяться в зависимости от активности ($Na^+ + K^+$) от 3,5—4,5 до 7,5—8,5. Большим и меньшим значениям рН указанных пределов будут отвечать соответственно процессы альбитизации и каолинизации вмещающих пород. Ниже будет показано, что в хлоридных натриевых растворах микроклин замещается альбитом по типу монокристалл на монокристалл только до $pH < 11$. При больших значениях рН микроклин разлагается с образованием тонкозернистого агрегата альбита и анальцита. В природных условиях (хрусталоносные пегматиты, гидротермальные жилы) альбитизация блоков и зерен микроклина во время роста кристаллов кварца происходит по типу монокристалл на монокристалл. Это свидетельствует о том, что рН хрусталеобразующих растворов едва ли превышало 11. В пользу этого также свидетельствует показанное нами образование в сильно щелочных ($pH \sim 12,5 - 14$) растворах по кальцийсодержащим минералам (анортиту, кальциту, апатиту, флюориту и др.) гидросиликатов кальция типа окенита [6, 7]. В хрусталоносных месторождениях с интенсивно проявленным процессом альбитизации подобных образований не наблюдается.

Нижние значения рН едва ли могли быть меньше 4—5, так как каолинизация проявляется в самые завершающие стадии роста кристаллов при температурах порядка 200—150° при воздействии на породы слабоконцентрированных (сумма $(Na^+ + K^+) - 10^{-2} - 10^{-4}$ моль/л) растворов. Кроме того, вследствие активного взаимодействия кислых растворов с вмещающими породами растворы неизменно должны нейтрализоваться [104].

Результаты оценки кислотности — щелочности хрусталеобразующих растворов, по данным газовой-жидких включений в кристаллах кварца и полям термодинамической устойчивости сопутствующих минералов, как видно, очень близки и находятся в общем соответствии с оценкой рН гидротермальных растворов, формирующих месторождения других полезных ископаемых [97, 105]. Особенно важно, что рН хрусталеобразующих растворов хотя и может достигать относительно высоких (до рН 11) величин, но в основном испытывает незначительные колебания (на 1,5—2 единицы) вблизи нейтральных значений.

На присутствие фтора в гидротермальных хрусталеобразующих растворах указывает широкое распространение флюорита или топаза, ассоциирующих с кварцем в камерных (миароловых) пегматитах [51, 54, 59, 60]. В гидротермальных хрусталеобразующих жилах флюорит встречается относительно редко, но ряд основных минералов гидротермально-измененных пород (серпичит, каолинит и др.) часто характеризуются аномально высокой фтороносностью [103]. Непосредственно о наличии фтора в гидротермальных растворах свидетельствует обнаружение его (концентрации до 10 г/л) в газовой-жидких включениях кристаллов кварца (см. табл. 2, 3).

Определяя экспериментально непосредственно растворимость кварца в растворах, близких к составу газовой-жидких включений, попытаемся установить на основании экспериментальных и расчетных данных максимально возможные концентрации и формы нахождения кремнезема в хрусталеобразующих растворах. В качестве исходных растворов были выбраны хлоридные натриевые, хлоридно-бикарбонатные натриевые, хлоридно-бикарбонатные кальций-натриевые растворы, а также менее распространенные, но достоверно установленные [83, 84] в индивидуальных включениях, сульфатно-хлоридные натриевые растворы. Концентрация растворов и соотношения в них компонентов подбирали согласно данным, приводимым в табл. 2, 3. В тех случаях, когда часть составной соли при комнатных условиях не растворялась, остаток ее засыпали в автоклав в нерастворенном виде. Опыты проводили при температурах 200, 250, 300 и 320°С и давлениях от 20 до 50 МПа, т. е. в таких условиях, при которых происходит образование основной массы природных кристаллов кварца. Относительно невысокие температуры требовались, несмотря на применение качающихся печей, длительного времени для установления равновесия: при 320, 300, 250 и 200°С необходимая продолжительность опытов составляла соответственно 5—7, 14 и 25 сут.

Результаты опытов показывают, что в хлоридных натриевых и сульфатно-хлоридных натриевых растворах растворимость кварца близка к растворимости в чистой воде (рис. 14). Заметно пониженную (по сравнению с чистой водой) растворимость кварца обнаруживает в хлоридных кальциево-натриевых растворах. Повышение концентрации хлоридных растворов приводит к заметному уменьшению растворимости кварца (табл. 11). Добавление в указанные растворы бикарбоната натрия в количествах, обычных для растворов включений, приводит к заметному (в 2—3 раза) возрастанию растворимости кварца, что связано с повышением рН растворов до величины 10—11. Но и в этих случаях растворимость кварца при температурах 300—320°С достигает всего лишь 2—2,5 г/л.

Введение в хлоридные натриевые растворы незначительных количеств фтора (5 г/л) в виде фторидов калия или натрия

практически не сказывается на растворимости кварца, но в 3—4 раза ускоряет время установления в системе равновесия. Однако добавление в раствор такого легко разлагающегося и гидролизующегося соединения, как фторид аммония концентрацией всего лишь 0,25% не только ускоряет установление в системе равновесия, но и повышает растворимость кварца в 2—2,5 раза.

Несмотря на значительное число опубликованных работ по изучению растворимости кремнезема в гидротермальных растворах, влияние изменения рН на растворимость кварца и аморфного кремнезема изучено только до температур 100°С [160, 186] и 200°С [198]. Поэтому для выяснения изменения растворимости кварца в зависимости от показанных выше значений рН хлусталеобразующих растворов были проведены специальные опыты при температурах 250, 300, 320°С и давлениях насыщенных паров. Измерения рН растворов осуществляли на лабораторном рН-метре-милливольтметре ЛПМ-60М. В качестве стандартов использовали буферные растворы с рН 1,68; 3,56; 4,01; 6,86; 9,18 при температуре 25°С. Электродом сравнения служил проточный хлорсеребряный электрод.

Результаты опытов отражены в табл. 12 и на рис. 15. Как видно, возможные содержания кремнезема в хрусталеобразующих

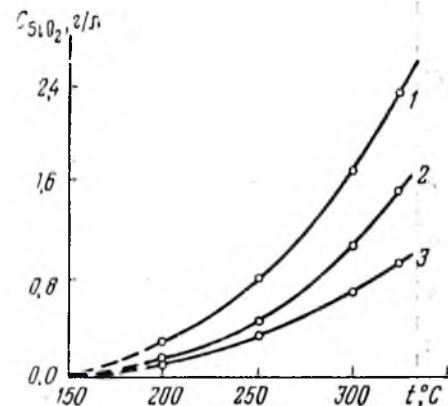


Рис. 14. Растворимость кварца в водных растворах состава: 1 — 1 н. NaCl+0,25 н. NaHCO₃; 2 — 1 н. NaCl+0,25 н. CaCl₂+0,25 н. NaHCO₃; 3 — 1 н. NaCl в интервале температур 200—320° при давлениях насыщенного пара

Таблица 11
Влияние концентрации растворов на растворимость кварца (среднее из трех определений) $t=300^{\circ}$, $P=50$ МПа

Состав растворов	Концентрация, м				
	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0
Хлоридный натриевый	0,760	0,740	0,690	0,690	0,610
Хлоридный кальциевый	0,670	0,650	0,600	0,640	0,520
Хлоридный натриево-кальциевый	0,770	0,730	0,700	0,680	0,600

щих растворах при рН 11 составляют для указанных температур соответственно 0,7; 0,1 и 1,3 г/л и превышают растворимость кварца при рН 5—8 в 1,5—2 раза. Подобное увеличение растворимости кварца в воде или нейтральных хлоридных растворах можно вызвать изменением температуры или давления соответственно на 100° или 50—60 МПа. В интервале значений рН 4—8 растворимость кварца остается практически неизмен-

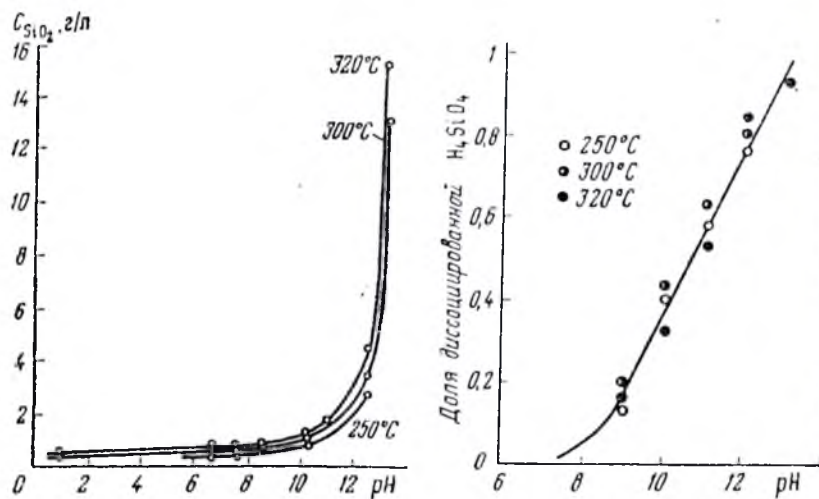
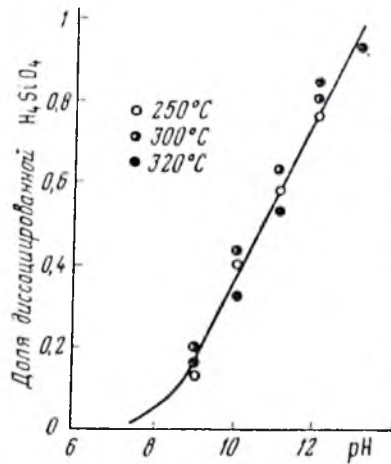


Рис. 15. Зависимость растворимости кварца от рН растворов при 250, 300 и 320° С и давлениях насыщенного пара

Рис. 16. Влияние рН растворов на соотношение доли недиссоциированной кремнекислоты и суммы силикатных ионов при температурах 250, 300 и 320° С и давлениях насыщенного пара



ной, но при дальнейшем повышении кислотности незначительно уменьшается и в растворах 1 м НСl составляет 500 мг/л. Допуская, что общая концентрация растворенного кремнезема состоит из мономерной ортокремневой кислоты, содержание которой не зависит от рН растворов [1] и силикатных ионов, была рассчитана относительная их доля в растворах различной

Таблица 12

Влияние рН растворов на растворимость кварца, г/л

Температура, °С	рН (при $t = 25^\circ$)					
	7	7,6	8,58	10,30	12,52	13,28
250	0,450	0,490	0,490	0,740	2750	Не опр.
300	0,685	0,640	0,770	1020	3490	13 280
320	0,743	0,815	0,850	1200	4400	15 300

щелочности—кислотности. Результаты расчетов показывают (рис. 16), что до рН 8,5 практически весь кремнезем находится в растворе в форме недиссоциированной кремнекислоты. При дальнейшем повышении щелочности в растворе начинает быстро возрастать доля силикатных ионов, которая при максимально возможных значениях рН для хрусталеобразующих растворов достигает порядка 0,4—0,5. Учитывая данные, приведенные в разделе «Состояние и механизм растворения кремнезема в воде и гидротермальных растворах» вероятнее всего допустить преобладание среди силикатных ионов одно- и двузарядных комплексов типа $H_3SiO_4^-$ и $H_2SiO_4^{2-}$.

Для определения растворимости кварца в термальных и минерализованных природных водах были отобраны воды из различных самоизливающихся источников и скважин Северного Кавказа и Закавказья. Воды отличались друг от друга составом, величиной рН и общей минерализацией (табл. 13). Отбор проб производили в полиэтиленовую герметично закрывающую посуду непосредственно на выходах источников и устья скважин. Начальное содержание кремнезема в водах определяли сразу же после взятия проб.

Растворимость кварца в этих водах изучили при температурах 200, 280 и 400° С и давлениях (рассчитанных по $P-f-t$ диаграммам для чистой воды) соответственно 2, 6 и 120 МПа. Результаты опытов отражены в табл. 13. Из ее рассмотрения следует, что растворимость кварца в природных минеральных и термальных водах различного состава мало отличается от растворимости в чистой воде. Здесь также отчетливо выражена взаимосвязь растворимости с температурой, которая особенно ярко проявляется при температуре выше 200° С. Не является неожиданным и рост растворимости с повышением щелочности вод: наиболее высокая растворимость кварца фиксируется в слабощелочных водах, а наименьшая — в слабокислых и нейтральных

Таблица 13

Растворимость кварца в природных минерализованных водах

Наименование источника	рН	Содержание SiO_2 на выходе из источника, мг/л	Растворимость кварца, мг/л			Общая минерализация, г/л
			200° С, $f = 0,78$	280° С, $f = 0,78$	400° С, $f = 0,70$	
Ессентуки № 17	7,2	29	390	824	3351	11,81
Боржоми	6,9	16	150	788	2739	6,4
Арзни	6,5	100	186	781	1906	11,27
Смирновский	7,0	32	137	659	1681	3,75
Бируте	6,0	Не опр.	138	719	1250	2,40

f — коэффициент заполнения автоклава.

водах, в составе которых преобладают ионы SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Таким образом, содержание кремнезема, находящегося в равновесии с кварцем при средних (250—320°С) температурах и давлениях (30—50 МПа), в растворах, отвечающих составу газовой-жидких включений, и в природных минерализованных водах составляет обычно 0,7—0,8 г/л, повышаясь в хлоридно-карбонатных натриевых растворах до 2—2,5 г/л. Такие относительно небольшие содержания кремнезема не могут объяснить аномально высокие его концентрации в растворах некоторых индивидуальных газовой-жидких включений в кристаллах кварца и в ряде природных минерализованных вод. Также трудно представить себе рост совершенных в структурном отношении кристаллов кварца из слабоконцентрированных относительно кремнезема растворов, какими они могут быть в условиях процесса серицитизации вмещающих пород (т. е. при рН порядка 5—9). Однако эти противоречия легко устраняются, если иметь в виду, что в природных хрусталообразующих растворах присутствовал фтор и значительная доля кремнезема находилась в высокополимеризованной и коллоидной формах. Возможность существования таких форм кремнезема в гидротермальных растворах неоднократно освещалась И. Г. Гансевым, Н. Г. Сретенской, Ф. В. Чухровым [30, 121, 149] и ниже будет показана нами экспериментально. Заметим лишь, что концентрация растворенного кремнезема, находящегося в равновесии с аморфным SiO_2 , в десятки и более раз превышает содержание кремнезема, равновесного по отношению к кварцу [1, 178, 198]. Поэтому при наличии в системе аморфного SiO_2 доля растворенного кремнезема может достигать существенных величин, многократно превышающих растворимость кварца.

Растворимость кварца в водных растворах сульфида натрия и фторидов калия, натрия и фтористого аммония

Использование однотипных пинакондальных срезов образцов кварца позволило установить характер и время наступления равновесия в системах исходный раствор — кварц. Полученные зависимости представлены в виде графиков содержания кремнезема — время опыта на рис. 17. В растворах фторидов калия, натрия и аммония равновесие при температуре 280°С наступает уже через 24 ч. В растворах сернистого натрия равновесие устанавливается несколько позже, через 35—40 ч после начала опыта. Повышение концентрации с 1 до 3% почти не сказывается на времени, необходимом для устранения равновесия.

Хотя растворимость кварца в растворах фторидов калия и натрия почти не отличается от растворимости в чистой воде, время наступления равновесия по фторидным растворам (при прочих равных условиях), наступает в 3—4 раза быстрее. Это свидетельствует о значительно больших скоростях растворения кварца во фторидных средах, чем в чистой воде.

Зависимость растворимости от коэффициента заполнения сосудов. Влияние коэффициентов заполнения автоклавов на растворимость кварца изучено для растворов сернистого натрия (1; 3 и 5%) фторидов натрия (1 и 3%), калия (1; 3 и 5%) и аммония (15%). Установленные зависимости отражены на графиках (рис. 18). Видно, что в условиях трехфазного равновесия растворимость кварца в растворах сернистого натрия и фтористого аммония относительно высокой (соответственно 5 и 15%) концентрации несколько падает с возрастанием коэффициента заполнения. В слабоконцентрированном растворе Na_2S такой зависимости не отмечается. В растворах фторидов натрия и калия растворимость кварца с изменением коэффициента заполнения сосудов обнаруживает слабую тенденцию к увеличению с ростом коэффициента.

Зависимость растворимости от концентрации растворов. В растворах сернистого натрия и фтористого аммония эта зависимость проявляется очень четко и имеет практически линейный характер (рис. 19).

В растворах фторида калия зависимость растворимости кварца от концентрации раствора проявляется намного слабее, хотя в интервале концентрации 1—10% и намечается слабый подъем кривой (рис. 20). Иной характер имеет эта зависимость для раствора фтористого натрия (см. рис. 20). Растворимость здесь (при температуре 280°) возрастает только до концентрации порядка 2,5%, а затем остается примерно на одном уровне. Это и понятно, поскольку растворимость самого фтористого натрия, как показали М. И. Равич и В. М. Валяшко [109], возрастает только до температуры 100°, а затем падает, составляя при 275° 2,56%. Интересно, что максимум растворимости кварца в растворе фтористого натрия приурочен на изотерме 280° именно к этой его концентрации.

Зависимость растворимости от температуры. Влияние изменения температуры на растворимость кварца изучено для 1; 3 и 5%-ных растворов сернистого натрия, 1—3%-ных фторидов калия и натрия и 1; 3; 5; 10; 15%-ных растворов фторида аммония. Результаты представлены в виде полибар растворимости на графиках (рис. 21—23). Как и следовало ожидать, растворимость кварца с повышением температуры возрастает. При этом относительное изменение растворимости в интервале 100—200° во всех растворах значительно меньше, чем в интервале 200—350°С. Аналогичное наращивание растворимости выше 200° от-

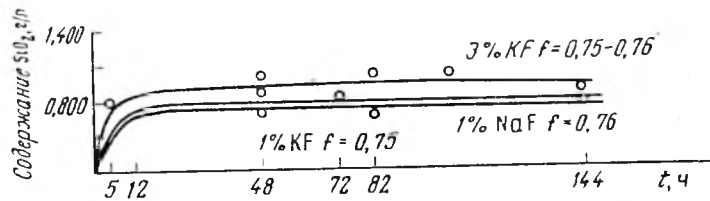


Рис. 17. Время установления равновесия в системе водный раствор — кварц при температуре 280° (составы растворов и коэффициенты заполнения автоклавов указаны на графиках)

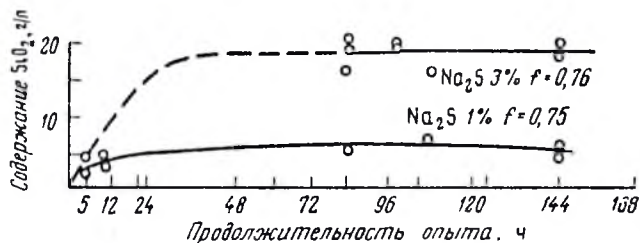


Рис. 18. Время установления равновесия в системе водный раствор — кварц при температуре 280° (составы растворов и коэффициенты заполнения автоклавов указаны на графиках)

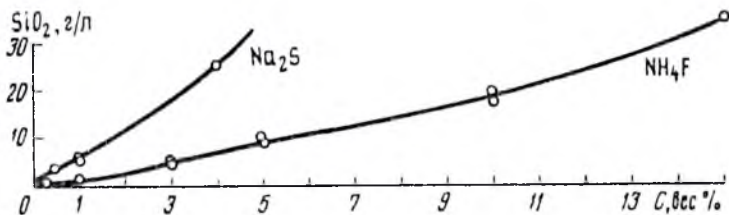


Рис. 19. Влияние концентрации (C) растворов сернистого натрия и фторида аммония на растворимость кварца при температуре 280° и давления насыщенных паров

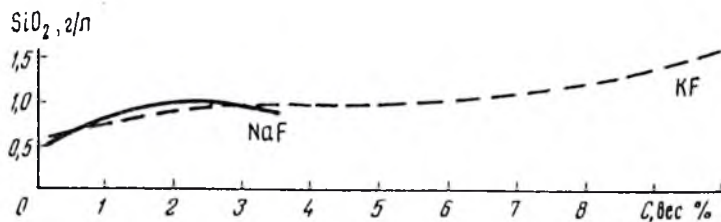


Рис. 20. Влияние концентрации растворов фторида натрия и калия на растворимость кварца при температуре 280° и давлении насыщенных паров

мечается, как известно, для воды и других растворителей [183]. Поэтому можно предположить, что при дальнейшем повышении температуры (выше 350°) растворимость кварца будет также значительно наращиваться. Несколько опытов при температуре 400° и давлении порядка 120 МПа подтверждают это предположение.

Приведенные выше экспериментальные данные показывают, что при одних и тех же условиях максимальной и весьма существенной растворимостью кварца обладает в растворах сернистого натрия, меньшей — в растворах фтористого аммония и незначительной — в растворах фторидов калия и натрия. Ниже приводится обсуждение причин,

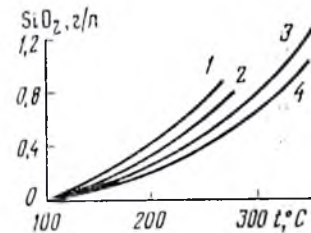


Рис. 21. Зависимость растворимости кварца от температуры в растворах фторидов натрия (кривая 1 — 3% NaF; 2 — 1% NaF) и калия (3 — 3% KF; 4 — 1% KF)

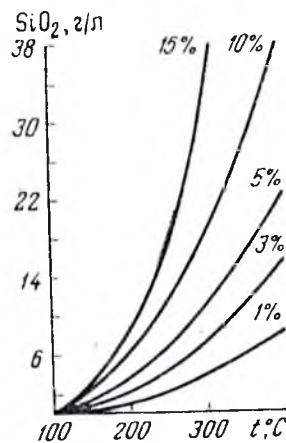


Рис. 22. Зависимость растворимости кварца от температуры в растворах фторида аммония

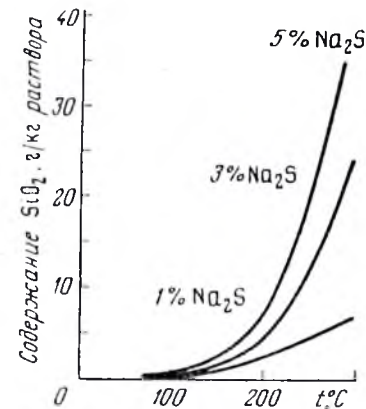
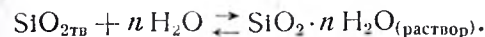


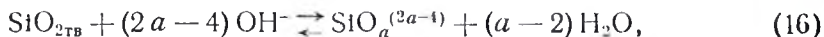
Рис. 23. Зависимость растворимости кварца от температуры в растворах сернистого натрия

обуславливающих различия в растворимости кварца в указанных растворителях.

Большинством исследователей, как было показано выше, признается, что растворение кварца в воде протекает по схеме



В щелочных растворах, как предполагают Р. А. Лодиз и А. А. Боллмэн [190], растворение происходит в основном за счет взаимодействия кварца с гидроксидом OH^-



где $a > 2$.

Вследствие этого под действием ионов $(\text{OH})^-$ в растворе образуются анионы типа SiO_3^{2-} .

Растворение кварца в водных растворах щелочей идет как по реакции (4), так и по реакции (16). Растворимость кварца в щелочных средах примерно на порядок величины больше, чем в чистой воде. Это дает основание считать, что преобладающими радикалами в растворе должны быть радикалы типа $\text{SiO}_a^{2(a-4)-}$ т. е. растворение кварца должно идти преимущественно по схеме (16).

Нетрудно заметить, что концентрация радикалов типа $\text{SiO}_a^{(2a-4)-}$ в растворе полностью определяется концентрацией гидроксила OH^- . Л. В. Брятов [16] и позднее Р. А. Лодиз и А. А. Боллмэн [190] показали, что растворимость кварца в растворе NaOH выше, чем в эквимольном растворе Na_2CO_3 , из-за меньшей концентрации в последнем гидроксила OH^- , а также неполного гидролиза Na_2CO_3 . В других водных растворах, по мнению этих исследователей, растворимость кварца должна определяться также степенью гидролиза растворителей. Если в растворах присутствует фтор, то помимо указанных типов кремнесодержащих комплексов, могут образовываться различные кремнефторидные комплексы [1, 116].

Гидролиз указанных солей при температурах до 300° и давлениях насыщенного пара был рассмотрен Г. Т. Остапенко в наших совместных работах по растворимости кварца [100, 110].

Гидролиз Na_2S как соли сильного основания и слабой кислоты сходен с гидролизом Na_2CO_3 , изученным в области повышенных температур Б. Н. Рыженко [113, 114], и протекает также по двухступенчатой схеме



Константы гидролиза по первой (17) и второй (18) ступеням будут следующими [114]:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} = \frac{ch_1^2(1-h_2^2) \cdot Y_{\text{OH}^-} \cdot Y_{\text{HS}^-}}{(1-h_1) \cdot Y_{\text{S}^{2-}}}, \quad (19)$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_s} \frac{(1+h_2)ch_1h_2\Phi Y_{\text{OH}^-} Y_{\text{H}_2\text{S}}}{(1-h_2)Y_{\text{HS}^-}}, \quad (20)$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — константа диссоциации воды; K_I и K_{II} — первая и вторая константы диссоциации сероводородной кислоты; c — ис-

ходная концентрация сернистого натрия в растворе, выраженная в единицах моль на 1 кг воды; h_1 — степень гидролиза иона S^{2-} (первая ступень гидролиза); h_2 — степень гидролиза иона HS^- , образовавшегося в результате гидролиза иона S^{2-} (вторая ступень гидролиза); Y_{OH^-} , Y_{HS^-} и т. д. — коэффициенты активности ионов OH^- , HS^- и т. д. в растворе; Φ — коэффициент, учитывающий часть сероводорода, остающуюся в растворе, от всего сероводорода, образовавшегося при гидролизе

$$\Phi = \frac{n^{\text{ж}}_{\text{H}_2\text{S}}}{n^{\text{ж}}_{\text{H}_2\text{S}} n^{\text{г}}_{\text{H}_2\text{S}}}, \quad (21)$$

где $n^{\text{ж}}_{\text{H}_2\text{S}}$ и $n^{\text{г}}_{\text{H}_2\text{S}}$ — числа молей сероводорода в жидкой и газовой фазе; если газовая фаза отсутствует, то $\Phi = 1$.

В наших опытах объемная доля газовой фазы была весьма малой (2—5%). Поэтому мы приняли $\Phi = 1$.

Из уравнений (19) и (20) были найдены выражения для степеней гидролиза по первой (h_1) и второй (h_2) ступеням

$$h_1 = \frac{-K_{\text{гидр}} + \sqrt{(K_{\text{гидр}}'')^2 + 4K_{\text{гидр}}c}}{2c}, \quad (22)$$

где

$$K_{\text{гидр}}'' = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} \cdot \frac{Y_{\text{S}^{2-}}}{Y_{\text{OH}^-} Y_{\text{HS}^-}} \cdot \frac{1}{(1-h_2^2)}, \quad (23)$$

где

$$h_2 = \frac{-(1+K'') + \sqrt{(1+K'')^2 + 4K''}}{2}, \quad (24)$$

где

$$K'' = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_I ch_1} \frac{Y_{\text{HS}^-}}{Y_{\text{OH}^-} \cdot Y_{\text{H}_2\text{S}}}. \quad (25)$$

Для вычисления h_1 и h_2 необходимо, как видно из этих уравнений, знать константы $K_{\text{H}_2\text{O}}$, K_I , K_{II} и коэффициенты активности ионов OH^- , HS^- , S^{2-} и молекул H_2S . В первом приближении можно принять, что $Y_{\text{H}_2\text{S}} = 1$, так как парциальное давление сероводорода невелико. Сложность расчета степеней гидролиза состоит в том, что для определения h_1 надо знать величину h_2 , а для нахождения h_2 нужно знать h_1 . Эта трудность преодолевается при расчете методом последовательных приближений, полагая в первом приближении $h_2 = 0$ [112, 113].

Влиянием давления на константы равновесия K_{H_2O} , K_1 и K_{II} можно пренебречь. Действительно, зависимость константы равновесия дается, как известно формулой

$$\frac{d \ln K}{dP} = \frac{\Delta Vi}{RT}, \quad (26)$$

где ΔVi — малые величины (изменения парциальных мольных объемов при соответствующих реакциях), максимальные же значения давлений насыщенных паров составляли 6—7 МПа. Также можно пренебречь влиянием давления на активность ионов. Поэтому для вычисления степени гидролиза сернистого натрия достаточно ограничиться лишь температурной зависимостью констант равновесия и коэффициентов активностей.

Зависимость константы диссоциации воды от температуры выражается уравнением

$$\ln K_{H_2O} = \frac{4471,33}{T} + 6,0846 - 0,017053 T. \quad (27)$$

Для первой и второй констант равновесия сероводородной кислоты были предложены следующие уравнения [143]:

$$\lg K_2 = -\frac{2906}{T} + 2,26 - 0,016566 T, \quad (28)$$

$$\lg K_1 = -\frac{5651}{T} + 26,71 - 0,04942 T. \quad (29)$$

Для оценки коэффициента активности ионов при повышенных температурах были использованы положения теории Дебая—Гюккеля [111] и экспериментальные значения коэффициентов активности NaOH и KOH в водных растворах при температурах до 350° и давлении насыщенных паров, которые даны в работе [85].

По теории Дебая—Гюккеля коэффициенты активности однозарядных ионов одинаковы, и так как коэффициенты активности NaOH и KOH вычисляются по уравнениям

$$Y_{KOH} = (Y_{K^+} \cdot Y_{OH^-})^{\frac{1}{2}}, \quad (30)$$

$$Y_{NaOH} = (Y_{Na^+} \cdot Y_{OH^-})^{\frac{1}{2}}, \quad (31)$$

то, согласно этой теории

$$Y_{NaOH} = Y_{Na^+} = Y_{OH^-} = Y_{K^+} = Y_{KOH}. \quad (32)$$

Таким образом, экспериментальные величины коэффициентов активности KOH и NaOH можно считать в определенном приближении равными коэффициентами активностей однозарядных ионов.

Сравнение эмпирических коэффициентов активностей KOH и NaOH, взятых из работы В. П. Машовца и др. [85], показывает,

что для растворов с ионной силой до 1 правило Дебая—Гюккеля о равенстве коэффициентов активности ионов одного и того же заряда достаточно хорошо выполняется. Для расчетов с ионной силой, равной 2 и больше, расхождения уже значительны (до 30%). Для растворов с ионной силой 0,3; 1 и 2 были определены коэффициенты активности однозарядных ионов (табл. 14) как средние коэффициенты активностей KOH и NaOH из работы В. П. Машовца и др. [85].

Эмпирические коэффициенты из табл. 14 сравнивали с коэффициентами активности, рассчитанными по модифицированному уравнению Дебая—Гюккеля [111]

$$\ln Y_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba \sqrt{\mu}} + 0,1z_i^2 \mu, \quad (33)$$

где Y_i — коэффициент активности иона с i зарядом; z_i — заряд иона; μ — ионная сила раствора; A и B — рассчитываемые константы, зависящие от температуры; a — расстояние наибольшего сближения ионов, порядка 2—5 Å.

Выбор величины a в значительной мере произволен. Точно она может быть найдена лишь из эксперимента. Расчет коэффициентов активностей однозарядных ионов был выполнен для значений $a=2, 3, 4$ и 5 Å. При этом оказалось, что расчетные величины коэффициентов активностей близки к эмпирическим (для соответствующих ионных сил раствора) при довольно фиксированном значении параметра a , лежащем в интервале 2—3 Å. Отсюда можно сделать вывод, что уравнение Дебая—Гюккеля в форме (33) достаточно хорошо описывает функциональную зависимость коэффициентов активности от температуры и ионной силы (или концентрации) при надлежащем выборе параметра a .

Если принять, что коэффициенты активности с приемлемой точностью описываются уравнением (33), то при расчете степени гидролиза можно обойтись лишь коэффициентами актив-

Таблица 14

Коэффициенты активности однозарядных ионов как средние значения эмпирических коэффициентов активностей KOH и NaOH

t° C	Ионная сила растворов		
	$\mu = 0,3$	$\mu = 1$	$\mu = 2$
20	0,62	0,61	0,67
150	0,57	0,54	0,55
200	0,51	0,47	0,48
250	0,46	0,36	0,37
300	0,33	0,27	0,26
350	0,235	0,11	0,10

ности однозарядных ионов, так как коэффициент активности двузарядного иона (Y_2) выражается через коэффициент однозарядного (Y_1) следующим образом:

$$Y_2 = (Y_1)^2. \quad (34)$$

Поэтому отношение коэффициентов активности HS^- , OH^- и S^{2-} — в формуле (23) можно определить как

$$\frac{Y_{S^{2-}}}{Y_{OH^-} \cdot Y_{HS^-}} = \frac{Y_2}{(Y_1)^2} = (Y_1)^2. \quad (35)$$

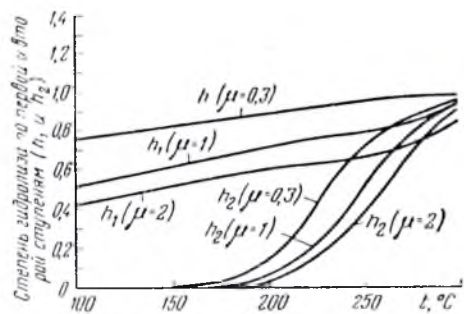


Рис. 24. Степень гидролиза Na_2S в водных растворах как функция температуры и ионной силы растворов

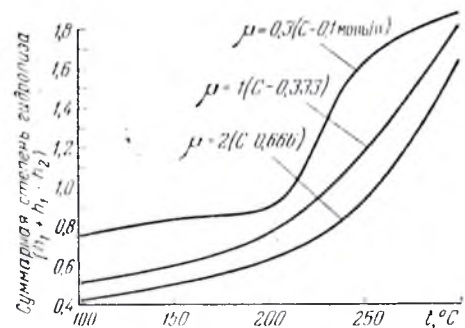
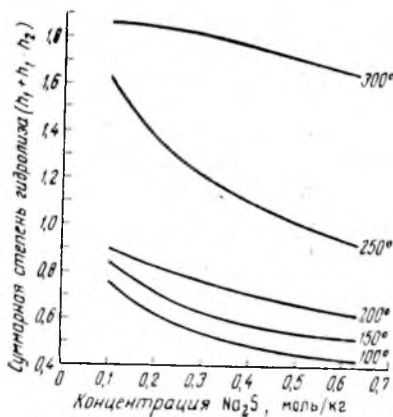


Рис. 25. Зависимость суммарной степени гидролиза Na_2S от температуры и ионной силы раствора

Рис. 26. Зависимость суммарной степени гидролиза Na_2S от концентрации и температуры



Используя уравнение (35) методом последовательных приближений (до третьего приближения) по уравнениям (22) и (24) были найдены степени гидролиза сернистого натрия на основе эмпирических коэффициентов активности однозарядных ионов (табл. 15).

Простым вычислением можно убедиться, что ошибка в определении коэффициента активности даже в 20—30% дает ошибку в определении степени гидролиза порядка 0,1—0,15, т. е. меньше 20%. Можно полагать, что приведенные в табл. 15 степени гидролиза определены с точностью ± 10 —15%.

На рис. 24—27 построены графики зависимости степени гидролиза сернистого натрия от температуры и концентрации.

Видно, что гидролиз по первой ступени довольно монотонно возрастает с температурой. Гидролиз же второй ступени начинает проявляться лишь при температурах свыше 200° и при этом резко возрастает с температурой. Поэтому графики суммарной степени гидролиза (см. рис. 25 и 26), равной $h_1 + h_2$, имеют довольно заметный перегиб при 200° . Используя величины h_1 и h_2 был построен график (см. рис. 27), показывающий содержание $NaOH$ в растворах Na_2S при разных концентрациях и температурах. На основании этого графика, зная растворимость кварца в растворах гидроокиси натрия, можно рассчитать растворимость кварца в растворах сернистого натрия, если полагать, что она определяется в основном степенью гидролиза сернистого натрия и при этом не образуется каких-либо комплексных соединений.

Величины растворимости кварца в водных растворах гидроокиси натрия, определенные по аналогичной методике, были использованы для расчета растворимости кварца в растворах сернистого натрия (табл. 16).

Полученные результаты свидетельствуют о довольно хорошем совпадении расчетных величин с опытными.

Как видно из табл. 16, растворимость кварца в водных растворах сернистого натрия превышает его растворимость в водных растворах гидроокиси натрия той же молярной концентрации.

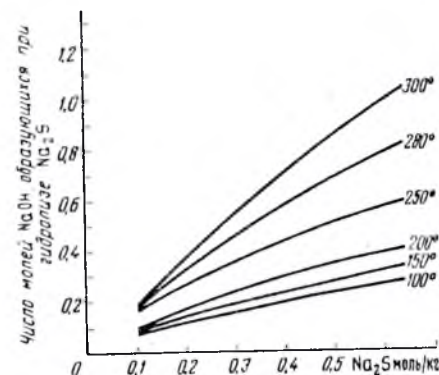


Рис. 27. Число молей $NaOH$, образующихся при гидролизе (по первой и второй ступеням), как функция числа молей Na_2S в растворе и температуры

Таблица 15
Степени гидролиза сернистого натрия по первой (h_1) и второй (h_2) ступеням в водных растворах разной ионной силы (концентрации) при разной температуре

$t, ^\circ C$	$\mu = 0,3;$ $c = 0,1$ моль/кг H_2O		$\mu = 1;$ $c = 0,33$ моль/кг H_2O		$\mu = 2;$ $c = 0,66$ моль/кг H_2O	
	h_1	h_2	h_1	h_2	h_1	h_2
100	0,75	0	0,51	0	0,42	0
150	0,82	0,01	0,61	0	0,51	0
200	0,88	0,13	0,71	0,05	0,59	0,03
250	0,95	0,70	0,77	0,50	0,65	0,38
300	0,96	0,94	0,93	0,93	0,84	0,90

Это превышение полностью определяется степенью гидролиза сернистого натрия и исключает необходимость образования в растворе дополнительных комплексов кремния с серой.

Гидролиз фторидов натрия и калия происходит по уравнению [116]



Из этого уравнения константа гидролиза выразится следующим образом:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{(HF_2^-) \cdot (OH^-)}{(F^-)^2 \cdot (H_2O)} \cdot \frac{Y_{HF_2^-} \cdot Y_{OH^-}}{(Y_{F^-})^2} \quad (37)$$

где $K_{\text{гидр}}$ — константа гидролиза; (HF_2^-) , (OH^-) и т. д. — концентрации ионов; $Y_{HF_2^-}$, Y_{OH^-} , Y_{F^-} — коэффициенты активности соответствующих ионов.

По теории Дебая—Гюккеля коэффициенты активности однозарядных ионов одинаковы. Поэтому с достаточно хорошим приближением можно считать, что

$$\frac{Y_{HF_2^-} \cdot Y_{OH^-}}{Y_{F^-} \cdot Y_{F^-}} = 1. \quad (38)$$

При гидролизе по уравнению (36) из c грамм-ионов F^- возникает $1/2 ch$ грамм-ионов HF_2^- и OH^- (h — степень гидролиза). Концентрация молекул воды остается практически постоянной и примерно равной 55,5 моль/кг. Тогда

$$K_{\text{гидр}} 55,5 = \frac{h^2}{4 \left(1 - \frac{h}{2}\right)^2} \quad (39)$$

Решая это уравнение относительно h , получим следующее выражение для расчета степени гидролиза солей NaF и KF

$$h = \frac{-111K_{\text{гидр}} + \sqrt{12,3 \cdot 10^3 \cdot K_{\text{гидр}} + 242K_{\text{гидр}}(1 - 55,5K_{\text{гидр}})}}{1 - 55,5K_{\text{гидр}}} \quad (40)$$

Таблица 16

Растворимость кварца в водных растворах гидроокиси натрия и сернистого натрия ($t=280^\circ$, $f=0,78$)

Концентрация растворов, моль/кг H_2O	Растворимость кварца, г/кг H_2O		
	в растворах гидроокиси натрия	в растворах сернистого натрия	
		расчетные данные	опытные данные
0,013	Не опр.	Не расчит.	0,8
0,032	"	"	1,5
0,065	"	"	2,9
0,13	5,1	7,1	5,6 ± 0,7
0,39	15,3 ± 0,3	23,2	20,2 ± 1,9
0,65	28,5 ± 3,9	39,5	35,1 ± 3,5

Как видно, степень гидролиза этих солей не зависит от концентрации. Это следует из предположения (38), а также из того, что константа гидролиза по уравнению (37) обратно пропорциональна квадрату исходной концентрации иона F^- .

Для вычисления $K_{\text{гидр}}$ уравнение (37) преобразуется с учетом (38) следующим образом:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{(HF_2^-)(OH^-)}{(F^-)^2(H_2O)} = \frac{(HF_2^-)}{(HF)(F^-)} \cdot \frac{(OH^-)(H^+)}{(H_2O)} \cdot \frac{(HF)}{(F^-)(H^+)} = \frac{K_2}{K_1} K_{H_2O} \quad (41)$$

где K_1 и K_2 — соответственно константы равновесий реакций



и



а K_{H_2O} — константа диссоциации воды.

В интервале температур 25—200°С значения этих констант (табл. 17) были установлены экспериментально А. Т. Эллисом [168], который предложил следующее уравнение для расчета константы K_1

$$\log K_1 = -2,75 - (295/t) + 1,91 \log t - 0,014 t \quad (44)$$

Значения констант гидролиза $K_{\text{гидр}}$ фторидов натрия и калия для температур (в °С): 25; 100; 150; 200; 250; 280; 300 соответственно равны $0,95 \cdot 10^{-10}$; $1,38 \cdot 10^{-8}$; $2,7 \cdot 10^{-7}$; $2,67 \cdot 10^{-6}$; $1,53 \times 10^{-5}$; $2,43 \cdot 10^{-5}$; $1,24 \cdot 10^{-4}$. Тогда степени гидролиза, вычисленные по уравнению (40) для температур (в °С): 25; 100; 150; 200; 250; 280 и 300 будут характеризоваться соответственно величинами $1,25 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $7,7 \cdot 10^{-3}$; $2,2 \cdot 10^{-2}$; $5,7 \cdot 10^{-2}$; $7,5 \cdot 10^{-2}$ и 0,152.

Как видно, степени гидролиза солей NaF и KF невелики. Особенно они малы при температурах ниже 200°С. При 200—280°С гидролиз составляет уже несколько процентов.

Таблица 17

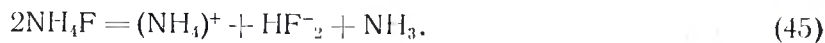
Значения констант K_1 и K_2 для различных температур

$t, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^4$	K_2
100	1,4	4,7
150	0,42	5,7
200	0,11	8,0
250	0,027*	10*
300	0,003*	11,5*

* Величины, полученные экстраполяцией.

Из приведенных данных становится понятной существенно меньшая растворимость кварца в водных растворах фторидов щелочных металлов по сравнению с эквимолярными растворами сернистого натрия. Однопроцентные растворы фторидов натрия и калия растворяют кварц почти в таких же количествах, что и чистая вода. Повышение концентрации растворов приводит, естественно, к увеличению растворимости кварца в связи с накоплением в растворе больших концентраций HF_2^- и OH^- , образующих с SiO хорошо растворимые комплексы.

Фторид аммония существенно отличается по структуре и свойствам от фторидов щелочных металлов [116]. В частности, он очень хорошо растворим в воде и заметно гидролизуется, хотя реакция гидролиза практически не изучена. Установлено, что в растворе NH_4F разлагается по схеме



Ион HF_2^- , кроме того, распадается с образованием фтористоводородной кислоты



Константа равновесия этой реакции равна $1/K_2$ и может быть найдена на основании данных А. Т. Эллиса (см. табл. 17). В интервале температур $25-300^\circ\text{C}$ она изменяется от 0,3 до 0,1, что допускает образование HF в заметных количествах. К сожалению, равновесие (45) термодинамически не изучено (неизвестны, в частности, парциальные давления HF и NH_3). Поэтому не представляется возможным произвести какие-либо расчеты. Установлено только, что с повышением температуры разложение NH_4F происходит интенсивнее, а доля отщепленного NH_3 остается все время больше, чем HF [116]. Разложение NH_4F обуславливает интенсивное растворение кварца, происходящее, как известно, за счет образования фторсиликатных комплексов. Выше было показано, что растворимость кварца в растворах фторида аммония возрастает линейно с ростом концентрации. По-видимому, это свидетельствует о том, что с ростом концентрации фторида аммония линейно увеличивается в растворе и концентрация HF .

Для растворов NH_4F наблюдается зависимость растворимости кварца от коэффициента заполнения (см. рис. 18). По-видимому, при большой объемной доле газовой фазы в ней накапливается в значительном количестве летучий тетрафторид кремния, что и определяет более высокие значения «растворимости» кварца.

Таким образом установлено, что наиболее высокую растворимость в изученных растворителях кварц имеет в растворах сернистого натрия. Величины растворимости здесь на 10—15% выше, чем в эквимолярных растворах гидроксида натрия. Это

связано с высокой степенью гидролиза Na_2S , особенно при температурах выше 200° . Поэтому точка зрения о повышении растворимости кварца в растворах сернистого натрия в связи с образованием комплексных соединений кремния с серой [187] не подтверждается. Растворимость кварца заметно возрастает с ростом концентрации растворов сернистого натрия и еще более увеличивается с повышением температуры. Температурная зависимость проявляется тем резче, чем выше концентрация растворов. Это хорошо согласуется с полученными расчетными данными об увеличении степени гидролиза (т. е. щелочности растворов) с повышением температуры и концентрации растворов.

Растворимость кварца в растворах фтористого аммония также относительно высока, но меньше, чем в эквимолярных растворах сернистого натрия. Растворение кварца в этом случае происходит вследствие разложения NH_4F с выделением HF_2^- и NH_3 . Количество этих компонентов возрастает с ростом температуры и концентрации раствора. Это приводит к увеличению растворимости кварца, образующего в растворе кремнефторидные комплексы.

В растворах фторидов натрия и калия растворимость кварца на порядок меньше, чем в растворах сернистого натрия, и объясняется низкой степенью гидролиза NaF и KF . С ростом температуры растворимость также возрастает, но характер этой зависимости менее яркий, чем для растворов Na_2S и NH_4F . Рост концентрации фторида калия в растворе приводит к увеличению растворимости кварца, что обусловлено накоплением в растворе ионов HF_2^- и OH^- , образующих с кремнием соответственно кремнефторидные и силикатные комплексы. Зависимость изменения растворимости кварца от концентрации в растворах фторида натрия практически такая же, как и в растворах KF , но ограничивается пределом растворимости самого NaF .

АККУМУЛЯЦИЯ КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Общие сведения и методика работ

Кремний в виде легколетучих и легкорастворимых соединений может при определенных условиях отделяться от магмы и накапливаться в остаточных пегматитовых расплавах и гидротермальных растворах [40, 51, 54, 95]. При формировании хрусталеносных пегматитов кремнезем такого происхождения входит в состав различных зон пегматитов, слагает их ядра и только отчасти расходуется непосредственно на рост кристаллов кварца. В гидротермальных месторождениях, как полагает большинство исследователей [2, 23, 43, 53, 58, 67, 68], непосредственно кварцевые жилы образуются за счет кремнезема, приносимого растворами. Формирование же самих полостей с

кристаллами кварца как в пегматитах, так и в гидротермальных месторождениях происходит в основном за счет заимствования кремнезема из окружающих пород [53, 58, 68 и др.]. Этот вывод убедительно обосновывается как наличием в полостях прямых признаков растворения вмещающих пород, так и петрохимическими и минералогическими пересчетами выноса из них кремнезема и других компонентов. Однако эти наблюдения и пересчеты характеризуют лишь одну сторону процесса взаимодействия пород с гидротермальными растворами и позволяют судить только о валовом перераспределении вещества в системе хрусталеносная полость — вмещающие породы. О механизме и кинетике самого процесса растворения пород, а также концентрациях и формах нахождения кремнезема и других компонентов в гидротермальных растворах можно только догадываться. Существенную помощь в решении этих вопросов могут оказать эксперименты по непосредственному изучению взаимодействия пород, вмещающих хрусталеносные полости, с гидротермальными растворами различного состава.

В настоящее время, благодаря работам Н. И. Хитарова [138, 139], А. А. Попова [104], А. Дж. Эллиса и др. [169], уже накоплен большой опыт по экспериментальному изучению взаимодействия горных пород с водой и гидротермальными растворами. Сложность изучения таких систем заключается в их многокомпонентности и, как следствие этого, затруднительной физико-химической интерпретации получаемых результатов. Однако, как показали Г. У. Мори и Дж. М. Хессельгессер [89], Г. В. Мори и В. Т. Чен [195], Н. И. Хитаров [138] и др., в таких системах (как статических, так и динамических) при достаточной продолжительности опытов между основными компонентами в растворе и исходной породой или минералом устанавливается относительное «равновесие», позволяющее выявлять важные для геохимии эмпирические закономерности. На основании приведенных работ было показано, что при взаимодействии воды с породами различного алюмосиликатного состава, а также слагающими их минералами, в небольших количествах в раствор переходит кремнезем, затем щелочи и, наконец, алюминий и кальций. Концентрация перешедших в раствор компонентов определяется химическим и минеральным составом породы и термобарическими условиями проведения опытов. В докритической области повышение температуры приводит к увеличению концентрации компонентов в растворе, а при давлениях, равных или близких к критическому, — к их уменьшению. В растворах хлоридов щелочных металлов общая закономерность накопления компонентов в растворе в целом остается такой же, как и в воде, за исключением возрастающей роли кальция. Повышение рН растворов на 2—3 единицы выше нейтрального значения приводит прежде всего к возрастанию в растворе концентрации кремнезема, алюминия и вытесняемого

за счет катионного обмена щелочного металла. Специальные эксперименты по выяснению роли вмещающих пород как поставщиков кремнезема для формирования кристаллов кварца были осуществлены А. И. Захарченко [58] и С. Н. Венедиктовым [23]. В качестве исходных образцов брались аркозовые песчаники, вмещающие более 75% кварцевых жил Памира [58], а также песчаники, аргиллиты и основные эффузивы из хрусталеносных месторождений Казахстана [23]. Породы обрабатывались в течение сравнительно небольшого времени (от 5 до 10 ч) при температурах 300—460°С и давлениях от 6,0 до 45 МПа в автоклавах-экстракторах конструкции Н. И. Хитарова либо чистой водой, либо растворами бикарбоната натрия с концентрацией 0,1—1 м. Полученные в результате этих работ данные в общих чертах подтвердили выявленные ранее закономерности накопления основных породообразующих компонентов в растворах. Однако незначительная продолжительность экспериментов и медленное охлаждение автоклавов перед их вскрытием не позволяют считать установленные в растворе соотношения компонентов «равновесными» как между собой, так и с помещаемой в автоклав породой.

Для более детальной и разносторонней оценки возможных концентраций кремнезема, а также других компонентов в гидротермальных растворах (особенно изучения кинетики накопления в них основных компонентов пород) нами проведены опыты с использованием различных растворов, и в том числе таких, которые, по современным представлениям, являлись хрусталеобразующими.

Опыты проводились в статических (замкнутых) условиях. Автоклавы и нагреватели к ним были такими же, как и при изучении растворимости кварца. Исходную породу в виде дробленых кусочков размером 3—5 мм в поперечнике и весом 10—20 г помещали в автоклав с соответствующим раствором. Периодически печь приводили в качание (5—6 качаний в 1 ч), что способствовало перемешиванию раствора и более быстрому установлению в системе «равновесия». Продолжительность опытов, в зависимости от их назначения, составляла от 5 ч до 30 сут. После опытов автоклавы быстро (в течение 5—10 мин) охлаждались в воде. В растворах определяли содержание кремнезема (общее и в ряде случаев различных его форм), алюминия, кальция, натрия, калия и других компонентов. Породы, а также новообразованные твердые фазы изучали оптическими и рентгеновскими методами с частным или полным химическим определением слагающих их компонентов. Подавляющее большинство опытов провели при температуре 300°С и давлении 30 МПа. Несколько контрольных опытов было осуществлено при более высокой (400°) и низкой (200°) температурах.

В качестве основных исходных растворов выбрали наиболее часто определяемые в газово-жидких включениях кристаллов

кварца хлоридные калиево-натриевые ($5 \text{ m NaCl} + 0,4 \text{ m KCl}$) растворы, которые в ряде случаев либо подщелачивали (до pH 13) NaOH, либо подкисляли (до pH 1—2) HCl. Это позволяло, во-первых, выяснить влияние pH выбранных растворов на характер накопления в них кремнезема и других компонентов, и, во-вторых, проследить за изменением кислотно-щелочных потенциалов самих растворов после взаимодействия с породами. Для наиболее контрастного выявления этих зависимостей провели ряд опытов в сильно щелочных хлоридно-карбонатных натриевых ($0,66 \text{ m Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{ m NaCl}$) и солянокислых (1 m HCl) растворах. В некоторых опытах осуществили «двухстадийное» последовательное взаимодействие пород с растворами различного состава. Кроме того, учитывая большое значение фтора в транспортировке кремнезема и кристаллизации кварца, а также существенную роль фторидов аммония в современных фузарольных и сольфатарных растворах [91], были проведены опыты по выяснению взаимодействия различных пород с фторидно-аммонийными растворами.

Во всех хрусталеносных провинциях подавляющее большинство промышленных кварцевых жил приурочено преимущественно к высококремнеземистым породам — гранитоидам, кварцитам, кварцитовидным песчаникам, кристаллическим сланцам и т. п. [53, 68]. Такая избирательная приуроченность хрусталеносных погребов проявляется особенно четко в районах с пестрым по составу комплексом пород. Но вместе с этим иногда хрусталеносные погребки формируются непосредственно в породах основного и даже ультраосновного состава (амфиболитах, диабазах, зеленых сланцах и т. п.) и заимствуют кремнезем для роста кристаллов из практически бескварцевых пород. Поэтому представляет интерес выяснение особенностей взаимодействия указанных выше растворов с породами различного состава. В связи с этим для проведения экспериментов были выбраны наиболее характерные и в то же время резко отличающиеся по химическому и минеральному составу породы, вмещающие хрусталеносные месторождения в различных провинциях Советского Союза: графические пегматиты, плагнограниты, кварциты, кварцитовидные песчаники, амфиболовые и графитовые сланцы и диабазы.

Результаты и обсуждение опытов

Кинетические кривые накопления в растворе кремнезема и других компонентов указывают на довольно быстрое установление в системе относительного «равновесия» как между отдельными компонентами, так и между ними и исходной породой (рис. 28, 29). Этому, конечно, во многом способствует большая поверхность растворения пород (за счет их дробленности), а также перемешивание раствора во время опыта. Обращает на

себя внимание идентичный характер накопления различных компонентов в растворе, независимо от состава пород, хотя концентрации их определяются химическим и минеральным составом

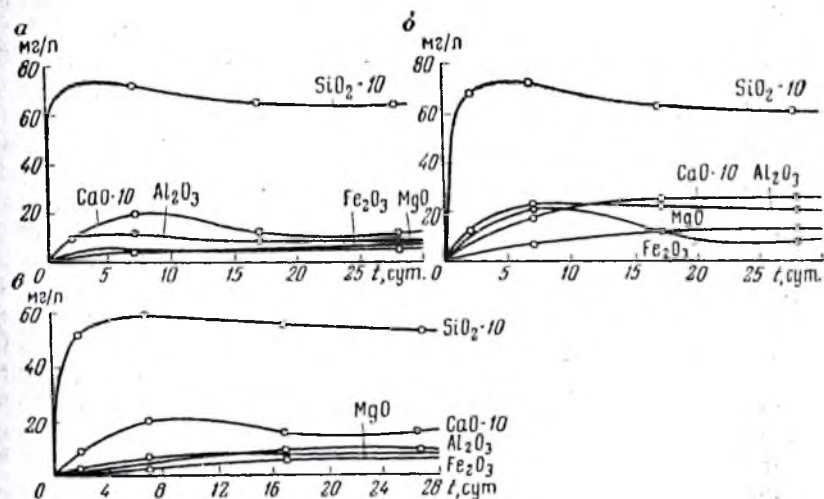


Рис. 28. Кинетические кривые накопления кремнезема и других компонентов в хлоридных калий-натриевых растворах при взаимодействии их с плагногранитом (а), окварцованным амфиболитом (б) и графитизированным сланцем (в)

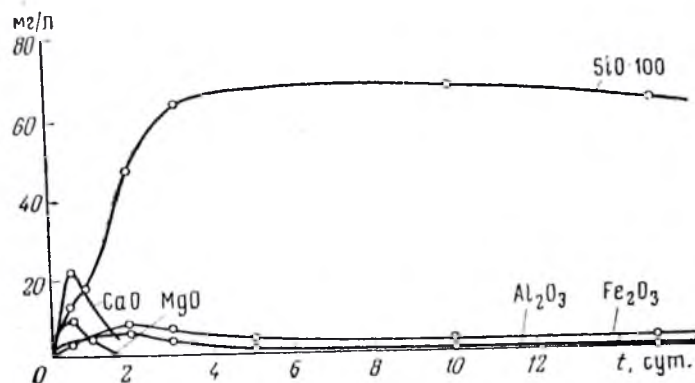


Рис. 29. Кинетические кривые накопления кремнезема и других компонентов в щелочном карбонатном натриевом растворе при взаимодействии его с плагногранитом

пород. Наиболее быстро и в несравненно больших количествах в раствор переходит кремнезем. Содержание его за 3—5 сут достигает максимума, затем несколько уменьшается и далее поддерживается практически постоянным. Подобная же зависимость, хотя и менее выраженная, проявляется в накоплении

кальция и в одном случае (опыт с амфиболом) — железа. Алюминий, магний и железо из опытов с плагногранитом и графитовым сланцем вначале также обнаруживают постепенное повышение концентрации в растворе. Однако по истечении 7 сут их концентрация остается также практически постоянной.

Максимальное содержание кремнезема, как и следовало ожидать, фиксируется в опытах с кварцитом, кварцитовидным песчаником и плагногранитом; минимальное — в амфиболитах, графитовых сланцах и диабаззах. В случае же окварцованного амфиболита (см. рис. 28, б) концентрация кремнезема в растворе повышается до значений, полученных в опытах с плагногранитом. Однако во всех случаях содержание кремнезема не достигает значений, отвечающих растворимости кварца в аналогичных условиях.

В заметных количествах в раствор переходит кальций, но содержание его (здесь и ниже содержания приводятся в пересчете на окись) не превышает 200—250 мг/л. Концентрация кальция в растворе коррелирует с содержанием в породе известняков и плагноклаза. Содержание алюминия, железа и магния не превышает 10—20 мг/л.

Влияние кислотности — щелочности хлоридных калиево-натриевых растворов на изменение характера накопления различных компонентов изучили в опытах с плагногранитом, амфиболитом и кварцитовидным песчаником. Выяснилось (рис. 30, 31), что изменение кислотности — щелочности растворов существенно влияет на характер накопления в них компонентов породы. Повышение щелочности, как было установлено ранее [38], влечет за собой прежде всего резкое возрастание в растворах содержания кремнезема, особенно в случае взаимодействия их с кварцсодержащими породами, и отчасти алюминия. По мере повышения содержания кремнезема, концентрация других компонентов (Ca, Mg и Fe) падает. Особенно ярко это проявляется в сильнощелочных карбонатных натриевых растворах, в которых эти компоненты обнаруживаются только в виде следов (см. рис. 29). Но и здесь содержание кремнезема не достигают величин растворимости кварца.

Повышение кислотности, наоборот, способствует накоплению в растворе кальция, магния, железа и особенно алюминия. Содержание кремнезема в растворе с увеличением кислотности вначале (до pH 4—5) остается почти неизменным, но затем начинает возрастать, и в сильно кислых растворах (1 *m* HCl) достигает значений, превышающих в 2—3 раза содержание кремнезема в нейтральных средах (см. рис. 30, 31). При этом содержание кремнезема в кислых растворах, в отличие от щелочных, растет с уменьшением в породе роли кварца и увеличением роли алюмосиликатных и силикатных минералов. Следует заметить, что результаты опытов с кислыми растворами и основными породами имеют плохую воспроизводимость, особенно

если не выдерживается одинаковая их продолжительность. Это связано с изменением (нейтрализацией) кислотности растворов в течение опыта. Хлоридные калиево-натриевые растворы с pH 2 и 3 при взаимодействии с амфиболитом повышали свой кислотно-щелочной потенциал на 2—3 единицы при продолжительности опытов до 4 сут. Солянокислый раствор (1 *m* HCl) за это же

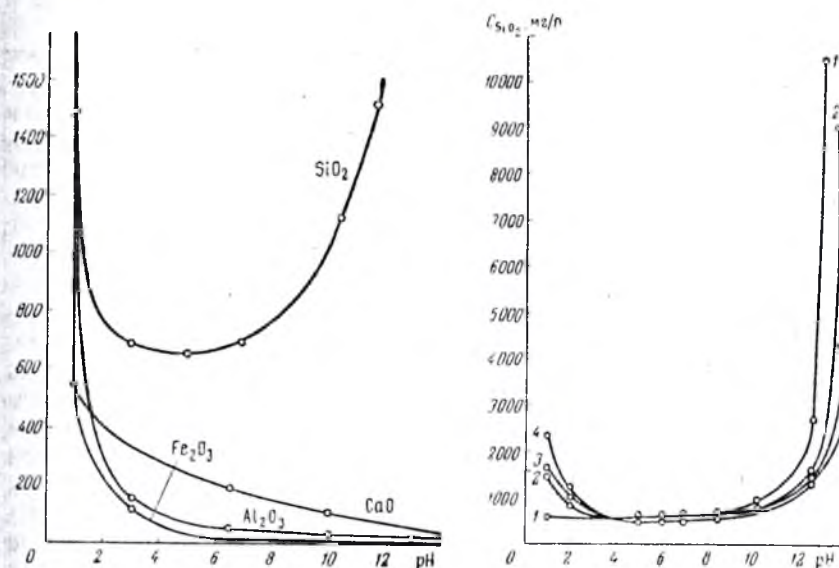


Рис. 30. Изменение концентраций кремнезема и других компонентов в хлоридных калиево-натриевых растворах различной кислотности — щелочности при взаимодействии их с плагногранитом

Рис. 31. Влияние кислотности — щелочности растворов на аккумуляцию в них кремнезема при взаимодействии с кварцем (1), плагногранитом (2), окварцованным амфиболитом (3) и графитизированным сланцем (4)

время приобрел pH 5. В то же время в опытах с плагногранитом и кварцитовидным песчаником значения pH аналогичных растворов повысились только на 0,3—0,5 единицы. В щелочных растворах после опытов не обнаруживается дисперсной фазы. Кислые же растворы в той или иной степени окрашены гидроокислами железа и имеют явно коллоидный характер. Доля растворенного (мономерного) кремнезема в них достигает 40% (табл. 18). Остальная часть кремнезема находится, судя по опалесценции раствора, в коллоидной форме.

Относительно быстрое установление «равновесия» в рассматриваемых системах приводит практически к полному прекращению взаимодействия раствора с породами. В результате этого изменения в химическом и минералогическом составе самих пород и слагающих их минералов проявляются крайне

слабо. Особенно это характерно для нейтральных и слабощелочных растворов, отвечающих составу газовой-жидких включений в кристаллах кварца. Новообразованных минеральных фаз даже в образцах из наиболее продолжительных (порядка 30 сут) опытов здесь не обнаружено. Сопоставление химических составов исходных и подвергнутых гидротермальной обработке пород свидетельствует о весьма несущественных их изменениях. Обращает на себя внимание значительное увеличение потери веса при прокаливании, указывающее на связывание воды вследствие, вероятно, гидратации слюд и амфиболов.

С повышением щелочности растворов обломки гранита и микропегматита покрываются многочисленными мелкими (0,1—0,2 мм) хорошо ограниченными кристалликами анальцима, который, как отмечают многие исследователи [64], в подобных условиях является метастабильной фазой. Это подтверждается и нашими данными: в опытах продолжительностью около 30 суток анальцим уже не обнаруживается. Зерна микроклина, обнажающиеся на поверхности образцов, отчасти замещаются альбитом. В кварцитах и кварцитовидных песчаниках никаких изменений в минеральном составе не отмечается. На поверхности амфиболитов и графитовых сланцев наблюдаются тонковолокнистые агрегаты, характеризующиеся показателями преломления $N'g=1,698$ и $N'm=1,694$. Оптические константы и полученная дебаеграмма позволяют считать их асбестами типа рибекита. Изменения в химическом составе кварцсодержащих пород проявляются в заметном выносе кремнезема. Более существенные изменения в составе пород отмечаются при взаимодействии их с подкисленными и кислыми растворами. В гранитах, микропегматитах и кварцитоподобных песчаниках зерна полевого шпата замещаются каолинитом с образованием характерных каемок пелитизации. Слюды буреют, покрываются пленками гидрооксидов железа. То же происходит с амфиболами, пироксеном и хлоритом. Породы заметно обедняются железом, алюминием, кальцием и магнием.

Таблица 18

Содержание различных форм кремнезема в хлоридных кислых растворах $t=300^\circ$, $P=30$ МПа

Порода, минерал	$\%SiO_2$, г/д	SiO_2 растворенный, г/д	SiO_2 коллоидный, г/д	рН раствора		Растворимость кварца в 1 м НСl, г/д
				до опыта	после опыта	
Плагиогранит	1,51	0,42	1,09	1	2,0	0,500
Амфиболит	2,27	1,16	1,11	1	5	
Песчаник	1,48	1,05	0,43	1	2	
Дистен	1,77	1,1	0,67	1	5	

Для выяснения влияния «двухстадийного» взаимодействия пород с растворами на аккумуляцию кремнезема и других компонентов провели следующие опыты. Хорошо промытые после опытов с кислыми и щелочными растворами породы (плагиогранит, кварцитовидный песчаник и амфиболит) вновь загружали в автоклавы и подвергали вторичной обработке в течение 7 сут. в водных растворах 1 м NaCl при $300^\circ C$ и давлении 30 МПа. Оказалось, что в случае предварительной обработки указанных пород кислыми растворами содержание кремнезема в растворах повторных опытов становится примерно в 2 раза выше, чем в таких же растворах без предварительной кислотной обработки (табл. 19). Если же породы подверглись вначале обработке щелочными растворами, то при вторичном взаимодействии гранитов и кварцитовидных песчаников с нейтральными растворами концентрация кремнезема в них становится заметно ниже обычной, а в случае с амфиболитом — остается прежней. Содержание остальных компонентов в растворах сохраняется на прежнем уровне. Увеличение концентрации кремнезема в хлоридных натриевых растворах после предварительной кислотной обработки связано с разрушением силикатных и алюмосиликатных минералов и выделением аморфного кремнезема, растворимость которого многократно превышает растворимость кварца. После же предварительной щелочной обработки пород зерна кварца на поверхности образцов растворяются, и последующий хлоридный натриевый раствор остается относительно кварца уже недосыщенным.

Весьма интенсивно взаимодействуют с силикатными и алюмосиликатными породами и минералами фторидно-аммонийные

Таблица 19

Аккумуляция кремнезема и других компонентов пород в 1 м растворе NaCl после двухстадийной гидротермальной обработки пород* ($t=300^\circ$, $P=30$ МПа)

Породы	Компоненты, г/д						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	K_2O
Гранит	0,56	0,008	0,00	0,00	0,00	Сл.	0,03
	1,75	0,001	0,008	0,10	0,01	Сл.	0,07
Амфиболит	0,61	0,010	0,017	0,18	0,02	0,01	0,037
	1,83	0,013	0,252	0,22	0,03	0,034	0,048
Кварцитовидный песчаник	0,54	0,002	0,001	Сл.	Сл.	Сл.	0,047
	1,38	0,003	0,004	0,001	0,003	Сл.	0,053

* В числителе и знаменателе даны содержания компонентов в растворе 1 м NaCl после предварительной обработки пород в растворах 0,66 м N_2CO_3 и 1 м HCl.

растворы. На кварцит, плагногранит, амфиболит и монокристаллический микроклин воздействовали в течение 15 сут. 3 и 15%-ными растворами NH_4F (рН порядка 6,7—7) при температуре 300° и давлении 30 МПа. Составы растворов после опытов приведены в табл. 20.

Видно, что в растворе, независимо от состава исходных пород и наличия в них кварца, накапливается в основном кремнезем. В значительных концентрациях обнаруживается также алюминий. Остальные компоненты присутствуют в сравнительно небольших количествах. Растворы после закалки и вскрытия автоклавов носят коллоидный характер. К сожалению, не удалось установить, появляется ли дисперсная фаза в результате охлаждения автоклава или возникает в растворе еще во время опыта. рН растворов после опытов повышается до 10. Данное явление объясняется связыванием фтора в труднорастворимые фториды кальция, магния, железа, натрия и др. компонентов пород и накоплением в растворе аммиака. Последний, как известно, при понижении температуры активно взаимодействует с водой, образуя гидроксид аммония.

Породы и микроклин под воздействием растворов фтористого аммония претерпевают существенные изменения. Кварцит и плагногранит становятся кавернозными за счет растворения зерен кварца. Плагноклаз и микроклин замещаются тонкозернистым агрегатом криптогалита, образующим, кроме того, на поверхности микроклина хорошо ограниченные октаэдрические кристаллы размером до 0,5 мм. Амфиболит осветляется. Зерна роговой обманки покрываются с поверхности труднораствори-

Таблица 20

Состав растворов фтористого аммония после взаимодействия с алюмосиликатными породами *

Породы, минералы	Компоненты, г/л							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O
Кварцит	18,3	0,31	0,08	0,009	0,003	0,000	0,03	0,01
	3,83	0,05	0,01	0,003	Сл.	Сл.	0,02	0,01
Плагногранит	16,06	3,98	0,68	0,017	0,018	0,019	0,52	0,01
	2,14	0,91	0,03	0,01	Сл.	Сл.	0,23	0,01
Амфиболит	7,19	1,02	0,37	0,028	0,018	0,007	0,07	0,09
	1,37	0,83	0,25	0,03	0,008	Сл.	0,01	0,01
Микроклин	3,19	0,60	0,29	0,022	0,016	0,003	0,41	0,01
	1,24	0,37	0,01	0,01	Сл.	Сл.	0,27	0,01

* В числителе и знаменателе показаны содержания компонентов соответственно в 15 и 3%-ных растворах NH_4F .

мыми фторидами и опаловидным веществом. Из пород в значительном количестве выносятся кремнезем, титан, алюминий и калий (см. табл. 20). Щелочноземельные элементы и железо сохраняются в породе практически в неизменных количествах.

В опытах с плагногранитом на стенках верхней части автоклава и под пробкой затвора образовался плотный агрегат криптогалита, а в опытах с амфиболитом — агрегат зеленоватой слюды. Оптические константы ($N_g = N_m = 1,619$; $N_p = 1,587$) и расчет межплоскостных расстояний по дебаеграмме позволяют отнести этот минерал к железистому аналогу талька — миннесотанту — $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

Проведенные эксперименты позволяют выяснить и количественно оценить особенности аккумуляции кремнезема и других породообразующих компонентов в хлоридных кальево-натриевых растворах различной кислотности — щелочности, контактирующих с породами, вмещающими хрусталоносные полости. При взаимодействии кварцсодержащих пород с нейтральными и подщелоченными хлоридными кальево-натриевыми растворами сохраняются установленные ранее [23, 58, 138] общие закономерности перехода в раствор основных породообразующих компонентов. Содержание кремнезема в растворах многократно превышает концентрацию остальных компонентов, приближаясь к растворимости чистого кварца в таких же условиях. Однако даже в самых длительных опытах концентрация кремнезема не достигает величин растворимости кварца. Спустя некоторое время она несколько понижается. Данное явление связано не с «нехваткой» кварца, контактирующего с раствором, а с высаливающим действием поступающих в раствор (по мере растворения породы) других компонентов — Ca , Mg , Al и др. Пониженным (по сравнению с растворимостью кварца) содержанием кремнезема характеризуются нейтральные и щелочные растворы, находящиеся в контакте с бескварцевыми силикатными и алюмосиликатными породами.

В подкисленных хлоридных растворах содержание кремнезема при взаимодействии с существенно кварцевыми породами ниже, чем в нейтральных растворах, но резко возрастает, превышая растворимость кварца в 2—3 раза при увеличении в породах роли других силикатных и алюмосиликатных минералов. С течением времени содержание кремнезема в таких растворах увеличивается. Значительная доля его находится в коллоидной форме. Это происходит вследствие разрушения силикатных и алюмосиликатных минералов в кислой среде с высвобождением свежееобразующегося кремнезема, имеющего растворимость, в десять раз более высокую, чем кварц.

Интенсивная аккумуляция кремнезема происходит также в слабокислых фторидно-аммонийных растворах при взаимодействии их как с кварцсодержащими, так и бескварцевыми силикатными и алюмосиликатными породами.

Таким образом, относительно высокие концентрации кремнезема могут создаваться при взаимодействии силикатных и алюмосиликатных пород не только с щелочными, но и с кислыми и почти нейтральными (фторидными) растворами. Однако форма нахождения кремнезема в указанных растворах различна: силикатные ионы в щелочных средах, недиссоциированная кремнекислота, ее поликислоты и золи в нейтральных растворах и фторсиликатные комплексы во фторидных средах. Весьма благоприятные условия для аккумуляции кремнезема создаются в условиях периодического изменения кислотно-щелочного потенциала растворов.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ПОРОДАМИ И МИНЕРАЛАМИ

При формировании хрусталеносных месторождений одним из наиболее важных и проблематичных вопросов является взаимосвязь процессов роста кристаллов кварца и изменения вмещающих пород. Относительно быстрое установление «равновесия» между породой и раствором в условиях закрытой изотермической системы приводит, как было показано выше, к тому, что изменения в составе самих пород практически не проявляются. Рост кристаллов кварца в таких условиях осуществить весьма трудно, хотя имеющиеся многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о принципиальной возможности кристаллизации кварца в водных растворах самого различного состава [31, 92, 133, 154, 155, 205].

Интенсифицировать процессы изменения пород можно путем повышения агрессивности растворов и создания условий, при которых бы в системе не устанавливалось «равновесие». Достижение таких условий возможно либо при использовании оборудования, позволяющего производить смену растворов во время опыта [140], либо при применении градиентного метода с автоклавами, в которых бы объем помещаемых образцов был несомненно меньше объема исходного раствора [3, 7]. Для проведения опытов мы выбрали второй способ, поскольку он позволяет осуществить физическую модель взаимодействия раствора постоянного состава с породами и минералами и одновременно проводить в этой же системе выращивание кристаллов кварца.

Горные породы, вмещающие хрусталеносные погребка, подвергаются самым различным по характеру изменениям — альбитизации, серицитизации, каолинизации, хлоритизации, флюоритизации и др. [40, 53, 55, 58, 68]. Известные способы выращивания кристаллов кварца в сильнощелочных растворах [189, 205,

206], а также установленные нами возможности перекристаллизации кварца в слабощелочных и слабокислых фторидных средах [4, 8, 133] позволяют непосредственно проследить за некоторыми типами изменений пород, возникновением в них полостей растворения и ростом кристаллов кварца. При этом необходимо подчеркнуть, что проводимые нами эксперименты позволяют воспроизвести только самые общие черты природного процесса минералообразования и не являются его копией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВОССОЗДАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КВАРЦА И СОПУТСТВУЮЩИХ ИЗМЕНЕНИЙ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

В основу выбора условий для экспериментального воссоздания одновременных процессов изменения вмещающих пород и роста кристаллов кварца были положены геологические и минералого-геохимические данные, полученные при изучении хрусталеносных пегматитов. Многочисленными исследованиями установлено, что в хрусталеносных пегматитах после завершения этапа магматической кристаллизации наиболее ранним процессом изменения вмещающих пород является альбитизация [39, 51, 54, 59]. Затем ее сменяет серицитизация (жильбертитизация), после которой следует стадия образования монтмориллонита, флюорита, нонtronита, каолинита и других минералов. В то же время в кристаллах, растущих в полостях пегматитов, происходит закономерная смена отдельных зон роста и генераций кристаллов кварца с присущими им типоморфными особенностями. 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 цитринovidная и бесцветная зоны роста кристаллов кварца формировались уже на фоне выщелачивания и серицитизации пород. В тесной ассоциации с цитринovidным и бесцветным кварцем и серицитом находится основная масса флюорита, хотя начало его кристаллизации связано во времени с ростом поздних зон дымчатого кварца [103]. Характер и интенсивность процессов изменения околополостных пород во многом определяются составом и степенью дифференцированности пегматитовых тел. В кварц-полевошпатовых (25—50% кварца) и существенно полевошпатовых (<25% кварца) телах непосредственно к полостям растворения примыкают породы преимущественно альбитового состава с ячеистой и кавернозной текстурой («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 неизменен-

ные породы (рис. 32). Наиболее интенсивно изменены полевошпатовая и графическая зоны пегматитов. Передко эти процессы распространяются и во вмещающие граниты, как правило, сосредоточиваясь под хрусталеносными погребями.

Альбитизация пегматитов и гранитов сопровождается более или менее интенсивным выносом кремнезема и калия и в меньшей степени железа; привносится натрий и увеличивается со-

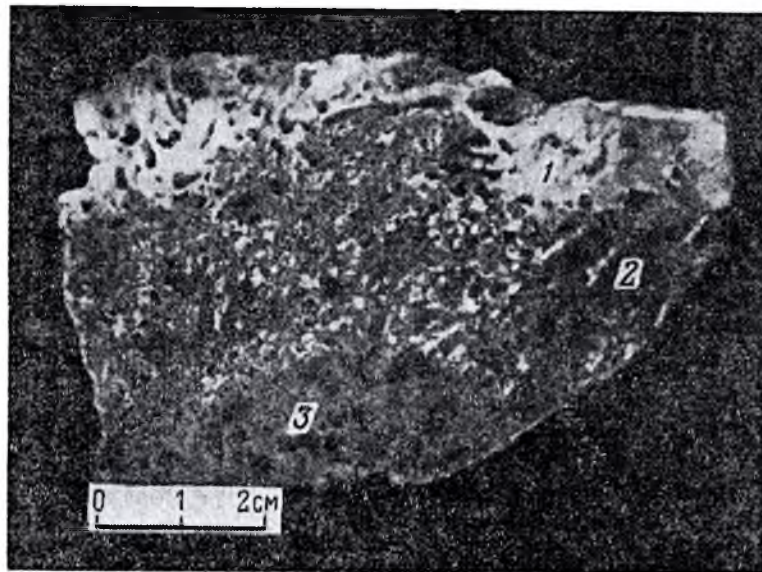


Рис. 32. Фрагмент строения «альбитовой губки» из придонной части хрусталеносного погребя в пегматитах:

1 — альбит; 2 — калиевый полевой шпат; 3 — кварц. $\times 0,5$.

держание алюминия. Серicitизация накладывается на альбитизированные породы с привнесением калия и максимально развита в зоне «альбитовой губки».

В полевошпат-кварцевых (50—85% кварца) и кварцевых (<85% кварца) телах образование полостей растворения сопровождается в основном мусковитизацией и серицитизацией окологранных пород: альбитизация имеет весьма ограниченное распространение. В ряде пегматитовых тел, имеющих состав средний между кварц-полевошпатовыми и полевошпат-кварцевыми пегматитами, формирование полостей растворения сопровождается образованием кварц-серицит-альбитовой минерализации.

Вмещающие породы, независимо от характера их изменения, с приближением к полости характеризуются все возрастающим выносом из них кремнезема (а также ряда других компонентов,

определяющихся уже характером изменения пород). В то же время непосредственно в полости происходит рост относительно многочисленных и 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 осуществляется за счет кремнезема, выщелоченного из вмещающих пород. Выщелачивание же кварца из вмещающих пород и рост кристаллов в полостях могут сопровождаться в зависимости от конкретных условий процессами альбитизации и серицитизации. Указанные процессы были воспроизведены экспериментально.

Воссоздание процессов выщелачивания и альбитизации гранитов и пегматитов с одновременным ростом кристаллов кварца мы проводили в жаропрочных автоклавах, рассчитанных на работу при температурах до 400° и давлениях до 100 МПа. Система обогрева автоклавов позволяла задаваться заранее выбранными температурами в нижней (t_n) и верхней (t_v) их частях и создавать таким образом требуемый температурный перепад (Δt). Необходимого давления (P) достигали заливкой автоклава с соответствующими коэффициентами заполнения (f), рассчитанными для растворов заданной концентрации.

В качестве исходного раствора был взят однонормальный водный раствор карбоната натрия. Изменению подвергали среднезернистые граниты (кварц 30%, калиевый полевой шпат 65—60%, биотит 1—5%) и акцессорные (апатит, флюорит и циркон), графические кварц-микроклин-пертитовый и кварц-альбитовый пегматиты. Образцы пород, выпиленные в виде кубиков объемом 20—70 см³ и пластинок толщиной 0,5—1 см и площадью 10—50 см², подвешивали в нижней и верхней частях автоклавов. В нижней части автоклава в специальной железной корзинке помещали мелко дробленный (1—2 см в поперечнике) кварц, а в верхней части подвешивали монокристаллы кварцевые пластинки. По интенсивности растворения кварца — шихты и нарастающему новообразованию кварца на кварцевых пластинках представлялось возможным судить о степени относительного недосыщения (в нижней, более нагретой зоне автоклава) и пересыщения (в верхней зоне) раствора кремнеземом. Для суждения об относительном пересыщении раствора кремнеземом можно судить по величине Δt : с увеличением Δt пересыщение в верхней зоне автоклава возрастает. В нижней части автоклава температура составляла $340 \pm 5^\circ$, а в верхней от 300 до 340° (для создания различного пересыщения раствора кремнеземом) при общем давлении 40 МПа ($f = 78—90\%$). Опыты продолжались от 10 до 150 сут.

В результате в нижней, более нагретой зоне автоклава граниты и пегматиты выщелачиваются и претерпевают существенные изменения. Интенсивность выщелачивания возрастает с увеличением температурного перепада. Всего 10 сут. понадоби-

лось для того, чтобы при $\Delta t = 30^\circ$ из образца гранита объемом 50 см^3 полностью выщелочить зерна кварца и превратить первоначально массивную породу в ноздреватую и кавернозную (рис. 33). Зерна микроклин-пертита в этих же условиях оказываются значительно устойчивее кварца и разрушаются только с поверхности на глубину до 1 мм. Альбит в микроклин-пертите изменений не претерпевает и рельефно обнажается на выщело-

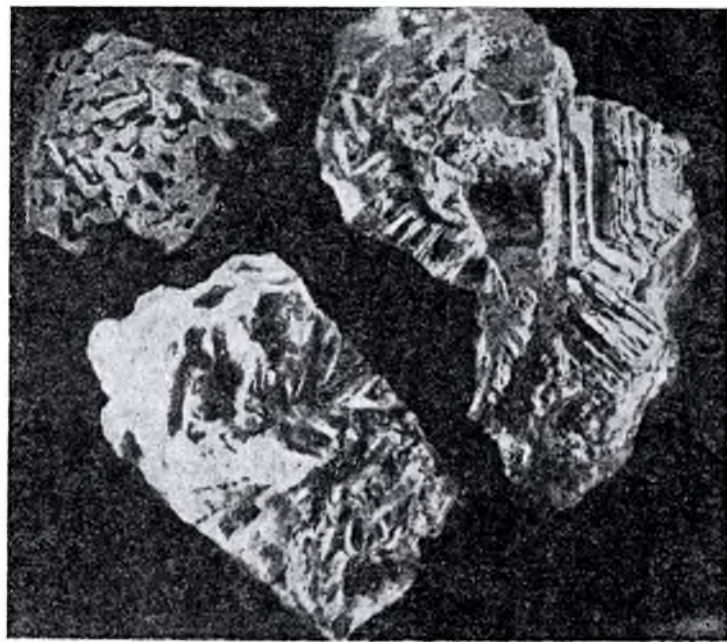


Рис. 33. Выщелоченные в карбонатных натриевых растворах гранит (вверху слева) и графический пегматит (вверху справа). Внизу — графический пегматит, выщелоченный в природных условиях

ченной поверхности микроклина в виде причудливых узоров. Биотит вспучивается и замещается со значительным увеличением объема агрегатом тонковолокнистого рибекита.

Акцессорные минералы — апатит и флюорит — оказываются в этих условиях также неустойчивыми. В случае обнажения зерен апатита и флюорита на поверхности образцов они замещаются мелкими (0,5—1 мм) таблитчатыми кристалликами гидросиликата кальция — окенита. Внутри образцов гранитов по зернам флюорита и апатита развиваются спутанно-волокнистые и радиально-лучистые агрегаты другого гидросиликата кальция — ксоноклита.

Графические кварц-микроклин-пертитовые пегматиты претерпевают изменения, аналогичные граниту. Однако здесь более

рельефно проявлено избирательное выщелачивание микроклина в микроклин-пертите. Образующийся текстурный рисунок породы неотличим от выщелоченных ячеистых и ноздреватых околопогребенных пород хрусталеносных пегматитов (см. рис. 33). В кварц-альбитовых пегматитах выщелачивается только кварц; альбит остается без изменений.



Рис. 34. Выщелоченный гранит (слева) из нижней (более горячей) зоны автоклава и гранит (справа) с оторочкой альбитизации (белое) и кристаллами кварца, выросшими на зернах первичного кварца гранита (верхняя, относительно менее нагретая зона автоклава). $\times 0,75$



Рис. 35. Эпитаксиальное нарастание кристаллов кварца на монокристаллический микроклин. $\times 2,5$

При уменьшении температурного перепада ($\Delta t = 5-10^\circ$), наряду с выщелачиванием кварца, микроклин в граните и пегматите начинает замещаться альбитом. При этом чем меньше величина температурного перепада, тем интенсивнее протекает альбитизация. В верхней, относительно менее нагретой зоне автоклава породы изменяются также интенсивно, но характер изменений уже совершенно иной.

При более высоком пересыщении раствора кремнеземом ($\Delta t = 30-40^\circ$) зерна кварца в граните и их тоглипты кварца в пегматите разрастаются в виде многочисленных кристаллов, сохраняющих кристаллографическую ориентировку первичного кварца (рис. 34). Наблюдается также, как было показано ранее

[46], массовый и беспорядочный рост мелких длиннопризматических и игольчатых кристалликов кварца спонтанного зарождения на поверхности зерен других минералов. При этом на микроклине, наряду с беспорядочным ростом кристаллов кварца, происходит эпитахсальное нарастание кристаллов (рис. 35), как это иногда встречается в пегматитах [48]. Замещение микроклина альбитом при таком высоком пересыщении раствора кремнеземом происходит относительно слабо. Однако уже через 40 сут. после начала опыта на образцах гранита и пегматита отчетливо видна реакционная оторочка альбитизации, сопровождающая образование кристаллов кварца (см. рис. 34). Биотит, как и в нижней зоне автоклава, замещается рибекитом. Аксессуарные апатит и циркон заметных изменений не претерпевают; флюорит с поверхности замещается уже не окенитом, а тонкозернистым агрегатом кальцита. Альбит пертитовых вростков и кварц-альбитовых пегматитов остается устойчивым.

При уменьшении пересыщения раствора кремнеземом (до $\Delta t = 5 \div 10^\circ$) кристаллы кварца растут только на зернах первичного кварца. Интенсивность альбитизации микроклина при этом несравненно возрастает. В образцах массивного гранита (кубики с длиной ребра 4 см) все зерна микроклина оказались полностью замещенными альбитом уже за 90 сут. опыта.

Таблица 21

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

Компоненты	Кварц-полевошпатовый пегматит, объемный вес 2,51			Измененный кварц-полевошпатовый пегматит, объемный вес 2,43			Привнос (+), вынос (-)
	*	пересчет на 100%	содержание, кг/м ³	%	пересчет на 100%	содержание, кг/м ³	
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	He 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	He опр.	—	—	—
H ₂ O + н.п.	0,55	0,55	1,38	0,70	0,70	1,70	-0,33
Сумма	100,22	100,03	251,69	99,59	100,00	243,51	-8,03

Под воздействием раствора (верхняя зона автоклава, $\Delta t = 10^\circ$, продолжительность опыта 100 сут.) из кварц-полевошпатовых пегматитов в существенном количестве выносятся калий и в меньшем — кремнезем (табл. 21). Вынос последнего связан с начальным периодом опыта, когда происходит общее насыщение раствора кремнеземом. Привносятся в породу натрия. Привнос других компонентов — глинозема, окиси кальция и магния и др. является кажущимся (см. соотношение объемных весов в табл. 21), поскольку раствор в отношении этих компонентов был стерильным.

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 фторида калия (5—10%), 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 $t_{\text{н}} = 330 \div 320^\circ \text{C}$, $P = 300 \text{ кгс/см}^2$ и $\Delta t = 30 \div 40^\circ \text{C}$. Наиболее продолжительный опыт длился 60 сут. В этих опытах из гранитов и кварц-альбитовых графических пегматитов, находившихся в нижней зоне автоклава, был в значительных количествах выщелочен кварц, а поверхность альбита покрылась налетом шелковистого и тонкокристаллического чешуйчатого серицита (оптические свойства и рентгенограмма — обычные). Микроклин приобрел характерную темно-бурую окраску. В опытах с подкисленным раствором фторида калия микроклин и обломки гранитов покрылись налетом тонкодисперсного минерала — нонтронита (?). 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 (базисных, ромбоздрических) затравках происходил рост кристаллов кварца. Новообразования кварца, выросшие на базисные затравки, имеют значительные дефекты («проколы»), напоминающие в деталях формы роста кристаллов кварца, ассоциирующих в пегматитах с серицитом и флюоритом. По альбиту в этих условиях также развивается тонкочешуйчатый серицит, а микроклин остается без изменений. Из гранитов, находящихся в нижней зоне автоклава, выносятся кремнезем и натрий, высвобождающийся при замещении альбита серицитом. С образованием последнего связано увеличение в измененной породе содержания калия (табл. 22).

Таким образом, проведенные эксперименты воспроизвели одновременное образование кристаллов кварца с различными

типами изменений 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. Взаимодействие гранитов и пегматитов со щелочными растворами при резком недосыщении их кремнеземом приводит к разрушению гранитов и пегматитов с образованием полостей растворения. В растворах, близких к насыщению кремнеземом, кварц выщелачивается медленно, а калиевые полевые шпаты замещаются альбитом. При слабом пересыщении раствора кремнеземом начинается кристаллизация кварца с одновременной и относительно интенсивной альбитизацией полевых шпатов. И, наконец, в условиях высокого пересыщения раствора кремнеземом происходит интенсивная кристаллизация кварца, а альбитизация полевых шпатов протекает значительно медленнее.

Во фторидно-калиевых слабощелочных и слабокислых 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.

Таблица 22

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			Привнос (+), вынос (-)
	%	пересчет на 100%	содержание, кг/м ³	%	пересчет на 100%	содержание, кг/м ³	
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	0,069	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	-0,03
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	13,19
H ₂ O+н.п.п.	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

Несмотря на разницу протекаемых процессов, они способствуют, с одной стороны, выщелачиванию гранитов и пегматитов и образованию в них полостей растворения, а с другой — росту кристаллов кварца. При сравнении результатов экспериментов и природных процессов выявляется много общих черт. Выщелачивание, альбитизация и рост кристаллов дымчатого кварца в пегматитовых телах кварц-полевошпатового и полевошпатового состава почти неотличимы от результатов взаимодействия аналогичных пород со щелочными кремнийсодержащими растворами. Последующая серицитизация альбитизированных пород и рост кристаллов кварца (не темнеющих после ионизирующего облучения) воспроизводятся в общих чертах воздействием на граниты и пегматиты фторидных (близких к нейтральным) растворов.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ И СКОРОСТЬ АЛЬБИТИЗАЦИИ МИКРОКЛИНА

Альбитизация калиевых полевых шпатов весьма широко распространена в природе и протекает в большом диапазоне термодинамических параметров. Замещение ортоклаза и микроклина альбитом фиксируется в течение всех стадий постмагматической деятельности, начиная от наиболее высокотемпературной щелочной стадии и кончая низкотемпературным околожильным метасоматозом [71, 72]. Несомненно, что изменение термодинамических параметров в ходе эволюции постмагматических растворов сказывается на интенсивности и скорости процесса альбитизации. Поэтому количественная и полуколичественная оценка этих зависимостей представляет и более общий интерес для понимания процессов щелочного метасоматоза.

Несмотря на значительное количество экспериментальных работ, посвященных изучению взаимодействия полевых шпатов с гидротермальными растворами [25, 62, 66, 96, 99, 129, 138, 193 и др.], изменение интенсивности реакции замещения микроклина альбитом в зависимости от различных термодинамических параметров, а также времени, размера зерен, пористости и т. п. факторов, специально не рассматривалось. Не изучены также скорости продвижения фронта замещения калиевых полевых шпатов альбитом и тип преобладающего метасоматического процесса. Нами были проведены поэтому две серии отличающихся в методическом отношении экспериментов. Опыты первой серии осуществляли в небольших (~15 см³) или (при температурах выше 500°) в более крупных (~150 см³) автоклавах с применением платиновых вкладышей. Навеска порошкообразного (фракция от -0,3 до +0,25) микроклина была постоянной и равной 150 мг. Содержание альбитового компонента (в долях к единице) в микроклине составляло 0,194.

Альбитизацию микроклина проводили преимущественно в растворах хлористого натрия. Содержание щелочей в растворе определяли методом фотометрии пламени. Твердые продукты реакций изучали оптическими и рентгеновскими методами. Применение одинаковых навесок микроклина с относительно крупными зернами при значительном (более чем в 100 раз по весу) превышении раствора над твердой фазой позволяло проводить опыты продолжительностью до 10 сут. и более без достижения в системе равновесия и оценивать интенсивность альбитизации по приращению доли альбита в исходном микроклине. Высвобождающийся при этом калий (даже в случае замещения микроклина на 50% альбитом) практически не изменял в растворе соотношения щелочных катионов. Наибольший интерес представляло установление зависимости интенсивности альбитизации микроклина от продолжительности опытов, крупности зерен, температуры, давления, плотности и щелочности растворов, а также соотношения в них натрия и калия. В результате этой серии экспериментов были получены следующие результаты.

В опытах, длившихся от 0,5 до 208 ч при температуре 400° и давлении 80 МПа (раствор 1 н. NaCl), количество альбита, замещающего микроклин, с течением времени возрастает. Это фиксируется как по изменению содержания натрия и калия в прореагировавшем микроклине, так и при изучении его под микроскопом. Альбит развивается по зернам микроклина в виде тончайших оторочек, толщина которых оказалась равной соответственно 0,012, 0,018 и 0,020 мм для опытов, длившихся 100, 150 и 200 ч. Доля новообразованного альбита в этих же опытах составила 0,15; 0,18 и 0,20. С изменением размеров зерен интенсивность замещения микроклина альбитом также изменяется и тем больше, чем мельче величина зерен. Так, при аналогичных условиях опытов, продолжавшихся одинаковое время (58 ч), оказалось, что для классов крупности зерен $-0,05 + 0,01$; $-0,10 + 0,05$; $-0,20 + 0,15$; $-0,25 + 0,20$ и $-0,30 + 0,25$ интенсивность альбитизации соответственно составила 0,45; 0,35; 0,30; 0,28; 0,27; 0,26.

Влияние температуры на интенсивность альбитизации микроклина было изучено в интервале от 300 до 800°С при давлении 80 МПа. Продолжительность опытов составляла 72 ч. Опыты до 700° проводили с раствором 1 н. NaCl, а при 700 и 800° концентрацию NaCl понижали до 0,5 н. Оказалось, что повышение интенсивности альбитизации микроклина с ростом температуры при указанном давлении происходит только до 600° (рис. 36). При температурах 700 и 800° состав исходного микроклина практически не изменяется. Под микроскопом видно, что при 300° зерна микроклина внешне остаются почти без изменения; при 400° они полностью обесцвечиваются, при 500° замутняются, а при 600° становятся белыми и непрозрачными. На поверхности многих зерен микроклина при 300 и 400° наблюдаются хорошо

ограниченные кристаллики анальцима, а при 500 и 600° — содалита. В опытах при 700 и 800° зерна микроклина полностью обесцвечиваются, становятся прозрачными; никаких новых фаз на поверхности не образуется.

Изменение давления от 30 до 120 МПа при температурах 300 и 400° и от 800 до 150 МПа при 500 и 600° практически не влияет на изменение интенсивности замещения микроклина альбитом. Однако понижение в опытах при 500 и 600° давления до 20 МПа приводит к прекращению процесса альбитизации.

Рассмотрение $P-t$ -диаграмм для выбранных систем [28, 117] показывает, что взаимодействие микроклина с раствором прекращается в тех случаях, когда плотность их становится ниже критической. Заметное влияние на интенсивность замещения микроклина альбитом оказывает щелочность растворов. При изменении pH растворов (1 н. NaCl) от 5,5 до 10 при 400° и давлении 80 МПа интенсивность альбитизации микроклина возрастает с 0,37 до 0,43. Однако дальнейшее повышение pH приводит к интенсивному разрушению микроклина с образованием тонкозернистого агрегата альбита и анальцима.

Повышение концентрации хлористого натрия также увеличивает интенсивность альбитизации. При температурах 300, 400 и 500° и давлении 80 МПа с ростом концентрации NaCl от 0,1 до 2 н. интенсивность альбитизации возрастает в 1,5—2 раза. При более же высокой температуре (700, 800°) и том же давлении изменение концентрации (от 0,1 до 1 н.) и кислотности — щелочности растворов (pH от 2,0 до 10) на составе исходного микроклина практически не сказываются.

Поскольку в природных растворах помимо натрия всегда присутствует в тех или иных концентрациях калий, необходимо было выяснить влияние калий-натриевых отношений на интенсивность замещения микроклина альбитом. С этой целью были проведены опыты с различным отношением натрия и калия в растворе при температурах 300, 400, 500, 700 и 800° и давлении 80 МПа. Из результатов опытов при 300, 400 и 500° видно, что выше некоторых критических значений мольной доли калия в растворе процесс альбитизации микроклина вообще прекращается, сменяясь калишпатизацией (рис. 37). Точки пересечения линии, отвечающей доле альбита в исходном микроклине, с со-

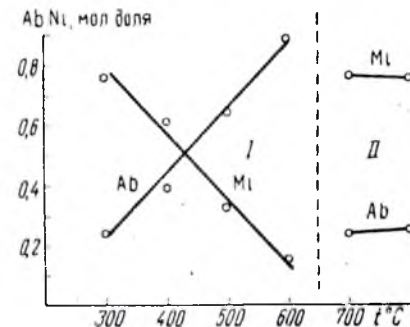


Рис. 36. Влияние температуры на изменение интенсивности альбитизации микроклина

I и II — соответственно области с плотностями растворов выше и ниже критических

ответствующими изотермами позволяют определить равновесное по отношению к микроклину и альбиту соотношение в растворе калия и натрия. Так для 300, 400 и 500° равновесные молярные доли калия в растворе оказались равными соответственно 0,13, 0,17, 0,30. Полученные цифры для 300 и 400° практически не отличаются от данных П. М. Орвилля [99], но для 500° обнаруживается существенное (около 20%) расхождение.

При изменении соотношения щелочей в растворе при 800° и давлении 80 МПа микроклин, так же, как и в других опытах

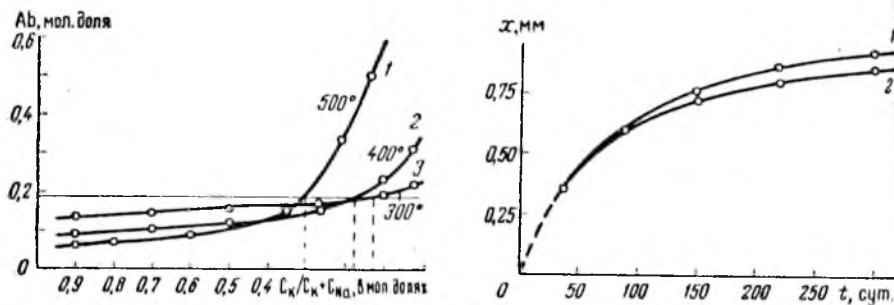


Рис. 37. Зависимость интенсивности альбитизации микроклина от соотношений в растворе калия и натрия

Рис. 38. Изменение толщины (x) оторочки новообразованного альбита, замещающего монокристаллический микроклин, в направлении спайности (010) в условиях относительного недосыщения (1) и пересыщения (2) раствора кремнеземом

с такими же температурами и давлением, только обесцветился без изменения содержания калия и натрия.

Вторая серия опытов была проведена для определения скорости продвижения фронта замещения микроклина альбитом в кремне содержащих щелочных растворах. Эти опыты выполнялись на иной методической основе. Образцы монокристаллического микроклина, вырезанные в виде кубика с длиной ребра 10—20 мм, подвешивали в нижней и верхней зонах автоклава. Альбитизацию осуществляли в растворе карбоната натрия. Для насыщения раствора кремнеземом в нижней зоне автоклава помещали дробленый кварц. Объем автоклава несопоставимо превышал объем образцов микроклина, поэтому состав раствора в автоклаве оставался в течение всего опыта практически постоянным. Температура в верхней зоне автоклава во всех опытах сохранялась постоянной и равной 320°, а необходимый температурный перепад для создания различной концентрации кремнезема в верхней и нижней зонах автоклава достигали изменением температуры нижней зоны.

В результате опытов, длившихся соответственно 40, 60, 90, 150, 200 и 300 сут. при температурном перепаде 5—7°, образцы

микроклина претерпели частичную альбитизацию. Новообразованный альбит развивается по микроклину в виде тонкой монокристаллической оторочки с резкой и визуально прямолинейной границей. Однако под микроскопом видно, что контакт между новообразованным альбитом и микроклином довольно неровный, и альбит как бы внедряется отдельными язычками в микроклин по многочисленным микротрещинам. Во всех образцах мощности оторочек альбита в направлении наиболее совершенной спайности микроклина (001) и (010) в 1,5—2 раза больше, чем в направлении менее совершенной спайности (100). Мощности оторочек альбита с продолжительностью опытов нелинейно возрастают (рис. 38).

Замещение микроклина альбитом в нижней относительно недосыщенной кремнеземом (кварц в течение всего опыта растворяется) зоне автоклава в указанных условиях происходит аналогичным путем. Однако мощности альбитовых оторочек в этом случае несколько больше, чем в верхней (относительно пересыщенной кремнеземом) зоне автоклава. Это, по-видимому, связано с закупоркой кварцем микропор в новообразованном альбите из верхней зоны. Увеличение температурного перепада между зонами автоклава до 20—40° приводит к существенному уменьшению мощности новообразованной оторочки альбита. В опыте, длившемся 40 сут при температурном перепаде 25°, толщина оторочки альбита в верхней зоне автоклава составила всего лишь 0,2 мм. Поверхность образца микроклина в этом случае покрылась многочисленными кристалликами кварца. Микроклин из нижней зоны автоклава в этом же опыте с поверхности разрушился с образованием ячеистой текстуры за счет реликтов пертитовых вростков альбита. На мощность оторочки новообразованного альбита существенное значение оказывает также степень сплошности и однородности исходных образцов микроклина. Так, в случае зернистого и пористого агрегата вокруг зерен микроклина образовалась оторочка альбита мощностью до 1,2 мм, в то время как монокристаллический плотный образец заместился за тот же период на глубину 0,2 мм.

Как видно из проведенных экспериментов, интенсивность альбитизации микроклина полностью определяется температурой, рН растворов, концентрацией в них натрия и его соотношением с калием. Но эти зависимости перестают практически проявляться, как только условия опытов сдвигаются в область весьма высоких (порядка 800°) температур и умеренных (порядка 80 МПа) давлений или когда плотность растворов становится ниже критической. Данное явление может быть объяснено тем, что с повышением температуры (при умеренных давлениях) константа диссоциации (K_d) хлоридов и гидроксидов щелочных металлов, соляной кислоты и других соединений заметно падает [12]. По данным Г. Л. Барнса и Г. К. Хельгесона [12], при 600° и плотности раствора 0,4 K_d указанных соединений не пре-

вышает 10^{-4} , т. е. эти соединения почти полностью ассоциированы. Это, естественно, исключает понообменные реакции между микроклином и раствором. То же происходит и при меньших температурах, но в условиях весьма низких, не достигающих критических значений плотностей раствора, в которых к тому же резко падает концентрация растворенных солей.

Направление реакции замещения микроклин — альбит в условиях нейтральных и щелочных сред определяется температурой и соотношением в растворе активностей ионов калия и натрия. С известной долей приближения отношение активностей щелочных ионов представляется возможным в данном случае заменить отношением их концентраций [37]. Тогда приближенные значения констант равновесия реакции замещения микроклина альбитом при 300, 400 и 500° будут соответственно равны 0,15; 0,22 и 0,40. Из этого следует, что с понижением температуры сохранение направлений этой реакции требует неуклонного возрастания в растворе доли натрия. Так, при 300° превышение натрия над калием должно составлять не менее 7, в противном случае начнется процесс калишпатизации. Это указывает, что в области средних (350—300°) и низких температур растворы, несмотря на существенно натриевый состав, могут вызвать не альбитизацию, а калишпатизацию пород. По-видимому, с этим связано развитие поздней адуляризации в низкотемпературных хрусталеносных и других месторождениях, а также в районах современной вулканической деятельности.

По данным Д. Уайта [127], например, кристаллизация адуляра в районе горячих источников Вайраки (Новая Зеландия) происходит из растворов с отношением калия к натрию как 1 : 34. Замещение альбита адуляром при воздействии на граниты растворов с мольной долей калия 0,47—0,48 при температуре 500° и давлении порядка 37 МПа отмечают В. Л. Барсуков и А. П. Клинова [13]. Однако процесс альбитизации калиевых полевых шпатов в природе развит относительно шире, чем калишпатизация альбита, что, очевидно, отражает весьма высокие калиево-натриевые отношения в гидротермальных растворах. Это подтверждается многочисленными данными изучения калиево-натриевых отношений в растворах, захороненных во включениях минералов, кристаллизовавшихся одновременно с альбитизацией вмещающих пород, а также в современных термальных водах и глубинных рассолах.

Изучение кинетики реакции замещения микроклина альбитом позволяет выделить две стадии этого процесса. В первую стадию, до покрытия поверхности микроклина слоем альбита, скорость реакции определяется собственно скоростью химического взаимодействия микроклина с раствором и может быть описана простым соотношением [17]

$$\frac{dG}{dt} = K, \quad (47)$$

где G — степень замещения микроклина альбитом; t — время и K — коэффициент пропорциональности.

Однако для нас представляет большой интерес последующая стадия процесса, когда замещение микроклина происходит через слой новообразованного альбита. Из экспериментальных данных следует, что степень альбитизации микроклина (G) и толщина новообразованного слоя альбита (X) пропорциональны логарифму от времени (рис. 39, 40) и могут быть описаны соответственно уравнениями

$$G = 0,0531 \ln t + 0,106 \quad (48)$$

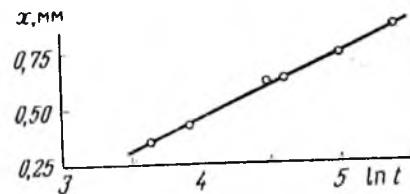
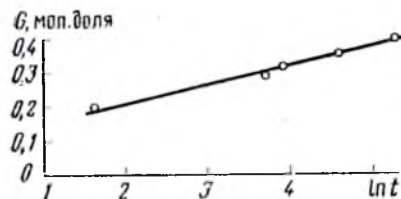


Рис. 39. Зависимость интенсивности альбитизации от логарифма времени

Рис. 40. Зависимость толщины новообразованного альбита от логарифма времени

в случае опытов с хлоридно-натриевыми растворами и порошкообразным микроклином и

$$X = 0,263 \ln t - 0,53 \quad (49)$$

в опытах с карбонатно-натриевыми растворами и крупными монокристаллическими образцами микроклина. Это свидетельствует об экспоненциальной зависимости G и X от времени. Изменение скорости продвижения фронта замещения микроклина альбитом со временем также носит экспоненциальный характер. Аналитические выражения этих зависимостей можно получить дифференцированием уравнений (48) и (49)

$$\frac{dG}{dt} = \frac{0,053}{t} \quad (50)$$

$$\text{и} \quad \frac{dX}{dt} = \frac{0,263}{t} \quad (51)$$

Известно [17], что в случае зернистого агрегата существует определенная зависимость между скоростью утолщения новообразованного продукта $\frac{dX}{dt}$ и отношением толщины слоя (X) к радиусу зерен (R). При изменении отношения $X : R$ от 0 до 0,5 $dX : dt$ падает, а затем при увеличении отношения $X : R$ от 0,5 до 1,0 симметрично возрастает. В случае замещения альбитом крупных монокристаллических блоков микроклина скорость

продвижения фронта замещения все время будет уменьшаться. При этом появление в минерале трещиноватости (обычно унаследующей направление спайности) существенно повышает скорость продвижения фронта замещения. Это объясняется более быстрым проникновением раствора в микроклин вдоль трещинок и образованием встречных фронтов замещения между поверхностями ближайших трещин. В конечном итоге это может привести к образованию во всем объеме микроклина пертитов замещения.

В условиях относительного пересыщения раствора кремнеземом скорость продвижения фронта замещения микроклина альбитом со временем становится меньше, чем в условиях относительного недосыщения раствора кремнеземом. Это связано с тем, что в условиях пересыщения раствора кремнеземом микропоры в новообразованном альбите закупориваются кварцем. Об этом свидетельствует постоянный избыток кремнезема в новообразованном альбите из верхней зоны автоклава.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов установлены количественные зависимости между интенсивностью альбитизации микроклина в хлоридных натриевых растворах и основными термодинамическими параметрами. Показано, что при плотностях раствора ниже критических полевые шпаты практически не реагируют с растворами подобного состава, независимо от концентрации в них натрия, калия-натриевого отношения, pH растворов и температуры. Это объясняет проявление ранней щелочной стадии постмагматического процесса в абиссальных интрузивах и гнейсовых формациях (растворы высокоплотные) и отсутствие ее, как правило, в близповерхностных образованиях (растворы малых плотностей). В хрусталеносных пегматитах процессы альбитизации проявляются значительно слабее, чем в других типах пегматитов. Это еще раз свидетельствует об относительно менее глубинном формировании хрусталеносных пегматитов.

Определены равновесные составы растворов по отношению к микроклину и альбиту и найдены константы реакции замещения микроклин—альбит для температур 300, 400 и 500°C и давления 80 МПа по методике, отличающейся от известной [99]. Показано, что для процесса альбитизации микроклина доля калия в растворе при понижении температуры должна непрерывно уменьшаться. В противном случае при относительно невысоких (300—200°) температурах существенно натриевые растворы могут вызывать не альбитизацию, а калишпатизацию пород. Более широкое распространение в природе процесса альбитизации калиевых полевых шпатов связано с тем, что в природных гидротермальных растворах молярная доля натрия, как правило, превышает значения, необходимые для реакций замещения микроклина альбитом.

В кинетическом отношении можно рассматривать две стадии процесса замещения микроклина альбитом. Первая — весьма быстротечна и характеризуется непосредственным катионным обменом между раствором и поверхностным слоем микроклина. Вторая стадия протекает весьма медленно в условиях встречной диффузии ионов натрия и калия через слой новообразованного альбита. Изменение мощности альбита со временем носит экспоненциальный характер. Скорость продвижения диффузионного фронта замещения обратно пропорциональна времени процесса. Наличие пористости и особенно сближенной трещиноватости в микроклинитовом приводе приводит к существенному ее увеличению. Но тем не менее, судя по мощностям оторочек новообразований альбита по микроклину, продолжительность природных процессов альбитизации была весьма существенной (сотни тысяч и более лет).

КРИСТАЛЛЫ КВАРЦА КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Широкая распространенность кварца в постмагматических месторождениях самого различного генезиса уже давно побудила исследователей использовать его типоморфные особенности для выяснения условий минералообразования. Однако многообразие геохимических обстановок, в которых встречаются природные кристаллы кварца, не позволяет зачастую однозначно выявить прямые зависимости между их структурноморфологическими особенностями и условиями образования. В связи с этим большое значение приобретают эксперименты по непосредственному выращиванию кристаллов кварца в заведомо известных и контролируемых условиях. Ряд важных зависимостей в этом отношении установили В. П. Бутузов и Н. Ю. Икорникова [20, 65], Н. Н. Шефталъ [154, 155], А. А. Штернберг [157, 158], Л. И. Ципобер и др. [144, 145, 146], В. Е. Хаджи [131], М. И. Самойлович [118, 119], В. Т. Ушаковский [128], Р. Лодиз с сотрудниками [189] и др.

Нами проведен комплекс исследований, позволяющий на основании структурно-морфологических особенностей кристаллов кварца полнее охарактеризовать среду, в которой происходит их образование.

ОТРАЖЕНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ВО ВНЕШНЕЙ МОРФОЛОГИИ И ВНУТРЕННЕМ СТРОЕНИИ
КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Влияние изменения соотношения
скоростей роста основных граней
на внешний облик кристаллов кварца

Кристаллы кварца, как известно [26, 44, 76], характеризуются большим разнообразием внешней морфологии. Самые низкотемпературные (50—100°С по данным гомогенизации) кристаллы кварца обладают наиболее изометричным габитусом (мармарошские диаманты, кристаллы кварца из жеед в окремелых известняках, из ртутных месторождений и т. п.). Кристаллы, образованные при более высоких (200—450°С) температурах, имеют призматический или обелисковидный облик с хорошо развитыми гранями основных ромбоэдров ($R \{10\bar{1}1\}$, $r \{01\bar{1}1\}$), гексагональной призмы ($m \{10\bar{1}0\}$) и острейших ромбоэдров ($R_{\text{остр}}$). Другие грани, как правило, имеют резко подчиненное значение и практически на габитус кристаллов не влияют. Как показывают термобарические исследования, не существует зависимости между теми или иными разновидностями призматических или обелисковидных форм кристаллов и температурами их образования. Исключения представляют лишь скипетровидные кристаллы кварца (часто аметисты), в которых образование низкотемпературной вершины может рассматриваться как частный случай кристаллов изометричной формы.

Внешний облик кристаллов кварца определяется (исключая влияние подложки и других внешних факторов) соотношением скоростей роста основных его граней. Как показал Г. Г. Леммлейн [75, 76, 77], скорости роста основных ромбоэдров и гексагональной призмы в изометричных скипетровидных и короткопризматических кристаллах кварца между собой весьма близки. В длиннопризматических и обелисковидных кристаллах грани гексагональной призмы практически не растут, и рост кристаллов «в ширину» осуществляется в основном за счет острейших ромбоэдров. Причем соотношение скоростей роста граней в этом случае обычно подчиняется неравенству $V_r > V_R \gg V_m$, хотя в некоторых случаях V_r и V_R могут выравняться и даже (довольно редко) меняться значениями.

Выяснение причин образования кристаллов различного габитуса сводится таким образом к установлению условий, приводящих к изменению соотношений скоростей роста различных граней.

В работах Г. Г. Леммлейна и Л. И. Циннобера [78], А. А. Штернберга [157], Р. Лодиза [189] показано, что скорости роста граней кристаллов искусственного кварца зависят в

основном от степени пересыщения раствора кремнеземом, которая является функцией температуры, давления и состава раствора. Эта зависимость для граней s , r и R носит в общем прямолинейный характер. Исключение составляет грань $+x$. В области очень малых значений пересыщений зависимость скоростей роста от пересыщения не изучалась. Однако высказывалось предположение, что характер ее в таких случаях должен быть нелинейным, в связи с чем скорости роста различных граней должны выравняться [78].

Для решения наших задач представляется наиболее важным выяснение зависимости скоростей роста различных граней и их соотношений именно в области малых пересыщений. В связи с этим, нами были проведены специальные опыты, в которых, используя различные методические приемы, представлялось возможным оценить, влияние малых пересыщений на характер изменения как абсолютных скоростей роста, так и их соотношений.

Одна из серий опытов сводилась к тому, что унифицированные затравки различных срезов (R , r , s , S , T , $-x$, $+x$) были завешаны в стальные цилиндры одинакового объема ($\sim 150 \text{ см}^3$). В дне цилиндра засверливались отверстия различного диаметра — 1,6; —4,5; 18 мм. Кроме того, были изготовлены цилиндры без дна (диаметр дна равен 54 мм) и цилиндр без дна и крышки. В каждый из цилиндров завешивали затравки (одинаково расположенные относительно друг друга) в комбинации: срезы параллельные R , r , S , T и срезы, параллельные s , $+x$, $-x$. Цилиндры с затравками помещали в большие автоклавы. Опыты проводили в условиях температурного перепада ($\Delta t = 20^\circ$) при температуре кристаллизации 320° и давлении 38 МПа с использованием водного раствора 0,7 m Na_2CO_3 . Цилиндры размещали на одном уровне по окружности, на одинаковом расстоянии от центра сосуда. В этих условиях хотя термобарические параметры кристаллизации оставались и одинаковыми, скорости роста одноименных граней существенно отличались. Это указывает на различные степени пересыщения раствора в каждом цилиндре. Причем с уменьшением отверстия в дне цилиндра степень пересыщения падает.

Графически зависимость скоростей роста (V) различных граней от площади сечения (S) приведена на рис. 41. По оси абсцисс отложена площадь отверстия в дне цилиндров в логарифмическом масштабе, по оси ординат — скорость роста различных граней в миллиметрах в сутки. Наиболее выраженная зависимость скоростей роста граней от S проявляется при небольших сечениях отверстий. При этом наблюдались следующие соотношения скоростей роста: при относительно малых S $V_z > V_{+x} > V_r > V_{-x} > V_R \gg V_m$; при больших S $V_z > V_r > V_{+x} > V_R > V_{-x} \gg V_m$. Вариации абсолютных скоростей роста больших ромбоэдров составили от 0,000 μ до 0,1, малых ромбоэдров —

от 0,013 до 0,18, базиса — от 0,135 до 0,285, положительной и отрицательной тригональных призм соответственно от 0,09 до 0,123 и от 0,016 до 0,044 мм/сут. Вырождения растущих поверх-

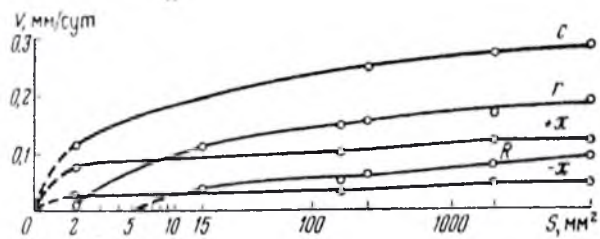


Рис. 41. Зависимость скоростей роста различных граней кристаллов кварца от площади сечения отверстий в дне контейнеров-цилиндров

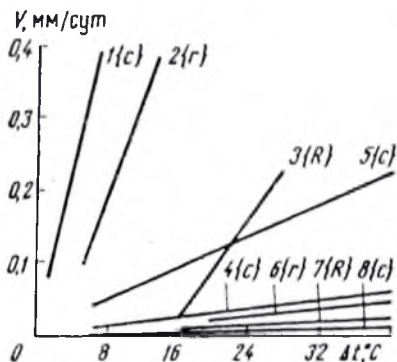


Рис. 42. Влияние состава раствора, степени пересыщения и температуры кристаллизации на изменение скоростей роста различных граней кристаллов кварца.

Температура 330°: 1, 2, 3 — содовый раствор по данным Г. Г. Леммлейна и Л. И. Циннобера [78].
Температура 280°: 4 — содовый раствор; 5, 6, 7 — нейтральный фторидный раствор; 8 — слабощелочной бикарбонатный натриевый раствор. Грани: {c} — пинакOID; {r}, {R} — соответственно отрицательный и положительный ромбоэдр. Степень пересыщения раствора (ΔC) оценивается относительно по величине температурного перепада Δt , так как $C = f(\Delta t)$

рис. 42 характеризует изменение нормальных скоростей роста различных граней кристаллов кварца. Видно, что с понижением температуры кристаллизации и уменьшением растворимости

кварца скорости роста различных граней падают, а отношения их сближаются.

В отношении природных кристаллов кварца можно констатировать, что наличие изометричных и скипетровидных их форм в наиболее низкотемпературных гидротермальных образованиях не является чем-то случайным, а вполне закономерно отражает сумму условий минералообразования: низкую температуру кристаллизации, малую растворимость кварца и, как следствие этого, весьма малую степень пересыщения раствора кремнеземом. Увеличение указанных параметров должно неизбежно приводить к образованию все более длиннопризматических и обелисковидных кристаллов.

Однако при этом возможны и такие случаи, когда при относительно высоких (400—500°) температурах формируются короткопризматические кристаллы кварца. Это происходит, когда кристаллизация кварца в хрусталеносных погребках, гнездах и других полостях протекает при весьма низких пересыщениях раствора, иными словами, система в отношении тепло- и массообмена является практически закрытой. Такая причина разрастания природных кристаллов кварца «в ширину» указывалась Г. Г. Леммлейном и Л. И. Циннобером [78]. Подтверждением этого служит относительно широкое развитие короткопризматических кристаллов кварца в хрусталеносных пегматитах и некоторых гидротермальных жилах, формировавшихся в спокойной тектонической обстановке. На γ -облученных пластинках из этих кристаллов видно, что рост их происходил с очень близкими скоростями роста основных ромбоэдров и гексагональной призмы. Зональность в таких кристаллах проявлена слабо, что еще раз свидетельствует о стабильности условий роста. В то же время длиннопризматические и обелисковидные кристаллы характеризуются, как правило, отчетливо проявленной зональностью, часто имеют обломанные и регенерированные участки, присыпки других минеральных фаз и мелких кристалликов кварца спонтанного зарождения, указывающих в целом на существенное нарушение условий минералообразования и резкое увеличение пересыщения раствора кремнеземом.

На внешний облик кристаллов кварца оказывают влияние не только рассмотренные выше физико-химические, но и другие факторы — величина и форма подложки, стесненные условия роста, двойникование [42, 43, 44, 69, 77] и др. Кроме того, внешняя форма кристаллов в значительной мере зависит от их ориентировки во время роста. Уже давно было замечено, что у кристаллов кварца, ориентированных во время роста вертикально по оси Z, вершины развиты равномерно и симметрично. У кристаллов же, росших наклонно или горизонтально, максимально развиты ромбоэдры, обращенные книзу [44, 75].

Исследователями обсуждаются различные причины, влияющие на образование искаженных форм кристаллов, среди кото-

рых главное место уделяется либо направлениям движения минералообразующих растворов, либо относительной ориентировке кристалла и гравитационного поля. К сожалению, при изучении природных объектов весьма трудно однозначно установить условия кристаллообразования, поэтому аргументация обсуждаемых причин постоянно дискутируется [24, 42, 44, 75, 88].

Наиболее достоверный материал в этом отношении может быть получен при искусственном выращивании кристаллов с заранее заданными условиями роста. Так, экспериментально было впервые показано [157], что во время роста кристаллов искусственного кварца в наклонном и горизонтальном (по оси Z) положении максимальное развитие, как и в природных условиях, получают ромбоэдри, обращенные книзу и что такое развитие граней обусловлено не направлением движения минералообразующего раствора, а ориентировкой кристалла относительно гравитационного поля. Однако изучение природных кристаллов кварца в пегматитах и хрусталеносных гидротермальных месторождениях показывает, что асимметрия в строении вершин кристалла проявляется не всегда, даже если ориентировка их во время роста была наиболее благоприятной для искажения. Это побудило нас еще раз обратиться к выяснению основных условий, при которых происходит искажение вершин природных кристаллов кварца, а также воспроизвести подобные условия экспериментально.

Исследование природных кристаллов проводили на тонких (2—3 мм) полированных пластинках, вырезанных параллельно оси третьего порядка и предварительно подверженных γ -облучению. В подавляющем большинстве кристаллов при γ -облучении отчетливо проявляются сектора и зоны роста, позволяющие проследить за характером изменения соотношений скоростей роста отдельных граней. При этом отчетливо фиксируется (рис. 43), что у кристаллов с асимметричными вершинами увеличение скоростей роста граней, обращенных кверху, начинает проявляться наиболее контрастно в связи с выпадением на поверхности кристалла твердых включений (серицита, гематита, гётита, флюорита, каолинита и других минералов, либо многочисленных кристаллов кварца) [44]. Выпадение твердых включений свидетельствует о заметном изменении физико-химических условий минералообразования, связанных скорее всего с внутриминерализованными тектоническими подвижками. Для нас здесь особенно важно, что такое изменение условий минералоотложения приводит к увеличению пересыщения раствора кремнеземом и, как следствие этого, к возрастанию скорости роста кристаллов. Причем скорости роста граней, обращенных кверху, в этом случае превышают (от 2 до 10 раз и более) скорости роста одноименных граней, обращенных книзу.

В кристаллах, растущих в наклонном положении и имеющих не искаженный облик вершины, «присыпок» инородных минералов по зонам роста (особенно в виде сплошных «рубашек»), как правило, не наблюдается. В тех же случаях, когда «присыпочный» материал в таких кристаллах и фиксируется, скорости роста одноименных граней остаются постоянными, несмотря на их различное положение относительно поля гравитации. Особенно часто подобные случаи отмечаются в наиболее низкотемпературных (по данным гомогенизации включений) кристаллах,



Рис. 43. Пластика кристалла кварца (срез Z) искаженного облика. На гранях ромбоэдров, обращенных кверху, видны обильные включения твердых фаз (хлорит, серицит). $\times 1$

т. е. в условиях относительно более низких концентраций в растворе кремнезема. Очень часто вершины таких кристаллов имеют гексагональный облик с одинаковым развитием отрицательных $\{01\bar{1}\}$ и положительных $\{10\bar{1}\}$ ромбоэдров. К подобному облику и среди искусственных кристаллов кварца стремятся такие кристаллы, выращивание которых проводится при очень низких (близких к нулю) пересыщениях кремнеземом [20]. В случае же больших пересыщений формируются кристаллы с типичным тригональным обликом.

Сопоставление приводимых выше фактов свидетельствует о том, что искаженность вершин кристаллов кварца во многом определяется (при прочих равных условиях) величиной пересыщения раствора кремнеземом (т. е. абсолютными и относительными скоростями роста граней) и в некоторых случаях может совсем не проявляться.

Высказанное положение было проверено нами экспериментально при выращивании искусственных кристаллов кварца в растворах с различным пересыщением кремнеземом. Величину пересыщения раствора оценивали относительно по температурному перепаду (Δt) между зонами растворения и кристаллизации кварца, или по величине абсолютных скоростей роста одно временно растущих граней $\{0001\}$, поскольку скорость роста

грань базиса линейно связана с пересыщением раствора кремнеземом [78] и более достоверно отражает реально существующие пересыщения, чем величина температурного перепада.

Выращивание кварца проводили на цилиндрических затравках одинакового диаметра среза (0001), что исключало влияние первоначальной формы затравок на соотношение площадей граней полученных кристаллов. Фиксируемые площади граней отрицательного $\{0\bar{1}\bar{1}\}$ и положительного $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ ромбоэдров в известной мере отражали соотношение скоростей роста граней $\{0\bar{1}\bar{1}\}$, $\{10\bar{1}\bar{1}\}$, $\{0001\}$ и $\{10\bar{1}0\}$. В процессе опытов пирамида роста $\langle 0001 \rangle$ выклинивалась, и вершины кристаллов были оформлены либо гранями $\{0\bar{1}\bar{1}\}$ и $\{10\bar{1}\bar{1}\}$, либо только $\{10\bar{1}\bar{1}\}$. Скорость роста гексагональной призмы в большинстве случаев практически равнялась нулю. Кроме того, кристаллы кварца выращивали на затравках, параллельных граням R , r , S , T , z , $-x$, $+x$, различно ориентированных во время роста в пространстве. Положение растущей грани во время опыта задавали и фиксировали углом между нормалью к грани роста и направлением вектора силы тяжести $-gN$. Для кристаллов, выращиваемых на цилиндрических затравках, исходные ориентировки граней $\{0\bar{1}\bar{1}\}$ задавались значениями угла gN 20, 50, 90 и 160°, а для кристаллов, росших на затравочных пластинках — 90, 120, 150 и 180°.

Выращивание кристаллов проводили при температурах 320—340°С и давлении порядка 40—60 МПа в щелочных карбонатных натриевых растворах, но при различных температурных перепадах (от 4 до 23°С). Оказалось, что анизотропия скоростей роста кристаллов, проявляющаяся в связи с различной ориентировкой в пространстве растущей поверхности, для граней различных индексов, неодинакова (рис. 44). Скорости роста относительно быстрорастущих граней (z , $+x$) не зависят от ориентировки их в пространстве, в то время как наиболее медленно растущие грани положительного ромбоэдра имеют явно выраженную зависимость, от угла gN . Анизотропия скоростей роста различно ориентированных граней отрицательного ромбоэдра, а также положительной тригональной призмы, трапецеэдра и дипирамиды проявляется значительно слабее, чем для граней R (рис. 45).

Характер проявления анизотропии скоростей роста граней R и r в кристаллах зависит от степени пересыщения раствора. Ранее было показано, что с падением пересыщения анизотропия скоростей одноименных, но разноориентированных в пространстве граней уменьшается [9]. Однако, как показали дальнейшие исследования, эта зависимость имеет более сложный характер. На рис. 44 показаны изменения отношения скоростей роста граней R , r и z , обращенных кверху и книзу во время роста (gN равен 180 и 0°), от пересыщения раствора, выражаемого через

скорость роста одновременно растущей грани z . Видно, что эта зависимость в интервале изученных пересыщений неоднозначна.

Уменьшение отношения $\frac{V_R(\text{верх})}{V_R(\text{низ})}$ проявляется как с падением перемещения (при $V_z < 0,2$ мм/сут), так и с его увеличением ($V_z > 0,2$ мм/сут). Подобная же зависимость, хотя и менее выраженная, наблюдается для различно ориентированных граней r и не проявляется для грани z .

Поскольку анизотропия изменения скоростей роста для различно ориентированных граней R проявляется значительно силь-

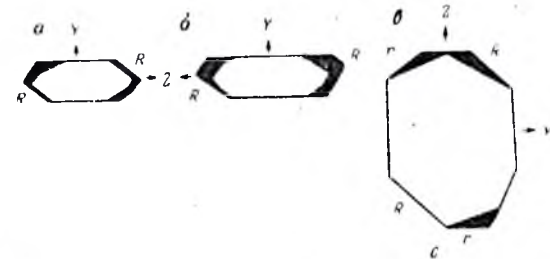
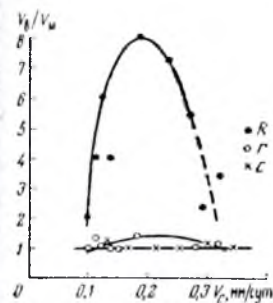


Рис. 44. Характер изменения отношений скоростей роста различно ориентированных граней R , r и z от пересыщения (gN 180 и 0°)

Рис. 45. Пластинки из монокристаллов кварца (срезы ZY), с различно ориентированными во время роста гранями R и r . По выросшим пирамидам роста (черное) отчетливо фиксируется влияние ориентировки и пересыщения раствора на изменение скоростей роста граней $a-\Delta t=4^\circ$; $b-\Delta t=8^\circ$; $v-\Delta t=20^\circ$. $\times 0,7$

нее, чем для граней r , отношение $V_r:V_R$ граней, обращенных кверху, уменьшается по сравнению с отношением скоростей подобных же граней, обращенных книзу. Данное явление наглядно иллюстрируется на γ -облученных пластинах, вырезанных из кристаллов кварца, выращенных на z -срезах при вертикальной и горизонтальной завесках (см. рис. 45).

Установленный характер зависимости изменения скорости роста одноименных граней от ориентации при различных пересыщениях может быть объяснен следующим образом. Скорость роста граней, обращенных книзу, связана с диффузионным поступлением вещества в растущую поверхность, в то время как скорость роста верхних граней, помимо этого, стимулируется гравитационным осаждением на них механических частиц [156, 157]. При очень малых пересыщениях роль частиц, осаждающихся на поверхности за счет гравитации, невелика. Это обуславливает небольшие различия в скоростях роста различно ориентированных одноименных граней. Среднестатистическое количество зародышей на единицу поверхности грани является при данных температуре и пересыщении величиной постоянной и

должно достигать предельного значения при определенном пересыщении. Естественно, что после достижения такого предельного пересыщения скорости роста верхних и нижних граней окажутся равными и независимыми от ориентировки граней во время роста.

Таким образом, проведенные исследования показали, что искажение внешней формы вершин кристаллов кварца отражает не только положение растущего кристалла в пространстве, но и величину пересыщения растворов кремнеземом, определяющую абсолютные и относительные скорости роста различных граней. Кристаллы кварца растут в любом положении в пространстве без искажения вершин, если скорости роста граней $\{01\bar{1}1\}$ и $\{10\bar{1}1\}$ близки между собой. В природе подобные условия реализуются либо при весьма низкотемпературных процессах (например, при образовании идеально ограненных кристаллов марморозских алмазков, кристаллов кварца в ртутных месторождениях, из окремнелых известняков, агатовых жезд и т. п.), когда заметные пересыщения не могут возникнуть вследствие весьма низкой общей растворимости кремнезема; либо при более высоких параметрах (ранние этапы в камерных пегматитах и реже в гидротермальных хрусталеносных жилах) при формировании кристаллов в весьма спокойных тектонических условиях.

Нарушение физико-химических параметров кристаллизации, связанное обычно с внутриминерализационными тектоническими подвижками, приводит к заметному, иногда существенному пересыщению растворов кремнеземом, а также другими компонентами. Это способствует возрастанию абсолютных значений скоростей роста граней $\{01\bar{1}1\}$ и $\{10\bar{1}1\}$ и проявлению анизотропии скоростей роста одноименных граней, обращенных кверху и книзу во время роста. Это и определяет степень искаженности вершин кристаллов кварца.

В связи с изложенным представляется возможным определеннее судить об абсолютных скоростях роста кристаллов кварца в природе. Вероятнее всего, они росли значительно быстрее, чем это принято считать [78], ибо пересыщения растворов кремнеземом, при которых начинается искажение вершин кристаллов, обеспечивают скорости роста основных ромбоэдров порядка тысячных долей миллиметра в сутки.

Зависимость морфологии вициналей граней основных ромбоэдров кристаллов кварца от условий их роста

Одноименные грани различных кристаллов кварца часто имеют отличающиеся вицинальные скульптуры. Особенно это характерно для граней R $\{10\bar{1}1\}$ и r $\{01\bar{1}1\}$, которые являются основными растущими гранями природных кристаллов кварца.

Г. Кальб [180] на примере альпийских хрусталеносных месторождений показал, что на гранях R и r вицинальные скульптуры могут быть представлены двумя типами трехгранных пирамидок, имеющих слоисто-ступенчатое строение. Весьма часто также наблюдаются округлые скульптуры, называемые буграми роста.

Причины появления различных типов вициналей Г. Кальб объяснил влиянием температуры, полагая, что кристаллы с вициналями I типа образуются при относительно более высокотемпературных условиях. Однако эти представления оспаривались Г. М. Вировлянским [27], обнаружившим на относительно более высокотемпературных, по его мнению, кристаллах кварца из пегматитов Шайтанки и Адун-Чолона вицинали II типа. Других указаний относительно связи вицинальных скульптур с условиями роста природных кристаллов кварца в литературе не приводится.

Появление различных вицинальных скульптур на одноименных гранях основных ромбоэдров кристаллов кварца уже само по себе указывает на неодинаковые условия их кристаллизации. Но при этом следует иметь в виду, что скульптура вициналей отражает состояние минералообразующей среды в самый завершающий период роста кристаллов. Тем не менее, данные о зависимости морфологии вициналей от условий роста могут дать дополнительную информацию при расшифровке вопросов природного кристаллогенеза.

В связи с этим нами совместно с В. В. Букановым и Т. А. Корякиной [5] были изучены вицинальные скульптуры на гранях R и r многочисленных кристаллов кварца из различных хрусталеносных и рудных (полиметаллических, ртутных, золотых, вольфрамовых и др.) месторождений, а также искусственных кристаллов кварца, выращенных в различных условиях.

Прежде всего следовало установить, существует ли связь определенных вицинальных скульптур с генетическими типами месторождений, подчеркивающими многообразие условий кристаллизации кварца, а также с составом вмещающих пород и температурами роста кристаллов.

При этом выяснилось следующее. На гранях R и r кристаллов кварца из хрусталеносных пегматитов (Украина, Казахстан, Средняя Азия, Урал) развиты, как правило, вицинали в виде бугров роста или трехгранных пирамидок I типа. Довольно часто поверхности ромбоэдров морфионов совершенно гладкие и вицинальных скульптур не имеют. И только в редких случаях на гранях R и r присутствуют вицинали II типа.

Кристаллы кварца из гидротермальных хрусталеносных месторождений, как свидетельствуют многочисленные примеры [49, 180] и наши наблюдения, могут иметь на гранях R и r вицинали как в виде бугров, так и пирамидок I и II типов. Наряду с этим отмечается преимущественное развитие определенных

типов вициналей в различных хрусталеносных провинциях, как бы подчеркивая их специфику. Так, для кристаллов из хрусталеносных жил Памира и Алдана наиболее характерны вицинали в виде бугров; кристаллы с Приполярного Урала характеризуются широким развитием вициналей I типа.

Просмотр кристаллов кварца из рутунных (Кавказ, Средняя Азия), полиметаллических (Кавказ, Забайкалье, Дальний Восток, Болгария), золоторудных, оловорудных (Забайкалье) и вольфрамовых (Казахстан) месторождений показал, что наиболее обычными на гранях R и r являются вицинали в виде бугров и пирамидок I типа. Такими же вициналями покрыты грани R и r мелких изометричных (наиболее низкотемпературных) кристалликов кварца из минерализованных трещин в аспидных сланцах и кремниелых известняках (Северный Кавказ).

Ярко выраженные в морфологическом отношении вицинали II типа наиболее обычны для кристаллов аметиста из месторождений, связанных с агатовыми жемами в основных эффузивных породах (Сибирь, Армения). Аметисты же, приуроченные к кварцевым жилам (Урал, Средняя Азия), характеризуются буграми роста или вициналями I типа.

Сопоставление вицинальных скульптур кристаллов кварца из хрусталеносных жил, залегающих в породах различного состава (известняках, филлитовидных и кристаллических сланцах, гранитоидах, амфиболитах и кварцитах), не позволяют уловить какой-либо связи между типом вициналей и составом вмещающих пород. Более того, даже в пределах одной жилы кристаллы из различных хрусталеносных погребов могут иметь отличающиеся типы вициналей. Иногда различные вицинали удается наблюдать на одной и той же грани кристалла при смене генерации кварца. В этих случаях под корочкой новой генерации кварца видны сохранившиеся вицинали I типа, в то время как ее поверхность покрыта вициналями II типа. Реже отмечается обратный порядок в смене типов вицинальных пирамидок. Между последними и буграми роста нередко наблюдаются постепенные переходы путем сглаживания граничных углов и исчезновения ребер.

Термобарическое изучение газовой-жидких включений в кристаллах кварца из пегматитовых и гидротермальных (в том числе рудных месторождений) указывает на то, что независимо от типов месторождений самые поздние зоны кварца кристаллизовались при близких и относительно невысоких (180—100°С) температурах. Но окончательную температуру, при которой завершилось формирование вициналей, определить в настоящее время не представляется возможным. Сопоставления же более общего характера не выявляют зависимости между температурами роста кристаллов и типами образующихся вициналей.

Таким образом, наблюдения над природными кристаллами кварца не позволяют установить какой-либо однозначной связи

между наличием тех или иных типов вицинальных скульптур и геологическими условиями образования кристаллов. Можно только констатировать, что бугры и пирамиды I типа наиболее характерны для кристаллов из хрусталеносных пегматитов, а вицинали II типа — для кристаллов аметиста из месторождений, связанных с основными эффузивами.

Выяснить причины образования вициналей различных типов мы попытались с помощью экспериментов по выращиванию кристаллов кварца в гидротермальных растворах при заведомо известных и контролируемых условиях. Кристаллы выращивали обычным гидротермальным методом температурного перепада в жаропрочных автоклавах емкостью от 150 до 600 см³. В случае агрессивных сред применяли фторопластовые футеровки. В качестве затравок использовали монокристалльные пластинки кварца, вырезанные строго параллельно граням R и r . Кроме того, в автоклавы помещали и быстрорастущие базисные затравки, которые в процессе роста огранились поверхностными R и r .

Условия экспериментов подбирали таким образом, чтобы в результате их можно было проследить за характером изменения вициналей в зависимости от изменения температуры, состава растворов, их pH, общего содержания кремнезема в растворе и величин его пересыщения.

Ранее было показано, что при выращивании кристаллов кварца в сильно щелочных растворах карбонатов и гидроокисей натрия и калия или в бикарбонатных натриевых растворах на гранях R и r всегда образуются вицинали в виде бугров роста, а уменьшение пересыщения раствора кремнеземом приводит к полигонизации вициналей (на поверхности пинаконда) с переходом от округлых форм к тригональным [78].

Выращенные нами кристаллы кварца при температурах от 250 до 320°С и давлениях от 20 до 70 МПа в водных растворах сульфидов и фосфатов натрия и калия, а также в слабощелочных (pH ~ 8,5) хлоридно-бикарбонатных натриевых (и калиевых) растворах, близких по составу к газовой-жидким включениям в природных кварцах, позволили установить, что и в этих случаях грани R и r покрываются также типичными буграми роста (рис. 46).

В случае применения слабощелочных (pH ~ 8—9) растворов фторидов натрия и калия при температуре кристаллизации 320 и давлении 50 МПа на гранях R и r также образуются вицинали в виде бугров роста (рис. 47). Однако снижение температуры кристаллизации до 250°С и давления до 10—20 МПа приводит к появлению вицинальных скульптур переходных от бугров к пирамидам I (на гранях r) и II (на гранях R) типов.

И, наконец, в случае роста кристаллов кварца во фторидных слабощелочных и нейтральных растворах в интервале температур от 250 до 320°С и давлений от 10 до 50 МПа на гранях R образуются типичные вицинальные пирамиды II типа, а на гранях

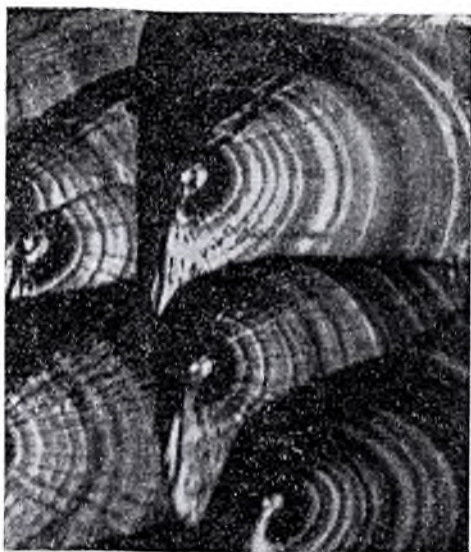


Рис. 46. Бугры роста на грани *R* кристалла кварца, выращенного в слабощелочных (рН 8,5—9) хлоридно-бикарбонатных натриевых растворах. $\times 10$



Рис. 47. Бугры роста на грани *r* кристалла кварца, выращенного в слабощелочных фторидно-кальевых растворах. $\times 25$

r — бугры роста и переходные от них формы к пирамидам I типа (рис. 48). При понижении температуры кристаллизации до 90°С характер вициналей не изменяется.

Поскольку выращивание кристаллов в указанных опытах проводили при одинаковых (250—320°) температурах и давлениях (10—50 МПа) можно считать, что эти параметры в указанных пределах не являются определяющими при формировании тех или иных типов вициналей.

Известно [1, 30, 31, 34, 86, 115, 196 и др.], что состав и кислотность — щелочность определяют содержание и форму переноса кремнезема в растворе, степень его пересыщения и скорости роста отдельных граней. Экспериментальные данные позволяют установить, влияют ли эти факторы на формирование различных типов вициналей. В табл. 23 приведены условия и результаты опытов, из которых видно, что возникновение различных типов вициналей не находится в прямой зависимости ни с одним из указанных факторов, за исключением, возможно, форм переноса кремнезема. Последние, как известно, существенно отличаются для щелочных, нейтральных и фторидных (особенно кислых) растворов [1, 116]. Не исключено, что именно различный состав и строение кремнесодержащих комплексов и характер их взаимодействия с растущими гранями кристаллов определяют возникновение тех или иных типов вициналей.

В то время как изменение температуры в процессе роста природных кристаллов кварца носит направленный характер, рН растворов может периодически изменяться, отклоняясь в ту или иную сторону от нейтрального значения. Это неизбежно должно вызвать перестройку кремнесодержащих комплексов и, как следствие этого, повлечь за собой изменения типа вицинальной скульптуры.

Таким образом, при выяснении влияния условий кристаллизации на характер вициналей выяснилось, что типы вицинальных скульптур на гранях *R* и *r* природных кристаллов кварца не зависят от генетического типа месторождений, состава вмещающих пород и температурных условий роста кристаллов. В конечную стадию роста природных кристаллов кварца последовательность в смене вицинальных скульптур не имеет явно выраженной закономерности, хотя статистические данные указывают на большую распространенность замены бугров роста вициналями I типа, а этих последних — вициналями II типа. Проведенные эксперименты позволили установить, что появление тех или иных типов вициналей не определяется ни температурой, ни содержанием кремнезема в растворе, ни степенью его пересыщения, а зависит от состава и кислотности — щелочности растворов. Поэтому смена типов вицинальных скульптур на одинаковых гранях природных кристаллов кварца может рассматриваться как следствие изменения состава и кислотности — щелочности минералообразующих растворов. Имеются основа-

Рис. 48. Выщелки на гранях кристалла кварца, выращенного в растворе фторида аммония, в виде: а — шпательков II типа на грани R; б — бугров роста на гранях r

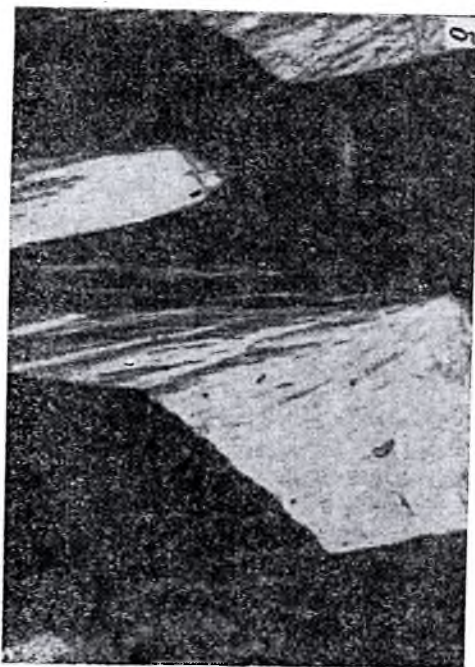


Таблица 23

Влияние условий кристаллизации на тип выщелочных скульптур на гранях кристаллов кварца $t_{кр}=280^{\circ}$; $f=0,80$

Состав раствора	pH	$\Delta t, ^{\circ}\text{C}$	Содержание кремнезема в растворе, г/л	Нормальные скорости роста различных граней			Тип выщелочек на гранях		
				{r}	{R}	{c}	{r}	{R}	{c}
Фторидный нейтральный	$\sim 7,0$	40	35	0,04	0,02	0,22	Бугры	II тип	Ступенчатый
"	$\sim 7,0$	20	33	0,025	0,01	0,11	"	"	"
"	$\sim 7,0$	10	32	0,005	0,003	0,06	"	"	"
"	$\sim 7,0$	5	32	0,00	0,00	0,04	"	"	"
7%-ная Na_2CO_3	> 10	40	15	0,03	0,015	0,06	"	Бугры	Бугры
7%-ная Na_2CO_3	> 10	20	14	0,02	0,005	0,02	"	"	"
7%-ная Na_2CO_3	> 10	10	13,6	0,00	0,00	0,01	"	"	"
7%-ная Na_2CO_3	> 10	5	13,3	0,00	0,00	0,00	Выщелочки отсутствуют		
7%-ная NaHCO_3	$\sim 8,5$	40—20	4	0,00	0,00	0,06	Бугры	Бугры	Бугры
7%-ная NaHCO_3	$\sim 8,5$	10—5	4	0,00	0,00	0,00	Выщелочки отсутствуют		
4%-ная NaF	$\sim 8,0$	40	1,2	0,00	0,00	0,03	Бугры	Бугры	Прокольный рост
4%-ная KF	$\sim 8,0$	40	1,3	0,00	0,00	0,02	"	"	"
4%-ная KF	$\sim 8,0$	5	1,5	0,00	0,00	0,00	I тип	"	I тип
8,3%-ная $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\sim 9,0$	20	1,5	0,00	0,00	0,02	Бугры	"	Бугры
25%-ная $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\sim 9,0$	20	1,5	0,00	0,00	0,03	"	"	"

ния полагать, что смены бугров роста полигональными вици-
нальными пирамидками I и II типов указывает на уменьшение
щелочности минералообразующих растворов.

**Зональность и следы растворения
в кристаллах кварца
как результат изменения кислотности —
щелочности минералообразующих растворов**

Зональное строение кристаллов, проявляющееся благодаря
минеральным присыпкам на гранях, следам их растворения и
регенерации, неравномерному распределению окраски и т. п.,
позволяет расшифровать историю роста индивидов и особенно-
сти их кристаллогенеза [44, 45, 76, 77]. Для обнаружения зо-
нальной окраски или более контрастного ее выявления в кри-
сталлах широко применяется их гамма-облучение [76, 77, 78,
131, 199].

Изучение этим методом внутреннего строения кристаллов
кварца показало, что под воздействием ионизирующей радиации
у них, как правило, усиливается или проявляется дымчатая или
цитриновая, либо цитриново-дымчатая окраска. Это наблюдалось
нами на многочисленных образцах кварца из хрусталеносных
пегматитов и гидротермальных жил Памира, Казахстана, Укра-
ины, Урала и Сибири.

Известно, что распределение радиационной дымчатой окрас-
ки в кристаллах кварца имеет в общих чертах закономерный
характер, проявляющийся в уменьшении ее плотности от наи-
более высокотемпературных постмагматических образований
к низкотемпературным. Это позволило ряду исследователей
прийти к выводу о том, что плотность дымчатой окраски в при-
родных кристаллах кварца зависит от температуры их образо-
вания [94, 179, 200]. Однако, как показывают исследования
последних лет, тип окраски и ее плотность в кристаллах кварца
определяются не только температурой. Об этом свидетельствует,
например, периодическая смена дымчатых, цитриновых и бес-
цветных зон в кристаллах кварца, образующихся в условиях
неизменного падения температуры.

Совместно с В. В. Букановым [10] мы попытались выяснить
основную причину изменения типов окраски и их плотностей в
кристаллах кварца из хрусталеносных месторождений различ-
ного генезиса.

Наблюдения показывают, что в хрусталеносных пегматитах
(Казахстан, Урал) в одинаковых секторах роста наиболее густо
окрашены в дымчатый цвет самые ранние зоны. В направлении
к вершинам кристаллов интенсивность дымчатой окраски осла-
бекает, и более поздние зоны имеют часто цитриновый цвет
или бесцветны.

В кристаллах кварца из гидротермальных хрусталеносных
жил характер распределения окраски несколько иной. В частно-
сти, установлено [18], что в жилах с признаками интенсивного
окологнездового выщелачивания вмещающих пород кристаллы
в пирамидах нарастания граней основных ромбоэдров от на-
чала их роста имеют преимущественно цитриновую окраску.
В вершинах кристаллов, как правило, преобладают зоны с дым-
чатой окраской. В жилах со слабо выраженным выщелачива-
нием вмещающих пород окраска кристаллов только дымчатая
с постепенным ослаблением ее к периферии.

Изучение внутреннего строения окрашенных кристаллов
кварца позволило по аномалиям зональной окраски наблюдать
явление растворения — регенерации кварца в процессе роста.
Как оказалось, оно пользуется значительно более широким
распространением, чем это можно было предполагать.

Случаи растворения — регенерации кристаллов кварца ранее
описывались И. И. Шафрановским [151] и Г. Г. Леммлейном
[77]. Они на основании наблюдений предполагали возможность
чередования явлений растворения — кристаллизации в процес-
се роста кристаллов. Наши исследования полностью подтверди-
ли это предположение и показали, что периодическая смена пе-
риодов роста и растворения является скорее закономерностью,
а не исключением при формировании кристаллов кварца в от-
дельных месторождениях.

Наиболее эффективно чередование процессов растворения и
роста кристаллов кварца наблюдалось нами на кристаллах
цитрина из кварцевых жил Приполярного Урала. Габитус этих
кристаллов тригонально-призматический с явно выраженной
тенденцией обелисковидности за счет развития граней острей-
ших ромбоэдров. Других дополнительных граней почти не встре-
чается. Столбчатый облик кристаллов обусловлен в среднем
преобладанием в 7 раз относительно линейной скорости роста
в направлении граней основных ромбоэдров над скоростью в
сторону граней призмы. Средний размер кристаллов по удли-
нению 10—15 см; изредка встречаются более крупные кристал-
лы. Окраска их варьирует от бесцветной к бледно-цитриновой
до густо-цитриновой с дымчатыми участками. Распределение ее
в кристаллах зонально-секторальное, с приуроченностью цит-
риновой окраски преимущественно к пирамидам нарастания ос-
новных ромбоэдров. Дымчатая окраска концентрируется в ос-
новном в пирамидах нарастания граней призмы, но встречается
также и по зонам роста основных ромбоэдров.

После гамма-облучения таких кристаллов (источник Co^{60} ,
доза 10 Мрад) отмечается общее увеличение плотности окраски
в основном за счет усиления интенсивности дымчатой. Бесцвет-
ные кристаллы из тех же жил приобретают при этом также
дымчато-цитриновую окраску. Благодаря зонально-сектораль-
ному распределению окраски хорошо проявляются контуры уча-

стков растворения — регенерации в кристаллах. Акты растворения неоднократно повторялись, достигая наибольшей частоты и интенсивности обычно на конечной стадии роста кристаллов (рис. 49). Растворение их начиналось с вершины и, прогрессируя, захватывало пояс граней призмы. Притупление вершины в начале растворения развивалось при продолжении этого процесса в одну или несколько воронок вдоль оси третьего порядка за счет растворения пирамид роста граней R и r . При этом последняя характеризуется большей скоростью растворения.

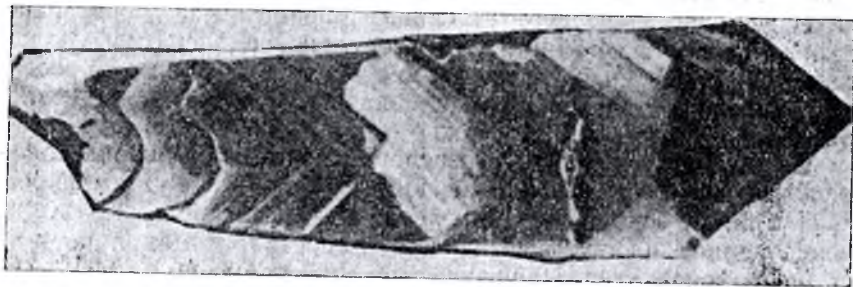


Рис. 49. Пластика зонального кристалла кварца, подвергнутого в процессе роста многократному растворению. $\times 1$

Отношение скорости растворения пирамид роста граней основных ромбоэдров и призмы широко варьирует, достигая в отдельных случаях 2 : 1.

Положительными формами поверхностей растворения являются конуса растворения, подобные описанным И. И. Шафрановским [152]. По его данным, поверхность конусов, совпадающих с тройной осью, образована в основном complicationными формами $\{11\bar{2}2\}$, $\{1233\}$, $\{3144\}$. Угол растворения конуса 84° . Аналогичный характер поверхности имеют конуса растворения, совпадающие с осью второго порядка. В отдельных случаях на них ясно различаются грани ромбоэдров $\{4043\}$ $\{6065\}$, дипирамиды $\{1122\}$, близкого к ней трапецоэдра $\{3144\}$ и призмы $\{4150\}$. Эти конуса на ребрах между гранями призмы, как отметил И. И. Шафрановский [153], появляются только на выходах положительных концов осей второго порядка. К этому можно добавить, что вследствие энантиоморфизма кварца растворение положительных ребер происходило асимметрично, а на отрицательных — появлялись грани тригональной призмы $\{1120\}$. Причем, как правило, преимущественное растворение положительных ребер наблюдается со стороны, обращенной вниз во время роста кристаллов.

Если в начальной стадии роста кристаллов регенерация участков растворения происходила за счет тангенциального

роста граней, образующих конус растворения, то для конечной стадии роста кристаллов регенерация возникающих при растворении конусовидных поверхностей, как на вершине, так и на положительных ребрах начинается с зарождения индивидов роста, приуроченных к углублениям между конусами растворения. Форма растущих индивидов конусовидная, с углом конуса около 100° . Соответственно они могут быть названы конусами регенерации. Сечение их в идеальном случае округлое, при совместном росте — неправильное. Залечивание растворенного кристалла происходило путем многоглавого роста конусов регенерации без геометрического отбора. Конечная поверхность фронта их роста определялась положением граней, от которых начиналось растворение. После этого рост кристаллов продолжается всеми гранями.

Многоглавный рост конусов регенерации в залеченной части кристалла образует агрегат индивидов, аналогичный описанному Д. П. Григорьевым и И. Н. Матвеевой [47] на кварце, испытывавшем деформацию с последующим залечиванием, а также напоминающий картину «прокольного роста» в направлении пинакоида у синтетического кварца.

Внутреннее строение индивидов агрегата секториальное. Это удается наблюдать благодаря различию в окраске их граней, представленных ромбоэдрами $\{h0\bar{h}l\}$, $\{0h\bar{h}l\}$ и дипирамидами $\{h2\bar{h}l\}$. Конуса регенерации из головки кристаллов имеют полный набор этих граней, расположение которых подчиняется оси симметрии третьего порядка. Весьма характерно, что ромбоэдр $\{h0\bar{h}l\}$ слабо развит, а иногда отсутствует. Конуса регенерации на положительных ребрах между гранями обычно имеют неполный набор граней ромбоэдров, и расположение их подчиняется оси второго порядка.

Судя по углам между осью третьего или второго порядков с нормалью к граням, образующим конуса регенерации на вершине кристалла, эти грани представлены тупыми ромбоэдрами, приближающимися к $\{10\bar{1}2\}$, и дипирамидами типа $\{1122\}$, у конусов на ребрах призмы появляются еще и более острые ромбоэдры типа $\{4043\}$ и $\{6065\}$.

В начальной стадии роста конуса регенерации, совпадающие с осью третьего порядка, были образованы двумя дипирамидами с одинаковой дымчатой окраской граней. Ребра между этими гранями не окрашивались. При последующем росте конусов наибольшая плотность окраски граней наблюдается у граней ромбоэдров. У конусов на ребрах призмы грани ромбоэдров имеют промежуточную интенсивность окраски, крайние же ее значения характерны для граней двух дипирамид.

Поскольку явления растворения — регенерации наблюдаются в кристаллах кварца с отчетливой периодически изменяющейся дымчато-цитриновой окраской, можно полагать, что из-

менения в условиях кристаллизации, вызывающие чередование окраски, находят свое более контрастное выражение в периодах смены роста и растворения кристаллов. Влияние температурного фактора на данные явления, очевидно, исключается, так как одинаково окрашенные зоны и следы растворения — регенерации наблюдаются в самых различных по температурным условиям образования участках кристаллов. Существенно большее значение здесь могут иметь, как нам представляется, состав и кислотность — щелочность растворов. Этими двумя факторами может контролироваться, с одной стороны, растворимость кварца, и, с другой стороны, содержание в растворах алюминия и ионов-компенсаторов (Na , Li , OH^- , H^+), образующих с алюминием в кристаллах кварца те или иные центры окраски. Дымчатая и цитриновая окраска кристаллов кварца является результатом возникновения под действием ионизирующего облучения дырочных парамагнитных центров, локализованных на «дефектных» тетраэдрах, в которых Si^{4+} замещен Al^{3+} . При возникновении дымчатого центра недостающий заряд компенсируется ионами щелочных металлов (Na^+ , Li^+), а при формировании цитринового центра — щелочным ионом и расположенным рядом с ним ионом водорода [118, 119, 197]. Роль иона-компенсатора при Al^{3+} , заместившем Si^{4+} , может выполнять и один ион водорода [119, 181]. В этом случае кристаллы кварца под воздействием ионизирующей радиации не темнеют.

Изменение состава и особенно кислотности — щелочности растворов должно неизбежно привести к смене типов центров окраски в кристаллах кварца или, более того (в случае повышения щелочности растворов) к их растворению.

Имеются непосредственные доказательства того, что дымчатая окраска (т. е. алюминиево-щелочные центры окраски) в кристаллах кварца образуется при росте их в щелочных алюминийсодержащих растворах [144]. Интенсивность дымчатой окраски при этом увеличивается с ростом температуры [131], уменьшением скорости роста граней [145] и возрастанием концентрации алюминия в растворе [146].

Для дальнейшего выяснения влияния состава и кислотности — щелочности растворов на возникновение и изменение плотности дымчатой окраски нами были проведены специальные эксперименты. В качестве исходных брали водные растворы Na_2CO_3 с рН 14, 11, 10 и 9 (что достигалось добавлением в раствор необходимого количества HCl), слабощелочные (рН ~ 8) растворы фтористого натрия и фторидные слабощелочные (рН 4,5—5) и нейтральные растворы. Опыты проводили при температуре 300°C , давлении 30 МПа и температурном перепаде до 25° между зоной растворения и роста кристаллов кварца. Во все исходные растворы добавляли порошок металлического алюминия из расчета 20 мг/л. Кристаллы кварца выращивали на ромбоэдрических затравках.

В результате выяснили, что во всех опытах с содовыми растворами кристаллы кварца после гамма-облучения (доза 10^{6-7} рентген, источник Co^{60}) приобрели дымчатую окраску. Плотность окраски (измеряемая на микрофотометре МФ-2) падает по мере уменьшения щелочности растворов (рис. 50). В кристаллах, выращенных в слабощелочных и слабощелочных фторидных растворах, дымчатая окраска после гамма-облучения вообще не возникает. Более того, присутствие даже очень высоких концентраций алюминия (5—6 г/л) и натрия (2—3 г/л) во фторидных растворах и повышение температуры кристаллизации до 400°C и давления до 70 МПа также не приводит к образованию потенциальных центров дымчатой окраски. Это подтверждается не только простыми визуальными наблюдениями, но и исследованием спектров поглощения и спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) кристаллов. В то же время спектрохимическими анализами в таких кристаллах кварца определили обычные (порядка $n \cdot 10^{-3}\%$) содержания алюминия. Изучение ИК-спектров этих кристаллов указывает на резкое увеличение поглощения спектра в области 3600 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии в кристаллах кварца водорода [181]. Это позволяет полагать, что алюминий в кристаллах кварца, выращенных в слабощелочных растворах, образует дефекты, в которых при замещении Si^{4+} алюминием в качестве иона-компенсатора выступает H^+ .

Прямых экспериментальных данных об условиях формирования цитриновых центров окраски еще не получено. Однако имеется ряд косвенных признаков, позволяющих оценить кислотность — щелочность цитринообразующих растворов. В природных кристаллах кварца с радиационной цитриновой окраской довольно часто отмечаются так называемые германиевые центры, представляющие собой электроны, локализованные на тетраэдрах, в которых кремний замещен германием [92, 177]. Было показано [146], что при выращивании кристаллов кварца в щелочных растворах в присутствии германия образуются германиево-щелочные дефекты. Выращенные кристаллы кварца во фторидных нейтральных и слабощелочных растворах в присутствии германия показали, что в этом случае образуются только германиево-водородные центры, а при введении в систему щелочных элементов (Na , Li) германиево-водородно-щелочные центры [92]. Поскольку в природных кристаллах кварца с цитриновой окраской присутствуют только германиево-щелочные центры, можно полагать, что образование их протекало в отно-

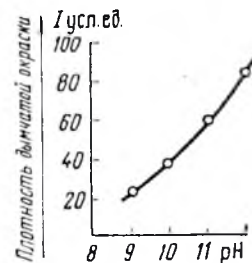


Рис. 50. Изменение плотности дымчатой окраски в пирамиде роста отрицательного ромбоэдра в зависимости от рН растворов

сительно щелочных (во всяком случае не кислых) растворах.

Приведенные данные свидетельствуют о первостепенном значении для образования потенциальных центров дымчатой и цитриновой окраски и бесцветных зон кристаллов кварца состава и кислотности — щелочности минералообразующих растворов. Действия этих же факторов еще более контрастно отражаются в смене процессов роста — растворения кристаллов кварца. В связи с этим наличие в кристаллах кварца меняющихся типов зональной окраски и явлений растворения — регенерации можно рассматривать как признак изменения состава и кислотности — щелочности растворов в процессе минералообразования.

Таким образом, показанная выше смена зон роста кристаллов кварца из хрусталеносных пегматитов указывает на падение щелочности растворов во время роста кристаллов. Влияние температурного фактора здесь совпадает с влиянием изменения щелочности растворов. Наиболее высокотемпературные (600—400°) зоны (морнион) кристаллизовались одновременно с альбитизацией вмещающих пород, т. е. в условиях относительно повышенной щелочности растворов [7]. Последующие зоны роста с менее плотной дымчатой и цитриновой окраской формировались при меньших температурах (350—200°). Сопутствующие им процессы изменения вмещающих пород — серицитизация и флюоритизация — указывают на относительное уменьшение щелочности растворов. И, наконец, бесцветные зоны образовались при наиболее низких температурах (~150°) и сопровождалась каолинизацией и флюоритизацией околополостных пород, свидетельствующих о еще более кислом характере минералообразующих растворов. Смены зон в кристаллах из хрусталеносных гидротермальных месторождений свидетельствует о периодически меняющейся щелочности растворов и, как правило, повышении ее ко времени завершения кристаллизации кварца. Влияние температурного фактора здесь полностью затушевывается влиянием состава и кислотности — щелочности растворов.

ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛАХ КВАРЦА

Вхождение элементов-примесей в кристаллы различных минералов во многом определяется условием их роста. Поэтому изучение их может в значительной мере способствовать установлению состава минералообразующих растворов. В природных кристаллах кварца обнаружено более 20 элементов-примесей (Fe, Al, Be, B, Mg, Ca, W, Ti, Ga, Ge, Mn, Ba, Li, Na, K, H и др.), среди которых изоморфная форма вхождения доказана только для Al, Ge, Ti, Fe, Li, K, Na и H [49, 119, 130]. Харак-

тер вхождения других элементов-примесей достаточно еще не аргументирован.

Указанные изоморфные элементы-примеси были изучены либо в природных кристаллах кварца, либо в кристаллах искусственного кварца, выращенных в водных щелочных растворах Na_2CO_3 , NaOH , K_2CO_3 и KOH . Применение для выращивания кристаллов кварца фторидных растворов [8] позволило осуществить введение в кристаллы кварца как известных изоморфных элементов (Al, Fe, Ge), так и элементов, изоморфная форма вхождения которых была ранее не доказана.

Изоморфное вхождение в кристаллы кварца германия

Несмотря на общезвестную геохимическую близость кремния и германия, в литературе приводятся весьма ограниченные сведения о распределении последнего в одном из основных кремнесодержащих минералов — кварце [57, 205, 207]. Это, по-видимому, связано с тем, что содержание германия в кварце составляет незначительные величины ($n \cdot 10^{-4}$ и редко $n \cdot 10^{-3}\%$), а форма нахождения хорошо объясняется простым изовалентным изоморфизмом $\text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$.

Проводимые в последнее время методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптической спектроскопии исследования германийсодержащих кристаллов кварца позволили установить образование в них при радиационном воздействии различных типов центров окраски. Эти центры представляют собой электроны, локализованные на «дефектных» тетрадрах кварца, в которых ионы кремния замещены ионами германия. Устойчивые центры образуются при наличии в кристалле ионов-компенсаторов, представленных Na^+ , Li^+ и H^+ . В противном случае формируются короткоживущие германиевые центры, устойчивые только при низкой (77 К) температуре [93, 164, 177, 209].

Германиевые центры были открыты и изучены в кристаллах искусственного кварца, выращенных в щелочных натриевых германийсодержащих растворах [93, 146, 191]. При этом германиево-литиевые и германиево-водородно-литиевые центры были получены при электролизном замещении ионов натрия соответствующими ионами.

Изучение природных кристаллов кварца также позволило установить наличие в некоторых из них радиационных германиево-литиевых и реже германиево-водородных центров [208]. При этом было отмечено, что наиболее часто такие центры выявляются в кварцах с радиационной цитриновой окраской [118]. Тот факт, что в структуру центров окраски кварца, помимо германия, входят различные ионы-компенсаторы, отражает, вероятно, различие в химизме растворов, из которых про-

исходила кристаллизация кварца. Действительно, как было отмечено выше, германево-натриевые центры образуются в кристаллах, выращенных в гидротермальных растворах гидроксида или карбоната натрия.

Можно полагать, что германево-водородные центры в природных кварцах образуются в случае роста кристаллов в растворах с достаточно высокой концентрацией водородных ионов, а при наличии в таких растворах ионов щелочных металлов (лития, натрия) формируются соответствующие германевые водородно-щелочные центры. Проверить это представилось возможным благодаря выращиванию кристаллов кварца в слабокислых фторидных растворах в присутствии в системе германия.

Германий вводился в систему в виде тонкокристаллической двуокиси и помещался вместе с кварцем — шихтой в нижнюю зону автоклава. Количество двуокиси германия в различных опытах составляло при прочих равных условиях 0,02; 0,05; 0,1; 1,0; 5,0 и 20,0 г/л исходного раствора. В ряде опытов, помимо окиси германия, в систему вводили хлориды лития или натрия в количествах 0,1 и 0,5 г/л раствора. Перекристаллизацию кварца проводили в течение 15—45 сут на монокристалльные затравки базисных срезов. В результате были получены монокристаллы кварца с различным содержанием германия (табл. 24).

Полученные кристаллы кварца были исследованы М. И. Самойловичем [93] методом ЭПР по обычной методике [146]. Доза радиоактивного облучения составляла 10^6 рентген. Оказалось, что в случае применения слабокислого фторсодержащего раствора без щелочных компонентов в кристаллах кварца образуются только германево-водородные центры. Наличие одного типа центров в этих кристаллах позволило измерить все главные значения g -тензора сверхтонкой структуры, в отличие от работ, где приведено лишь по одному значению этих тензоров [208]. Присутствие водорода в исследованных кристаллах хорошо подтверждается также соответствующим спектром поглощения в инфракрасной области [93].

Введение в кристаллы кварца примеси германия вызывает резкое увеличение спектра поглощения в области 3000 см^{-1} , в которой лежат колебания слабо связанных групп OH^- [119, 181]. Несмотря на значительную разницу содержания германия в кристаллах кварца, величины сигналов ЭПР (для образцов идентичных размеров и ориентировок) весьма близки. Это свидетельствует о примерно равной концентрации в них германевых центров и их зависимости не от общего содержания германия в кристалле, а от присутствия какого-то другого дефекта-донора, отдающего электрон при формировании радиационного центра. Вероятно, таким «поставщиком» электронов в исследованных кристаллах является алюминиевый центр.

Таблица 24

Содержание германия в кристаллах искусственного кварца

Затравки*	Содержание GeO_2 в кварце, %	Содержание GeO_2 , г/л	Состав исходного раствора	Температура роста кристаллов, °C	Давление, МПа	Скорость роста кристаллов, мм/сут
с	0,144	5,25	0,5 н. NaOH	331	104	0,85
г	0,110	5,25	0,5 н. NaOH	325	119	0,41
г	0,117	5,25	0,5 н. NaOH	326	115	0,44
с	0,400	5,25	6,6 н. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,47$ н. NaF	327	36	0,93
г	0,358	8,6	6,6 н. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,47$ н. NaF	327	35	0,48
г	0,296	8,6	6,6 н. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,47$ н. NaF	328	35	0,44
с	0,400	8,6	6,6 н. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,47$ н. NaF	328	35	0,92
г	0,483	10,5	6,6 н. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,47$ н. NaF	330	40	0,34
с	0,0022	0,095	2,5 н. NaOH	240	10	0,04
с	0,0044	0,475	2,5 н. NaOH	240	10	0,08
с	0,0073	9,50	2,5 н. NaOH	240	10	0,03
с	0,020	0,16	Слабокислый фторидный раствор (рН 4—5)	240	10	0,28
с	0,025	0,40	То же	240	10	0,27
с	0,0443	0,80	"	240	10	0,20
с	0,0928	8,0	"	240	10	0,21
с	1,250	40,0	"	240	10	0,24
с	1,563	160,0	"	240	10	0,20

* Срезы, параллельные соответственно: с — пинаконду, г — отрицательному ромбеэдру.
** Концентрация двуокиси германия, помещаемого в автоклавы.

В кристаллах кварца, выращенных в слабокислых фторсодержащих растворах с добавками окиси германия и хлоридов лития или натрия, фиксируется образование двух типов центров окраски: наиболее интенсивно проявленный германиево-водородный и менее проявленный — германиевый водородно-щелочной (литиевый или натриевый в зависимости от вида вводимого в раствор иона).

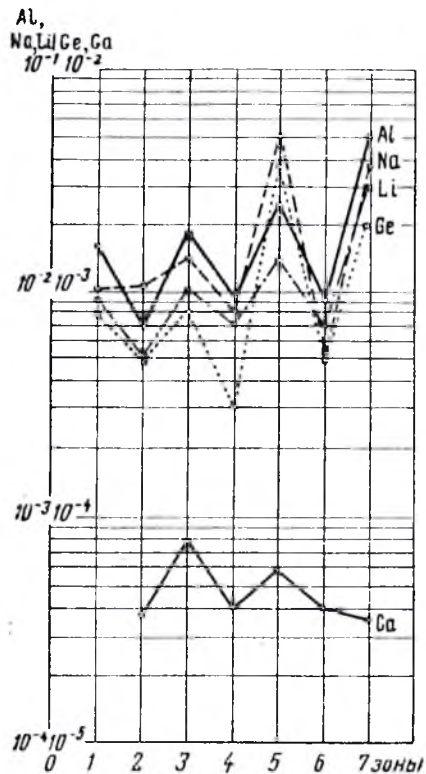


Рис. 51. Распределение элементов-примесей в полизональном кристалле кварца (Алдан). Зоны — 1, 3, 5, 7 — цитриновые, 2, 4, 6 — дымчатые. Разными линиями показано изменение содержания

элементов в зависимости от зон. Видно, что содержание германия и алюминия коррелирует с содержанием натрия, лития и галлия (рис. 51). Одновременно обращает на себя внимание относительно повышенное содержание германия в кварцах хрусталеносных месторождений Урала.

Исследование спектров ЭПР рассматриваемых природных кристаллов кварца позволило установить в одной трети из них наличие германиевых центров с щелочными (в основном литие-

выми) ионами-компенсаторами. Вследствие этого можно заключить, что рост этих кристаллов проходил в щелочных или нейтральных (но не в кислых) растворах. Об этом также свидетельствуют проявленные во вмещающих породах в той или иной степени процессы щелочного метасоматоза, сопровождающие рост основных зон кристаллов кварца.

Германиевые центры окраски в природных кристаллах кварца начинают, как правило, фиксироваться только при содержании германия выше $3 \cdot 10^{-4}\%$, что в общем-то ограничивает возможности использования метода ЭПР. Однако предложенная методика исследований может быть применена при решении вопроса о кислотности — щелочности минералообразующих растворов по изучению различных типов алюминиевых центров окраски, которые обнаруживаются практически во всех кристаллах кварца [10, 119].

Весьма незначительные количества германия в природных кристаллах кварца связаны прежде всего с малым содержанием его в минералообразующих растворах. Это следует как из ранее известных экспериментов по выращиванию кристаллов в германийсодержащих щелочных растворах [146], так и из приводимых результатов наших опытов по введению германия в кварц в слабокислых фторидных и щелочных средах (см. табл. 24). Из табл. 24 следует, что большим концентрациям германия в растворе соответствуют и наиболее высокие содержания германия в кристаллах кварца. На вхождение германия в кварц существенное влияние оказывают также температура и состав раствора. В кристаллах кварца, выращенных при температуре $280-240^\circ\text{C}$ (здесь и ниже соответственно температуры нижней и верхней зон автоклава) в 2 м растворе гидроокиси натрия, содержание германия примерно на два порядка ниже, чем в кристаллах, выросших при температуре $350-380^\circ\text{C}$ в 0,5 м растворах NaOH. В то же время в кристаллах кварца из фторидных растворов содержание германия (при одном и том же количестве GeO_2 в системе) примерно в 10 раз выше, чем при тех же параметрах в щелочных растворах.

Отмечается и то, что во фторидных растворах при относительно более низких температурах и давлениях в кристаллы кварца входит значительно больше германия, чем в щелочных растворах при более высоких параметрах. Это обстоятельство интересно в том отношении, что многие минералы и особенно топазы из фторсодержащих грейзенов, как правило, обогащены германием [57, 61]. Результаты экспериментов по введению германия в кристаллы кварца можно использовать (применив экстраполяцию) для приближенной оценки концентрации германия в природных хрусталеобразующих растворах. Такая экстраполяция показывает, что при наличии в кварцах германия в количествах $n \cdot 10^{-4}\%$ (что соответствует природным кристал-

лам), концентрация германия в растворе должна быть чрезвычайно низкой (от 0,1 n до 1 мг/л).

Таким образом, изучение методом ЭПР радиационных германиевых центров окраски искусственных и природных кристаллов кварца показало, что образование определенных типов центров окраски связано с химизмом минералообразующей среды. В щелочных растворах формируются германиевые центры с щелочными (Na, Li) ионами-компенсаторами; в кислых средах возникают центры с водородным ионом-компенсатором и, наконец, в кислых растворах, содержащих щелочные ионы, образуются германиевые водородно-щелочные центры.

В природных кристаллах кварца из различных хрусталеносных гидротермальных жил и млароловых пегматитов содержание германия не превышает $2 \cdot 10^{-3}\%$ и в среднем составляет $2,8 \cdot 10^{-4}\%$. Во всех изученных природных кристаллах дымчатого и цитриновидного кварца с германиевыми центрами зафиксированы в качестве ионов-компенсаторов только ионы лития (и реже натрия), что свидетельствует о щелочном или нейтральном (во всяком случае не кислом) характере минералообразующих растворов.

Содержание германия в кристаллах коррелирует с содержанием алюминия, натрия, лития и галлия. Незначительное содержание его в природных кристаллах кварца связано с весьма низкой концентрацией в гидротермальных растворах. При искусственном выращивании кристаллов кварца во фторидных растворах вхождение германия в кварц происходит значительно интенсивнее, чем в щелочных растворах.

Особенности распределения в кристаллах кварца структурной примеси галлия

В природных кристаллах кварца галлий встречается в весьма малых количествах, несмотря на то что в ассоциирующих с кварцем минералах (сульфидах и алюмосиликатах) может образовывать значительные концентрации. Данное явление связано с кристаллохимическими особенностями указанных минералов и галлия [61].

Нахождение галлия в одной подгруппе с алюминием и большая их химическая и геохимическая общность указывают на возможность изоморфного вхождения галлия в структуру кварца. Однако более крупный размер атомов и ионов галлия по сравнению с алюминием определяет различные возможности изоморфного вхождения их в кварц.

З. Валенчик [205], детально изучивший микропримеси в кристаллах кварца различного генезиса, показал, что содержание галлия в кварце составляет порядка $n \cdot 10^{-5}\%$ и атомные отношения Ga : Al редко превышают $n \cdot 10^{-3}$. Исключение состав-

ляют только аметисты, содержащие до $23 \cdot 10^{-4}\%$ галлия. Атомное отношение Ga : Al в них повышается в 1000 раз по сравнению с обычным кварцем.

Нами было определено содержание галлия в полизональных кристаллах кварца и аметистах из хрусталеносных пегматитов и гидротермальных жил различных районов Советского Союза (табл. 25). Для выявления зон пластинки из кристаллов кварца перед отбором проб для анализа предварительно подвергли гамма-облучению (доза 10^7 рентген).

Определение галлия проводили по высокочувствительной флуориметрической методике. Точность метода составляет ± 15 — 20 отн.%. Результаты анализов показали несколько более высокие содержания галлия в кристаллах кварца, чем приводятся З. Валенчиком [205], но в целом не превышающие $n \cdot 10^{-5}\%$. Исключение составляют только аметисты и особенно густо окрашенные их разновидности. Содержание галлия в них достигает $2,1 \cdot 10^{-3}\%$. В кристаллах кварца с периодически изменяющимися цитриновыми и дымчатыми зонами намечается как будто некоторое увеличение содержания галлия в цитриновых зонах, но проявлено оно значительно менее отчетливо, чем для алюминия, германия, натрия и лития.

Вероятно, более определенно можно говорить о коррелятивной связи распределения галлия с железом в аметистах. Обработка растертых проб в кипящей HCl не изменила указанных соотношений, что указывает на прочную связь галлия и железа в кристаллах аметиста.

Значительное увеличение содержания галлия в аметистах, как полагает З. Валенчик [205], связано с относительно большей кислотностью минералообразующих растворов, поскольку осаждение гидроокиси алюминия происходит при pH от 4,1 до 10,6, а гидроокиси галлия — от 3,4 до 9,7. Избирательное концентрирование галлия в аметистах (по сравнению с другими разновидностями кварца) позволяет экспериментально выяснить, в каких именно растворах происходит захват его в структуру кварца. Попытки введения галлия в кристаллы искусственного кварца при выращивании их в сильно щелочных растворах не привели к успеху. Это связано с тем, что галлий в таких растворах связывается в силикатную фазу $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ и уходит из раствора. Кроме того, в кристаллах кварца, выращенных в щелочных растворах в присутствии добавок галлия, вследствие присутствия Al-щелочных центров и малого количества галлия никаких измерений методом ЭПР провести не удастся даже при температуре азота.

Введение галлия в кристаллы искусственного кварца было осуществлено нами в слабокислых фторидных растворах с использованием метода и оборудования, применявшегося для выращивания кристаллов кварца с добавкой германия. Галлий вводили в систему также в виде тонкокристаллической окиси

Содержание элементов-примесей в амethystах из различных месторождений, %

№ обр.	Элементы							Место взятия пробы
	Al	Fe	Mn	Mg	Cu	Ti	Ga	
500	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	Алдан
501	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	Урал, Вапига
502	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	То же
503	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	"
504	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Урал, Вапига, Тальян
505	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	То же
506	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Рудные горы
507	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	Сибирь, Нижняя Тунгуска
508	$3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	То же
509	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Алдан, Нимгер
510	$7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Урал, Хасоварка
511	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	"

Ga_2O_3 . В результате опытов выяснили, что добавление в указанные растворы галлия значительно снижает скорость роста кристаллов кварца, хотя внешний облик кристаллов и аксессуарный роста различных граней остаются такими же, как и при выращивании кристаллов в отсутствие галлия [9]. Содержание галлия в кристаллах кварца, выращенных при добавлении в систему Ga_2O_3 80 и 160 мг/л раствора, составило соответственно $3 \cdot 10^{-2}$ и $3,6 \cdot 10^{-2}$ %. В кристаллах, выращенных при таких параметрах в растворах 0,5 *m* NaOH, определено только $1,6 \cdot 10^{-5}$ и $1,2 \cdot 10^{-4}$ % галлия. Выращенные кристаллы кварца при отжиге до 700°С слегка мутнеют, что свидетельствует о наличии в них неструктурной примеси [131]. Поэтому следует допустить, что некоторая доля галлия в них находится в неструктурной форме. Вместе с этим были получены прямые доказательства структурного вхождения галлия в кристаллы кварца, выращенные в слабокислых фторидных растворах. Оказалось, что такие кристаллы под воздействием ионизирующей радиации (источник Co^{60} , доза 10^6 рентген) окрашиваются в желто-коричневый цвет. Возникновение этой окраски вызывается, как показали исследования оптического спектра поглощения и спектра ЭПР, проведенные М. И. Самойловичем, переходом Ga^{3+} под воздействием ионизирующего облучения в Ga^{4+} . В отличие от Al (для которого роль поставщиков дополнительных электронов, необходимых для образования тетраэдрических связей и зарядовой компенсации в кварце обычно играют ионы Na^+ , Li^+), для иона Ga^{3+} зарядовая компенсация нелокальная. Осуществление ее происходит, вероятно, в виде ОН-групп, присутствие которых фиксируется в Ga-содержащих кварцах по полосам инфракрасного поглощения в области 3300—3600 cm^{-1} [9].

Приводимые данные однозначно доказывают изоморфное вхождение галлия в структуру кварца. Избирательность рН растворов, при которых галлий входит в структуру кварца, подтверждает представление о кристаллизации природных амethystов из относительно более кислых растворов, по сравнению с растворами, в которых формируются кристаллы дымчатого кварца.

О структурной примеси вольфрама в кристаллах кварца

Вольфрам обычно фиксируется в кварце из редкометалльных пегматитовых и гидротермальных месторождений [11, 22]. Содержания его не превышают $n \cdot 10^{-4}$ %. Форма нахождения вольфрама в кварце до последнего времени оставалась недоказанной. Большинство исследователей склонно считать, что обнаружение вольфрама в кварце связано с наличием в нем каких-либо вольфрамсодержащих механических примесей. Дей-

ствительно, атомный и ионный радиусы вольфрама (W^{4+} 0,67) значительно превышают атомный и ионный радиусы кремния и объяснение замещения кремния в кремнесодержащих тетраэдрах вольфрамом вызывает затруднение.

Мы провели ряд опытов по выращиванию кристаллов кварца в щелочных (карбонатно-натриевых) и слабокислых фторидных растворах при температурах кристаллизации соответственно 320 и 280° С, давлениях 50 и 20 МПа и температурном перепаде 20° С с добавкой окиси вольфрама. Оказалось, что добавление 80 и 160 мг/л раствора окиси вольфрама практически не сказалось на скорости роста кристаллов, составившей (по базисной затравке) соответственно 0,38 и 0,32 мм/сут во фторидных растворах и 0,12—0,10 мм/сут в щелочных растворах. В кристаллах, выращенных во фторидных растворах, вольфрам определен в количестве соответственно $4 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-3}\%$; в щелочных растворах — только в виде следов. Под воздействием гамма-облучения кристаллы кварца из фторидных растворов окрасились в розовый цвет.

Исследование проявившегося центра окраски было проведено М. И. Самойловичем методом ЭПР [9] и позволило установить, что данный центр представляет собой сильно возмущенный парамагнитный ион-радикал O^- в дефектном тетраэдре, в котором ион вольфрама (W^{4+}) замещает ион кремния (Si^{4+}). Спектр оптического поглощения кристаллов кварца с примесью W после радиационного воздействия содержит слабые полосы поглощения в областях 2800, 3500, 4500, 5200 и 6300 Å. Как окраска, так и линия ЭПР в таких кристаллах не фиксируются после отжига при $t=200^\circ C$. Полосы 3500 и 5200 Å близки по положению в спектре к аналогичным полосам поглощения в аметистах, окраска которых, как известно, обусловлена неспаренным электроном, локализованным на дефектном тетраэдре, в котором ион кремния замещен ионом железа [119, 148]. Это указывает на то, что центры в кварце с примесью W и Fe имеют сходное строение (сильно возмущенный центр O^-), что и проявляется в близости окраски этих кристаллов.

Все это свидетельствует об изоморфном характере вхождения вольфрама в структуру кварца. Экспериментально установленный захват вольфрама в кварце в слабокислых фторидных растворах хорошо согласуется с другими геохимическими данными об образовании кварца слюдяных грейзенов с редкометальной минерализацией из кислых фторсодержащих гидротермальных растворов.

Результаты проведенных исследований позволяют выяснить особенности геохимических условий, при которых происходит рост кристаллов кварца, а также дать объяснение ряду эмпирических закономерностей, устанавливаемых при геологических и аналитических исследованиях.

Формирование хрусталоносных месторождений, как подчеркивалось выше, происходит в таких специфических условиях, которые приводят вначале к образованию относительно мощных кварцевых тел (ядерные зоны в пегматитах, разнообразные кварцевые жилы в гидротермально-метаморфогенных месторождениях), далее способствуют развитию в них свободных пространств — полостей растворения и, наконец, обеспечивают возможность зарождения и роста в этих полостях кристаллов кварца. В сущности, в основе процессов хрусталообразования лежит неоднократная смена условий, при которых кремнезем либо переходит в раствор, либо кристаллизуется в виде зернистых агрегатов или хорошо образованных кристаллов кварца. Проведенные исследования показывают, что отмеченное своеобразие в процессах хрусталообразования связано как с изменением термобарических параметров, так и состава и кислотности — щелочности минералообразующих растворов.

1. Для выяснения условий и характеристики процессов хрусталообразования прежде всего необходимо было оценить реальные содержания и формы нахождения кремнезема в гидротермальных растворах. Попытка это осуществить основывалась на имеющихся данных по растворимости кварца в гидротермальных растворах различного состава, на содержаниях кремнезема в современных термальных водах, вулканических эксгаляциях и растворах газово-жидких включений в кристаллах кварца. При этом использовалось также непосредственное изучение растворимости кварца и кинетики аккумуляции кремнезема в растворах, близких по составу и кислотности — щелочности к хрусталообразующим.

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что растворимость кварца в воде в области трехфазного равновесия повышается с увеличением температуры только до 330°. Выше этой температуры и в сверхкритической воде при давлениях ниже 68,6 МПа растворимость кварца носит ретроградный характер. При более высоких давлениях зависимость растворимости

кварца от температуры становится прямой и проявляется тем резче, чем выше давление. Температура 1080° и давление 970 МПа отвечают параметрам второй критической точки системы SiO₂—H₂O, выше которой существует гомогенный кремневодный раствор — расплав [202].

Состав и концентрация растворов постольку влияют на растворимость кварца, поскольку ими определяется активность в растворах гидроксида OH⁻ и ионов F⁻.

Большинством исследователей признается, что растворенные кремнезема в воде происходит по механизму гидратации и деполимеризации с образованием мономерной ортокремниевой кислоты, весьма склонной к полимеризации, особенно в области слабощелочных и нейтральных значений pH. Существенное влияние на процесс полимеризации оказывает способность кремния образовывать в растворах переходные комплексы с координационными числами 5 и 6.

С повышением щелочности растворов возрастает роль силикатных ионов, которые в сильнощелочных растворах становятся преобладающими. Присутствие в растворе фтора приводит к образованию кремнефторидных комплексов. Однако повышение концентрации щелочей и фтора увеличивает растворимость кварца не беспредельно: при определенных соотношениях в растворе SiO₂:R₂O (где R — щелочной металл) и SiO₂:F (для данных температур и давлений) происходит расслоение растворов с появлением так называемых «тяжелых фаз», в состав которых входит большая часть кремнезема. Это явление хорошо изучено для щелочных и менее — для фторидных растворов.

В природных термальных водах также наблюдается отчетливая зависимость содержания кремнезема от их температуры и кислотности — щелочности. Характерно, что воды бикарбонатного, сульфатного и сульфатно-хлоридного кальциевого и калий-магниевого состава отличаются относительно более низким содержанием кремнезема, чем воды с таким же анионным составом, но существенно натриевые. В кислых термальных водах отмечаются повышенные содержания кремнезема за счет присутствия части его в коллоидной форме. Возрастание общей минерализации (или точнее ионной силы) растворов, если оно не влечет за собой повышение их щелочности или кислотности (в случае присутствия фтора), уменьшает содержание кремнезема.

В жидкой фазе газовой-жидких включений в кристаллах кварца наряду с весьма низкими содержаниями кремнезема присутствуют аномально высокие его концентрации (до 8 г/л и более). Такие высокие содержания кремнезема во включениях обусловлены нахождением его в высокополимеризованной или коллоидной формах. Подавляющее большинство хрусталеносных гидротермально-метаморфогенных месторождений было сформировано в средне- и низкотемпературных условиях при

$t \sim 350-250^\circ$ и $P \sim 68,6-14,7$ МПа [142]. pH минералообразующих растворов, как нам удалось установить, не превышали 11 и не опускались ниже 4—4,5. Содержание фтора в растворах, судя по данным анализов газовой-жидких включений в кристаллах кварца [81—83], составляли единицы граммов на литр. Растворимость кварца при указанных выше параметрах в растворах, близких по составу к газовой-жидким включениям в кварце, даже при указанных максимально возможных значениях pH достигает всего лишь 2—2,5 г/л. Для растворов с pH порядка 7—9 (а именно такие растворы приводят к серицитизации околожильных пород при формировании средне- и низкотемпературных хрусталеносных месторождений) равновесные по отношению к кварцу содержания кремнезема составляют не более 0,7—0,9 г/л.

При повышенной кислотности растворов (pH 4—4,5) и наличии в них фтора (первые единицы граммов на литр) растворимость кварца при аналогичных термобарических параметрах повышается до 2—2,5 г/л.

Специально проведенные нами опыты по изучению влияния pH растворов на растворимость кварца и форму нахождения кремнезема в растворах при температурах 250, 300 и 320° и давлениях насыщенных паров позволили установить, что при pH от 1 до 8,5 растворимость кварца так же, как и при температурах до 200° [198], изменяется очень слабо, обнаруживая незначительное понижение с уменьшением pH. Практически весь кремнезем в этой области значений pH находится в растворе в виде недиссоциированной кремнекислоты. Повышение щелочности растворов приводит вначале к плавному (до pH ~ 11), а затем резкому росту растворимости кварца. Вместе с этим в растворе возрастает доля одно- и двухзарядных силикатных комплексов, достигающая при pH, равном 11, 0,4—0,5.

Установленные относительно небольшие содержания кремнезема в растворах не могут объяснить наличие аномально высоких концентраций его в практически нейтральных и не содержащих фтора растворах некоторых индивидуальных газовой-жидких включений в кристаллах кварца, а иногда и значительных количеств во включениях халцедона. Трудно также представить себе возможность образования из слабоконцентрированных относительно кремнезема растворов массивных и шестоватых кварцевых жил выполнения. Формирование подобных жил обычно начинается с массовой и беспорядочной кристаллизации кварца, причем на зарождение кристаллов состав и структурно-текстурные особенности подложки практически никакого влияния не оказывают. Сопоставление результатов наших опытов с данными Д. П. Григорьева и В. Г. Лушникова [46] показывает, что подобная самопроизвольная и беспорядочная кристаллизация кварца даже из весьма высококремнеземистых растворов (содержания SiO₂ порядка 20—30 г/л) про-

исходит только при пересыщениях кремнезема, превышающих 2—3 г/л. В противном случае имеют место выборочное зарождение и рост кристаллов кварца на зернах первичного кварца. Поэтому можно полагать, что степень пересыщения раствора кремнеземом в начале формирования массивных и шестоватых кварцевых жил выполнения была не менее 2—3 г/л. Примерно такие же пересыщения должны были возникать и при образовании мелких щеток кристалликов кварца спонтанного зарождения в хрусталоносных полостях.

Поскольку растворимость кварца в средне- и низкотемпературных хрусталеобразующих растворах составляет 2—2,5 г/л, содержание кремнезема в растворах, поступающих в трещинную полость при образовании массивных и шестоватых кварцевых жил, должно было быть не ниже 4—5 г/л. В противном случае исключается массовая и беспорядочная кристаллизация кварца. Такие концентрации кремнезема, равновесного по отношению к кварцу в хлоридных (близких по составу к хрусталеобразующим) растворах, могут возникнуть только при температурах 500—550° и давлениях 147—186 МПа. Однако термобарометрические исследования свидетельствуют о кристаллизации кварца призальбандовых участков указанных типов жил при существенно более низких температурах — 380—250° и давлениях 68,6—49 МПа [55, 58, 74 и др.]. Следовательно, в условиях, которые, казалось бы, исключают возможность образования сильно пересыщенных высококремнеземистых растворов.

Проведенное нами изучение характера и кинетики аккумуляции кремнезема в гидротермальных растворах при взаимодействии их с породами, вмещающими хрусталоносные месторождения, позволило выявить специфические условия, в которых могут возникать относительно высококремнеземистые растворы. Оказалось, что при воздействии подкисленных хлоридных растворов на силикатные и алюмосиликатные породы и минералы содержания кремнезема в растворах превышают растворимость кварца при аналогичных условиях в 2—3 раза. Значительная доля кремнезема при этом представлена недиссоциированной кремнекислотой и ее высокополимеризованными и коллоидными формами. С течением времени концентрация кремнезема в таких растворах возрастает. В тех случаях, когда породы, подвергнутые кислотному воздействию, вторично обрабатывались нейтральными или слабощелочными хлоридными растворами (рН 9—9,5), содержание в них кремнезема превышало растворимость кварца в 2—4 раза. Выяснилось, что увеличение общей концентрации кремнезема в подкисленных растворах происходит вследствие разрушения и преобразования силикатных и алюмосиликатных минералов с выделением свежесозданного кремнезема, имеющего растворимость в несколько раз более высокую, чем кварц. Последнее обуславливает также высокие содержания кремнезема в нейтральных и особенно ще-

лочных растворах, взаимодействующих с породами после их кислотной обработки.

Не исключено, что подобные явления аккумуляции кремнезема в гидротермальных растворах происходят и в природных условиях. Прямые доказательства этому можно найти в современных вулканических областях [91]. В хрусталоносных гидротермально-метаморфогенных месторождениях предшествующая кислотная обработка пород могла быть связана с опережающей волной (по Д. С. Коржинскому) кислотных компонентов. Во всяком случае, стадия кислотного выщелачивания при формировании хрусталоносных месторождений проявляется постоянно [18, 58, 74]. Периодическое изменение кислотности — щелочности растворов, как выяснилось, происходит и в течение всего времени формирования хрусталоносной полости. Эти изменения фиксируются непосредственно в самих кристаллах кварца смежной зон с различными типами радиационной окраски (и нередко следами растворения — регенерации), возникающими при определенных значениях рН среды. Наблюдается прямая связь между интенсивностью изменения вмещающих пород и периодичностью и контрастностью проявления подобных зон в кристаллах. Причем последние в таких случаях характеризуются длиннопризматическим или обелесковидным обликом с асимметричным (за счет неравномерно развитых граней ромбоэдров) строением головок, присыпками на гранях роста других минералов (и в том числе кристалликов кварца спонтанного зарождения) и т. п. признаками, указывающими на относительно высокие пересыщения в растворе кремнезема. Равновесные по отношению к кварцу содержания кремнезема не могут привести к таким пересыщениям даже в случае очень резкого падения термобарических параметров. Если же учесть приводимые выше данные об особенностях аккумуляции кремнезема в растворах при изменении их кислотности — щелочности, то данное явление становится вполне объяснимым.

Иные факторы способствовали образованию высококремнеземистых растворов при формировании хрусталоносных пегматитов. Экспериментальные данные позволили Г. К. Кеннеди и др. [202] показать, что кварцевые ядра в камерных пегматитах (так же, как и силикитовые жилы) могли образоваться из силикатного, преимущественно высококремнеземистого водного раствора — расплава. Раскристаллизация кварцевого ядра, как известно [51, 54, 59], происходила при температурах порядка 700° и давлениях 147—186 МПа. Образование полости растворения начиналось примерно при этих же параметрах, так как рост наиболее ранних зон кристаллов кварца происходил уже при температурах 600—550° и давлениях 147—98 МПа. Растворением в первую очередь охватывались кварц-полсвошпатовые породы, расположенные непосредственно под кварцевым ядром, и отчасти кварц самого ядра. Растворение калиевого,

полевого шпата прекращалось с момента замещения его альбитом. Но при этом кварц продолжал растворяться. Само по себе совместное растворение кварца и калиевого полевого шпата указывает на резкую недосыщенность раствора кремнеземом, а альбитизация калиевого шпата, проявляющаяся сразу же после его растворения, — на щелочной, преимущественно натриевый состав раствора. Это хорошо согласуется с данными изучения газовой-жидких включений в кристаллах кварца из хрусталоносных пегматитов [142]. Наши эксперименты показывают, что при температурах 340—400° и давлениях 49—98 МПа степень недосыщения раствора кремнеземом, необходимая для растворения калиевого полевого шпата, должна была составлять не менее 3—4 г/л, иначе последние вместо растворения замещаются альбитом. Растворимость кварца в водных растворах хлоридов натрия и калия (а именно такой состав фиксируется в растворах включений в кварце) при температурах 650—700° и давлениях 147—186 МПа составляет 5—10 г/л, повышаясь в слабоконцентрированных (~0,1—0,06 *m*) растворах гидрооксидов калия и натрия на 20—30% [162, 163]. С учетом необходимого для растворения калиевого полевого шпата недосыщения раствора кремнеземом, содержания его во время формирования полостей растворения едва ли превышала сотые и десятые доли процента. Такими малыми содержаниями кремнезема при весьма высоких (600—700°) температурах характеризуются, как известно [183, 184], очень низкоплотные растворы. И действительно, в наиболее ранних кристаллах кварца из остаточных полостей пегматитов растворы во включениях имеют весьма низкую плотность.

Резкое недосыщение раствора кремнеземом при формировании полости растворения могло вызываться либо увеличением их щелочности, либо изменением термобарических параметров. Максимальные значения рН растворов едва ли могли превышать 11, так как в противном случае, как следует из экспериментов, калиевые полевые шпаты замещаются альбитом не по типу «монокристалл на монокристалл» (что наблюдается в природных объектах), а агрегатом тонкозернистого альбита (400°) или нефелина (550—600°). Поэтому нет основания связывать возникновение значительного недосыщения растворов кремнеземом с повышением его щелочности. В большей мере здесь, по видимому, сказывалось увеличение плотности растворов. Последняя, как было подчеркнуто Н. Н. Шефталем [155], в области сверхкритических растворов должна играть при процессах хрусталообразования значительно большую роль, чем температура. Прямые свидетельства изменений плотностей растворов во время формирования хрусталоносных полостей в пегматитах заключены в так называемом «сотом кварце». Уменьшение плотности растворов во включениях такого кварца связывается с резким наращиванием свободного объема пегматита

вследствие неоднократных α — β -превращений кварца [50, 51]. В результате этого создавались условия для периодического растворения и роста кристаллов кварца. Возможность такого механизма формирования хрусталоносной полости была подтверждена нами экспериментально.

Таким образом, для формирования хрусталоносных месторождений были необходимы относительно высококремнеземистые растворы. В камерных пегматитах возникновению их способствовали повышенные щелочность и термобарические параметры растворов. В средне- и низкотемпературных месторождениях высокие концентрации кремнезема в растворах образовывались при взаимодействии их с вмещающими силикатными и алюмосиликатными породами в условиях изменяющейся кислотности — щелочности среды. Наблюдаемая периодичность в смене условий, при которых растворы становились то пересыщенными, то недосыщенными относительно кварца, могла вызываться изменением как термобарических параметров, так и рН растворов. Именно периодичность в смене подобных условий являлась основной движущей силой процессов хрусталообразования.

2. Частый парагенезис сульфидов тяжелых металлов с кварцем в хрусталоносных гидротермальных месторождениях и фторсодержащих минералов (флюорита, топаза и др.) в камерных пегматитах свидетельствует о наличии ионов серы и фтора в хрусталообразующих растворах. Некоторые исследователи полагают, что присутствие ионов серы в растворе может приводить к увеличению растворимости кварца из-за образования сложных кремнесульфидных комплексов [1, 187]. Влияние фтора на растворимость кварца при повышенных температурах неоднократно подчеркивалось многими авторами, хотя экспериментальные данные в этом отношении практически отсутствуют. Ответ на указанные вопросы мы получили при изучении растворимости кварца в водных растворах сернистого натрия и фторидов натрия, калия и аммония. Оказалось, что наиболее высокую растворимость кварц имеет в растворах Na_2S . Величина растворимости в этих растворах на 10—15% выше, чем в эквимолярных растворах гидроксида натрия, но это связано не с наличием, как полагают, в растворе ионов серы [187], а с высокой степенью гидролиза Na_2S , особенно при температурах выше 200°С. Растворимость кварца существенно возрастает с ростом концентрации растворов сернистого натрия и еще более увеличивается с повышением температуры. Температурная зависимость проявляется тем резче, чем выше концентрация растворов. Это хорошо согласуется с расчетными данными об увеличении степени гидролиза Na_2S с ростом температуры. При растворении кварца в растворах сернистого натрия кремнезем находится в виде силикатных комплексов. Кремнесульфидные комплексы если и образуются, то доля их в растворе ничтожна.

Растворимость кварца в растворах фтористого аммония также весьма высокая, но ниже, чем в эквимольных растворах Na_2S . Интенсивное растворение кварца в этом случае происходит вследствие разложения NH_4F с выделением NH_3 и HF . Количество этих компонентов повышается с ростом температуры и концентрации растворов. Это приводит к увеличению растворимости кварца с переводом кремнезема в кремнефторидные комплексы типа SiF_5^- , SiF_6^{2-} .

В растворах фторидов натрия и калия растворимость кварца на порядок ниже, чем в растворах сернистого натрия; что объясняется низкой степенью гидролиза NaF и KF . Однако скорость растворения кварца намного больше, чем в чистой воде и растворах сульфида натрия. С ростом температуры растворимость также возрастает, но характер этой зависимости менее значительный, чем для растворов Na_2S и NH_4F . Рост концентрации фторида калия в растворе приводит к увеличению растворимости кварца. Это обусловлено наличием в растворе ионов KF_2^- и OH^- , приводящих к образованию соответственно кремнефторидных и силикатных комплексов. Зависимость растворимости кварца от концентрации в растворах фтористого натрия практически такая же, как и в растворах KF , но ограничивается пределом растворимости самого NaF .

Таким образом, в условиях высоких температур и давлений присутствие серы в щелочных растворах не влияет на растворимость кварца и перенос кремнезема. В слабощелочных фторидных растворах растворимость кварца по сравнению с чистой водой несколько возрастает, что обусловлено повышением щелочности растворов за счет частичного гидролиза фторидов щелочных металлов. При этом присутствие фтора в растворах значительно увеличивает скорость растворения кварца. Появление фторидного иона в слабокислых растворах (так же, как и при комнатных условиях) приводит к резкому увеличению растворимости кварца, в связи с образованием хорошо растворимых кремнефторидных комплексов.

3. Многочисленными термобарометрическими исследованиями показано, что природные процессы хрусталеобразования могли протекать в широком диапазоне температур ($80-650^\circ$) и давлений (186 —первые десятки МПа) [50, 56, 58]. Анализ полей устойчивости минералов, встречающихся в парагенезисе с кварцем, указывает на возможность образования его как в щелочных, так и в нейтральных и слабокислых растворах. Наиболее наглядно смена кислотности — щелочности растворов в процессе роста кристаллов кварца была прослежена нами в хрусталоносных пегматитах. Образование в последних зон мориона теснейшим образом связано с процессом альбитизации вмещающих пород; дымчатый и сменяющий его цитриновидный кварц кристаллизуется на фоне серицитизации и отчасти (относительно более поздние зоны) флюоритизации пород и,

наконец, самые поздние бесцветные или аметистовые зоны сопровождаются каолинизацией и флюоритизацией. Основываясь на данных минералого-геохимических и термобарометрических исследований, мы воспроизвели в самых общих чертах процессы формирования хрусталоносных полостей при воздействии на породы растворов различного состава и кислотности — щелочности.

При взаимодействии гранитов и пегматитов с сильно щелочными карбонатно-натриевыми растворами при резком недосыщении их кремнеземом породы разрушаются с образованием полостей растворения. В растворах, близких к насыщению кремнеземом, кварц выщелачивается очень медленно, а калиевые полевые шпаты замещаются альбитом. При слабом пересыщении раствора кремнеземом начинается кристаллизация кварца с одновременной и относительно интенсивной альбитизацией полевых шпатов. И, наконец, в условиях высокого пересыщения раствора кремнеземом происходит бурная кристаллизация кварца, а альбитизация полевых шпатов практически прекращается.

Во фторидных слабощелочных и слабокислых растворах выщелачивание гранитов и пегматитов при относительном недосыщении раствора кремнеземом сопровождается серицитизацией альбита, в то время как калиевый полевой шпат остается устойчивым. В условиях относительного пересыщения раствора кремнеземом серицитизация альбита сопровождается ростом кристаллов кварца. В целом изменения пород и кристаллизация кварца протекают значительно менее интенсивно, чем в щелочных растворах. Несмотря на разницу протекаемых процессов, они способствуют, с одной стороны, выщелачиванию гранитов и пегматитов и образованию в них полостей растворения, а с другой — росту кристаллов кварца. Выщелачивание, альбитизация и рост кристаллов дымчатого кварца в пегматитовых телах почти не отличаются от результатов взаимодействия аналогичных пород с щелочными кремнийсодержащими растворами. Последующая серицитизация пород и рост кристаллов кварца (не темнеющих после ионизирующего облучения) воспроизводятся в общих чертах воздействием на граниты и пегматиты фторсодержащих (близких к нейтральным) растворов.

Очевидно, что окислительно-восстановительный потенциал на кристаллизацию кварца непосредственно не влияет, так как кремний обнаруживает большое сродство к кислороду и в природных условиях имеет валентность +4. Однако E_h растворов может существенно влиять на формирование центров окраски в кристаллах кварца. В частности, для образования аметиста необходимо, чтобы железо в растворе находилось в трехвалентной форме. Повышение окислительного потенциала обычно отмечается в завершающую низкотемпературную стадию гидротермального процесса. Поэтому не случайно именно с ней связана кристаллизация аметиста.

Таким образом, прямыми экспериментами удалось показать возможность переноса кремнезема и роста кристаллов кварца не только в щелочных, но и практически в нейтральных и слабощелочных растворах и выяснить взаимосвязь между их составом, особенностями роста кристаллов кварца и типом изменений вмещающих пород. Окислительно-восстановительный потенциал влияет на кристаллизацию кварца только в том отношении, что может определять возможности вхождения в его структуру тех или иных элементов-примесей.

4. Альбитизация вмещающих пород является одним из характернейших процессов околожильных изменений при формировании хрусталеносных полостей. В связи с этим на изучение ее было обращено особое внимание. Прежде всего нас интересовали количественные зависимости между интенсивностью альбитизации и основными термодинамическими параметрами, поскольку выяснение их могло дать дополнительную информацию о геохимических условиях процессов хрусталообразования. В результате выяснилось, что в случае весьма высоких температур ($700-800^\circ$) и умеренных (78,6 МПа) давлений, а также при плотностях растворов ниже критических полевые шпаты с хлоридными натриевыми растворами практически не реагируют. Это объясняет проявление ранней щелочной стадии постмагматического процесса в абиссальных интрузивах и гнейсовых формациях (растворы высокоплотные) и отсутствие ее, как правило, в близповерхностных образованиях (растворы малых плотностей). В хрусталеносных пегматитах процессы альбитизации проявляются значительно слабее, чем в других типах пегматитов, что еще раз указывает на относительно меньшие глубины формирования хрусталеносных пегматитов.

Найденные равновесные составы растворов по отношению к микроклину и альбиту для температур $300, 400$ и 500° и давления $78,6$ МПа показывают, что для процессов альбитизации доля калия в растворе при уменьшении температуры должна непрерывно понижаться. В противном случае при относительно невысоких температурах ($300-200^\circ$) существенно натриевые растворы могут вызывать не альбитизацию, а калишпатизацию пород. Несравненно более широкое распространение процессов альбитизации калиевых полевых шпатов связано с тем, что в природных хрусталообразующих растворах мольная доля натрия превышала значения, необходимые для реакций замещения микроклина альбитом. Это хорошо согласуется с данными изучения состава включений в кристаллах кварца.

В кинетическом отношении можно говорить о двух стадиях процесса замещения микроклина альбитом. Первая из стадий весьма быстротечна и характеризуется непосредственным катионным обменом между раствором и поверхностью микроклина. Вторая стадия протекает чрезвычайно медленно в условиях встречной диффузии ионов натрия и калия через слой новооб-

разованного альбита. Изменение его мощности со временем носит экспоненциальный характер, а скорость продвижения диффузионного фронта замещения обратно пропорциональна времени процесса. Наличие пористости и сближенной трещиноватости в микроклине приводит к существенному ее увеличению. Но тем не менее, судя по мощности оторочек новообразований альбита по микроклину, продолжительность природных процессов альбитизации была весьма существенной (сотни тысяч и более лет). Это свидетельствует о длительной истории формирования хрусталеносных пегматитов. Однако при этом следует иметь в виду, что альбитизация микроклина может осуществляться не только в период роста, но и во время растворения кристаллов кварца. Поэтому, учитывая сложный характер периодических флуктуаций термобарических параметров при формировании хрусталеносных полостей в пегматитах [51], общую продолжительность процесса альбитизации нельзя рассматривать как время непрерывного роста кристаллов. Выше приводились доказательства того, что кристаллы кварца в природных условиях росли со скоростями, превышающими десятитысячные доли миллиметров в сутки. Еще более высокие скорости роста природных кристаллов допускал Н. Н. Шефталъ [155]. При подобных (и даже во много раз меньших) скоростях роста кристаллов времени на их образование (длина кристаллов по оси $Z \sim 50$ см) потребовалось бы от тысячи до нескольких тысяч лет. Даже при таком, вероятно, завышенном времени видно, что рост кристаллов кварца в полостях составлял относительно кратковременный эпизод в истории формирования хрусталеносной полости.

5. Условия кристаллизации, очевидно, в той или иной форме отражаются в самих кристаллах кварца. Мы провели минералого-геохимические и кристалломорфологические исследования природных кристаллов кварца в комплексе с выращиванием искусственного кварца в различных условиях. Это позволило установить ряд зависимостей между структурно-морфологическими особенностями кристаллов и условиями их роста. В частности, удалось показать, что отмечаемая многими исследователями эволюция габитусов кристаллов кварца от низкотемпературных месторождений к высокотемпературным является не случайной, а отражает закономерное изменение соотношений скоростей роста различных их граней по мере падения температуры кристаллизации, растворимости кварца и степени пересыщения раствора кремнеземом. Выяснено, что анизотропия скоростей роста, проявляющаяся в связи с различной ориентировкой в пространстве растущей поверхности, для граней различных индексов неодинакова. Наиболее ярко она проявлена в медленно растущих гранях (m, R), в меньшей мере — в относительно более быстро растущих гранях ($r, -x, T$) и совсем не проявляется в самой быстрорастущей грани (c). Отмечается

выравнивание скоростей роста различно ориентированных одноименных граней при весьма малых (Δt порядка 2—4°) и весьма высоких (Δt порядка 25—40°) степенях пересыщения раствора кремнеземом. Это указывает на то, что искажение внешней формы кристаллов отражает не только положение его во времени роста, но и степень пересыщения раствора кремнеземом. Кристаллы кварца растут в любом положении в пространстве без искажения, если скорости роста одноименных граней близки между собой. В природе такие условия реализуются либо при весьма низкотемпературных процессах, когда заметные пересыщения не могут возникнуть вследствие весьма низкой общей растворимости кремнезема, либо при более высоких параметрах, когда формирование кристаллов происходит в весьма спокойной тектонической обстановке.

Условия кристаллизации отражаются так же на вицинальных скульптурах граней кристаллов кварца. Удалось показать, что тип вицинальных скульптур на гранях основных ромбоэдров определяется прежде всего составом и кислотностью — щелочностью растворов и мало зависит от температуры, содержания и степени пересыщения раствора кремнеземом. В связи с этим смена типов вицинальных скульптур на одинаковых гранях природных кристаллов кварца может рассматриваться как следствие изменения состава и кислотности — щелочности минералообразующих растворов. Смена бугров роста полигональными пирамидами I и II типов (по Кальбу) вероятнее всего указывает на уменьшение щелочности растворов.

Еще более наглядно условия кристаллизации отражаются во внутренней морфологии и примесном составе кристаллов кварца. Установлено, что для образования потенциальных центров дымчатой и цитриновой окраски и бесцветных зон кристаллов кварца первостепенное значение имеют состав и кислотность — щелочность растворов. Действие этих же факторов еще более контрастно отражается в смене процессов роста и растворения кристаллов кварца. Поэтому наличие в кристаллах меняющихся типов зональной окраски и явлений растворения — регенерации можно рассматривать как признак изменения состава и кислотности — щелочности растворов в процессе минералообразования. Смена зон в кристаллах кварца из хрусталеносных пегматитов указывает на падение щелочности растворов во время их роста. Характер же смены зон в кристаллах из хрусталеносных гидротермальных месторождений свидетельствует о периодически изменяющейся щелочности растворов (от слабокислых до слабощелочных).

На изменение кислотности — щелочности растворов указывает также изоморфная примесь в кристаллах кварца германия и галлия. Изучение радиационных германиевых центров окраски в кристаллах синтетического кварца показало, что в кристаллах, выращенных в щелочных растворах, формируются

германиевые центры со щелочными (Na^+ , Li^+) ионами-компенсаторами [146]. Нашими исследованиями установлено, что в слабокислых средах возникают центры с водородным ионом-компенсатором. В природных кристаллах дымчатого и цитриновидного кварца зафиксированы германиевые центры с ионами-компенсаторами Li^+ и реже Na^+ , что свидетельствует о щелочном или нейтральном (во всяком случае, не кислом) характере минералообразующих растворов. Относительно более кислый характер растворов устанавливается по вхождению в кристаллы кварца структурных примесей галлия и вольфрама. Аномально высокие содержания галлия в кристаллах природного аметиста указывают на образование их из относительно кислых, во всяком случае, не щелочных растворов. Вхождение трехвалентного железа в кристаллы кварца с формированием потенциальных центров аметистовой окраски, как уже отмечалось выше, свидетельствует о повышенном окислительном потенциале гидротермальных растворов.

Таким образом, структурно-морфологические особенности кристаллов кварца, а также состав элементов-примесей в них и типы возникающих центров окраски отражают одну из основных отличительных черт этого минерала — способность кристаллизоваться в широком диапазоне термобарических параметров в растворах различной кислотности — щелочности и окислительно-восстановительного потенциала.

Именно с этим связан «сквозной», проходящий характер кварцевой минерализации через все этапы и стадии постмагматических процессов минералообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госиздат литературы по строительству, 1959, 288 с.
2. Ануфриев Ю. Н. К характеристике минералообразующих растворов одного из месторождений горного хрусталя на Южном Урале. — «Тр. ВНИИСИМС», 1966, т. 9, с. 127—139.
3. Балицкий В. С. Изменение гранитов и пегматитов под воздействием щелочных кремнеземсодержащих гидротермальных растворов при повышенном давлении. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 171, № 5, с. 1175—1178.
4. Балицкий В. С. Структурно-морфологические особенности кристаллов кварца как индикаторы физико-химических условий минералообразования. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972, с. 131—138.
5. Балицкий В. С., Буканов В. В., Карякина Т. А. Зависимость морфологии вициалей граней основных ромбоэдров кристаллов кварца от условий их роста. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 9. М., «Наука», 1972, с. 44—48.
6. Балицкий В. С., Горбунов Л. В. Некоторые особенности образования гидросиликатов кальция в щелочных кремнеземсодержащих растворах при повышенных температурах и давлениях. — «Геохимия», 1967, № 10, с. 1071—1075.
7. Балицкий В. С., Комова В. В. О взаимодействии натриевых щелочных кремнеземсодержащих растворов с различными породами и минералами при высоких температурах и давлениях. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 179, № 6, с. 1444—1447.
8. Балицкий В. С., Цинобер Л. И. Некоторые особенности перекристаллизации кварца в гидротермальных фторсодержащих растворах. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 187, № 5, с. 1142—1145.
9. Балицкий В. С., Самойлович М. И., Цинобер Л. И. О структурной примеси вольфрама и галлия в кристаллах синтетического кварца. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 3, с. 580—583.
10. Балицкий В. С., Буканов В. В. Зональность и следы растворения в кристаллах кварца как результат изменения кислотности—щелочности минералообразующих растворов. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1971, сер. 2, ч. 100, вып. 5, с. 590—598.
11. Барабанов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Изд-во Ленингр. гос. ун-та, 1961, 360 с.
12. Барнс Г. Л., Хельгесон Г. К. Константы ионизации в водных растворах. — В кн.: Справочник физических констант горных пород. М., «Мир», 1969, с. 373—383.
13. Барсуков В. Л., Клишова А. П. Экспериментальное моделирование постмагматических процессов изменения гранитов. — «Геохимия», 1969, № 4, с. 404—410.
14. Башарина Л. А. Экспликация побочных кратеров Ключевского вулкана на различных стадиях остывания лавы. — В кн.: Вулканизм Камчатки и некоторых других районов СССР. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 123—131.
15. Богомолов Г. В., Плотникова Г. Н., Титова Е. А. Кремнезем в термальных и холодных водах. М., «Наука», 1967, с. 112.
16. Брятов Л. В. Некоторые вопросы растворимости и роста кристаллов кварца. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук. М., 1955, 25 с.
17. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1965, 473 с.
18. Буканова В. А., Буканов В. В. Два типа околосредовых метасоматитов хрусталеносных жил Приполярного Урала. — В кн.: Проблемы метасоматизма. Л., 1969, с. 191—199.
19. Бутузов В. П., Брятов Л. В. Исследование фазовых равновесий части системы $H_2O - SiO_2 - Na_2CO_3$ при высоких температурах и давлениях. — «Кристаллография», 1957, т. 2, № 5, с. 670—675.
20. Бутузов В. П., Икорникова Н. Ю. Стабильная форма роста кристаллов кварца. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1956, сер. 2, ч. 85, вып. 3, с. 395—397.
21. Валяшко М. Г. О некоторых общих закономерностях формирования химического состава природных вод. — В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 22. М., 1954, с. 60—70.
22. Василькова Е. И., Соломкина С. Г. Типоморфные особенности флюорита и кварца. М., «Недра», 1965, с. 132.
23. Венедиктов С. Н. Некоторые данные об источнике кремнезема в гидротермальных растворах по результатам экспериментальных исследований. — «Тр. ВНИИП», 1958, т. 2, вып. 1, с. 37—45.
24. Вертушков Г. Н. Влияние силы тяжести на рост и растворение кристаллов в природе. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1958, сер. 2, ч. 87, вып. 4, с. 469—475.
25. Виар Ж., Сабатье Г. Реакция щелочных полевых шпатов с гидротермальными кальциевыми растворами в интервале от 300 до 600°С. — В кн.: Проблемы геохимии, М., 1965, с. 180—192.
26. Вировлянский Г. М. Кварц как геологический термометр. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1938, сер. 2, ч. 67, вып. 3, с. 425—434.
27. Вировлянский Г. М. К вопросу о минералогическом значении вициальных образований на гранях кварца. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1938, сер. 2, ч. 67, вып. 3, с. 446—450.
28. Вукалович М. П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М., Машгиз, 1958, с. 245.
29. Вульчин Е. Н. Материалы к изучению кварцобразующих систем. — «Учен. зап. Львов. ун-та, сер. геол.», 1953, т. 23, вып. 6, с. 135—169.
30. Ганев Н. Г. О механизме растворения и формах миграции кремнезема в щелочных гидротермальных растворах. — «Геохимия», 1968, № 6, с. 727—729.
31. Ганев Н. Г. К вопросу о механизме миграции кремнезема в гидротермальных растворах. — «Докл. АН СССР», 1974, т. 214, № 5, с. 1175—1178.
32. Ганев Н. Г. Строение и свойства силикатных растворов. — «Геохимия», 1974, № 3, с. 434—443.
33. Ганев Н. Г. Растворимость и кристаллизация кремнезема в хлоридных растворах. — «Докл. АН СССР», 1975, т. 221, № 6, с. 1427—1429.
34. Ганев Н. Г., Пахомов В. И. О механизме растворения кварца в чистой воде в широком диапазоне температур и давлений. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 2, с. 351—354.
35. Ганев Н. Г., Румянцев В. Н. О природе расслоения в системе $NaOH - H_2O - SiO_2$ при повышенных давлениях и температурах. — «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1971, т. 7, № 12, с. 2191—2194.
36. Ганев Н. Г., Румянцев В. Н. О растворении и кристаллизации кварца в гидротермальных условиях. — «Изв. АН СССР. Неорган. материалы», 1971, т. 7, № 5, с. 882—883.
37. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968, с. 368.
38. Геология месторождений редких элементов. Вопросы геологии и генезиса пегматитов, вып. 22. М., «Недра», 1964, 133 с. Авт.: В. В. Архангельская, А. И. Гинзбург, И. В. Давиденко, Г. Г. Родионов.
39. Гинзбург А. И. О некоторых группах гранитных пегматитов, образовавшихся в различных геологических условиях, и их оценка. — «Разведка и охрана недр», 1952, № 2, с. 6—17.

40. Гинзбург А. И. Геохимические особенности пегматитового процесса. — В кн.: Минералогия и генезис пегматитов. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 5—16.
41. Гинзбург И. И. Кабанова Е. С. Содержание кремнезема в природных водах и форма его присутствия. — В кн.: Кора выветривания. Вып. 3, М., 1960, с. 313—342.
42. Григорьев Д. П. Некоторые проявления влияния силы тяжести на образование и распределение минералов в месторождениях. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1946, сер. 2, ч. 75, вып. 2, с. 152.
43. Григорьев Д. П. Генезис кварца в жилах альпийского типа на территории СССР. — «Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та пьезооптич. сырья», 1960, т. 4, вып. 1, с. 3—15.
44. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд-во Львов. гос. ун-та, 1961, 384 с.
45. Григорьев Д. П., Буканов В. В., Маркова Г. А. Синхронизация процессов кристаллизации по зональности кристаллов. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 185, № 5, с. 1129—1132.
46. Григорьев Д. П., Лушников В. Г. О кристаллизации кварца на граните и пегматите. — «Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та синтеза минер. сырья», 1964, т. 8, с. 155—160.
47. Григорьев Д. П., Матвеева И. И. Формирование изогнутого параллельно-шестоватого кварца при деформации кристаллов путем образования и залечивания трещин. — «Минерал. сб. Львов. гос. ун-та», 1965, № 19, вып. 2, с. 137—140.
48. Григорьев Д. П., Шафрановский И. И. Эпитаксическое нарастание кварца на полевой шпат. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1948, сер. 2, ч. 75, вып. 4, с. 265—272.
49. Дена Дж., Дена Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Минералы кремнезема. Т. 3, М., «Мир», 1966, 430 с.
50. Долгов Ю. А. Особенности генезиса высокотемпературных кварцев. — «Минерал. сб. Львов. геол. об-ва», 1955, № 9, с. 85—89.
51. Долгов Ю. А. Становление гранитных интрузий и образование камерных пегматитов. — В кн.: Условия образования пьезооптических минералов в пегматитах. М., 1969, с. 3—21.
52. Долгов Ю. А., Шугурова Н. А. Состав газов из индивидуальных включений различных минералов. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1, М., 1968, с. 290—298.
53. Ермаков Н. П. О происхождении кварцевых жил и месторождений горного хрусталя. — «Советская геология», 1946, № 12, с. 62—74.
54. Ермаков Н. П. Происхождение остаточных пегматитов камерного типа на Вольни. — «Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та пьезооптич. сырья», 1957, вып. 1, том 1, с. 25—42.
55. Ермаков Н. П. Микровключения в минералах — источник научной информации о физико-химических условиях глубинного рудообразования. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1, М., 1968, с. 13—28.
56. Ермаков Н. П. Геохимические системы включений в минералах. М., «Недра», 1972, 376 с.
57. Жукова А. С. Германий. — В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1, М., 1964, с. 531—556.
58. Захарченко А. И. Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. М., Госгеолтехиздат, 1955, 107 с.
59. Захарченко А. И. О физико-химических условиях и процессах формирования гранитных пегматитов. По данным экспериментальных исследований. — «Геохимия», 1964, № 11, с. 1097—1115.
60. Захарченко А. И., Венедиктов С. Н., Соколов Я. Н. Особенности характера и генезиса пегматитов с кристаллами пьезооптического кварца (на примере пегматитов Бет-Пак-Дала и Северного Прибалхашья). — «Советская геология», 1958, № 8, с. 137—150.
61. Иванов В. В. Геохимия рассеянных элементов Ga, Ge, Cd, In, Te в гидротермальных месторождениях. М., «Недра», 1966, 390 с.

62. Иванов И. П. О природе «альбитизирующих» растворов. — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., 1962, с. 92—103.
63. Иванов И. П. Исследование минералообразования в открытой системе $H_2O-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$. — «Геохимия», 1965, № 10, с. 1212—1222.
64. Иванов И. П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М., Изд-во АН СССР, 1970, с. 248.
65. Икорникова Н. Ю., Бутузов В. П. Рельеф граней кристаллов кварца в начальный период его роста. — «Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР», 1955, вып. 3, с. 223—228.
66. Исследование системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — В кн.: Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии. М., 1969, т. 2, с. 122—198. Авт.: В. А. Жариков, И. П. Иванов, В. И. Фонарев и др.
67. Карякин А. Е. Об источнике кремнезема кварцевых жил и хрустальных гнезд Приполярного Урала. — «Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та пьезооптич. сырья», 1959, т. 2, вып. 1, с. 25—36.
68. Карякин А. Е., Смирнова В. А. Структуры хрусталеносных полей. М., «Недра», 1967, 240 с.
69. Карякина Т. А. Влияние двойниковых границ на рост кристаллов кварца. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1968, Сер. 2, ч. 97, вып. 5, с. 630—636.
70. Копейкин В. А., Михайлов А. С. Растворимость и формы кремнезема в разбавленных растворах при нормальных условиях. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 4, с. 917—920.
71. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., 1953, с. 450—452.
72. Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М., «Наука», 1969, 212 с.
73. Крайнов С. Г. Об уникальном содержании фтора в подземных водах Лавозерского массива и влияние фтора на миграцию в них кремнезема. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 174, № 2, с. 455—458.
74. Лазько Е. М. Хрусталеносные кварцевые жилы и их генезис. Львов, изд-во Львов. гос. ун-та, 1957, 203 с.
75. Леммлейн Г. Г. Искажение облика кристаллов кварца, обусловленное их положением во время роста. — «Докл. АН СССР», 1941, т. 33, № 6, с. 415—418.
76. Леммлейн Г. Г. Секторное строение кристалла. М., Изд-во АН СССР, 1948, 40 с.
77. Леммлейн Г. Г. Распределение окраски в кристаллах кварца. — «Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР», 1951, вып. 6, с. 255—268.
78. Леммлейн Г. Г., Цинобер Л. И. Некоторые особенности морфологии кристаллов искусственного кварца. — «Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та пьезооптич. сырья», 1962, т. 6, с. 13—30.
79. Марфунин А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. М., Изд-во АН СССР, 1962, 275 с.
80. Мархинин Е. К. Вулканы острова Кунашир. — «Тр. Лаборатории вулканологии», 1959, вып. 17, с. 64—155.
81. Маслова И. Н. Ультрамикрхимическое исследование состава жидкой и газовой фаз двухфазовых включений кварца Вольни. — «Геохимия», 1961, № 2, с. 169—173.
82. Маслова И. Н. Ультрамикрхимическое исследование состава растворов включений в кварце сурьмяно-ртутного месторождения. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1963, Сер. 2, ч. 92, вып. 6, с. 706—707.
83. Маслова И. Н. Применение ультрамикрхимического анализа к исследованию состава растворов газовой-жидких включений в минералах. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1, М., 1965, с. 204—211.

84. *Маслова И. Н., Морозов С. А.* Ультрамикрохимическое исследование индивидуальных жидких включений в кристаллах кварца с Памира. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 1. М., 1968, с. 302—308.
85. *Маишовец В. П., Крумгальз Б. С., Дибров И. А.* Расчет коэффициентов активности растворенного вещества из данных по давлению насыщенного пара растворов электролитов при высоких температурах. — «Журнал физической химии», 1965, т. 39, № 10, с. 2486—2490.
86. *Мицюк Б. М.* Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев, «Наукова думка», 1974, с. 85.
87. *Мозебах Р.* Гидротермальная растворимость кварца с точки зрения гетерогенного газового равновесия. — В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., 1960, с. 34—70.
88. *Мокиевский В. А.* К вопросу об искажении облика природных кристаллов. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1953. Сер. 2, ч. 82, вып. 3, с. 173—184.
89. *Мори Г. У., Хессельгессер Дж. М.* Система $H_2O-Na_2O-SiO_2$ при температуре 400°С. — В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М., 1954, с. 7—34.
90. *Москалюк А. А.* Исследование минералообразующих растворов методом водных вытяжек (на примере пегматитов и хрусталеносных кварцевых жил). Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. геол.-минерал. наук. Л., 1970, 26 с.
91. *Набоко С. И.* Вулканические экзгальции и продукты их реакций. — «Тр. Лаб. вулканологии», 1959, № 16, с. 294.
92. *Некоторые особенности изоморфизма германия в кристаллах кварца.* — «Геохимия», 1969, № 4, с. 421—427. Авт.: В. С. Балицкий, М. И. Самойлович, Л. И. Цинобер, Е. И. Зубкова.
93. *Новожилов А. И., Самойлович М. И., Цинобер Л. И.* Короткоживущие парамагнитные центры в кварце с примесью германия. — «Журнал структурной химии», 1964, т. 5, № 4, с. 630—631.
94. *О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия.* — «Минерал. сб. Львов. гос. ун-та», 1966, № 20, вып. 3, с. 430—434. Авт.: В. С. Балицкий, М. И. Самойлович, А. И. Новожилов, Г. П. Ступаков.
95. *Овчинников Л. Н., Максенков В. Г., Меттих Л. И.* Экспериментальное изучение роли газов в постмагматическом рудообразовании. — В кн.: Магматизм, метаморфизм, металлогения Урала. Т. 3. Свердловск, 1963, т. 3, с. 381—384.
96. *Овчинников Л. Н., Масалович А. М.* Взаимодействие воды с калиевым полевым шпатом и биотитом в критической области. — В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М., 1966, с. 200—205.
97. *Овчинников Л. Н., Масалович А. М.* Оценка активности водородных ионов в постмагматических растворах. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 178, № 1, с. 198—200.
98. *Окамото Г., Окура Т., Гото К.* Свойства кремнезема в воде. — В кн.: Геохимия литогенеза. М., 1963, с. 196—209.
99. *Орвилл П. М.* Полевые шпаты. — В кн.: Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М., 1963, с. 493—498.
100. *Остапенко Г. Т., Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С.* Гидролиз водных растворов сульфида натрия и растворимость в этих растворах кварца. — «Геохимия», 1969, № 1, с. 50—56.
101. *Петров В. П.* Теория генезиса пегматитовых жил в свете данных Д. Кеннеди в системе кремнекислота—вода. — В кн.: Условия образования пьезооптических минералов в пегматитах. М., 1969, с. 23—27.
102. *Пиротко М. М.* О растворимости кремниевой кислоты в растворах солей. — «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», 1959, № 3, с. 379—384.
103. *Плескова М. А., Балицкий В. С.* Типоморфные особенности и условия образования флюорита в пегматитах Центрального Казахстана. — «Минерал. сб. Львов. гос. ун-та», 1966, № 20, вып. 4, с. 519—523.
104. *Попов А. А.* К характеристике процесса взаимодействия полевых шпатов с водой в динамических условиях. — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., 1962, с. 140—144.
105. *Попов А. А.* О кислотности—щелочности гидротермальных растворов. Химия земной коры. — «Тр. геохим. конфер., посвящен. 100-летию со дня рождения В. М. Вернадского», 1963, т. 1, с. 195.
106. *Приказчиков Л. А.* О химизме кварцобразующих растворов в пегматитах Волины. — «Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та синтеза минер. сырья», 1966, т. 9, с. 101—111.
107. *Применение рентгеновского метода для исследования молекулярной структуры гидрогелей кремневой кислоты.* — «Журнал структурной химии», 1966, т. 7, № 2, с. 230—234. Авт.: Б. М. Мицюк, А. К. Дорош, А. Ф. Скришевский, З. В. Высоцкий.
108. *Природа дефектов в синтетическом α -кварце.* — В кн.: Рост кристаллов. Т. 6. М., 1965, с. 22—36. Авт.: Л. И. Цинобер, В. Е. Хаджи, Л. А. Гордиенко, М. И. Самойлович.
109. *Равич М. И., Валяшко В. М.* Растворимость фторида натрия при повышенных температурах. — «Журнал неорганической химии», 1965, т. 10, вып. 1, с. 204—208.
110. *Растворимость кварца в гидротермальных растворах сернистого натрия и фторидов калия, натрия и аммония.* — «Тр. VIII совещ. по эксперим. и технич. минерал. и петрогр.», 1971, с. 220—224. Авт.: В. С. Балицкий, В. П. Орлова, Г. Т. Остапенко, Л. Н. Хетчиков.
111. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М., Изд-во иностр. лит., 1963, 646 с.
112. *Рыженко Б. Н.* Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза CO_3^{2-} и HCO_3^- ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах. — «Геохимия», 1963, № 2, с. 137—148.
113. *Рыженко Б. Н.* Физико-химические данные по системе $Me_2CO_3-MeHCO_3-CO_2-H_2O$ и некоторые приложения к гидротермальному процессу. — «Геохимия», 1963, № 5, с. 443—459.
114. *Рыженко Б. Н.* Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса. — В кн.: Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений. М., 1965, с. 96—120.
115. *Рыженко Б. Н., Хитаров Н. И.* К вопросу о форме кремнезема в водных растворах. — «Геохимия», 1968, № 8, с. 957—961.
116. *Рысс И. Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956, 718 с.
117. *Самойлович Л. А.* Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов (справочное пособие). М., 1969, 48 с.
118. *Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Крейскоп В. Н.* О природе радиационной центриновой окраски кварца. — «Кристаллография», 1968, т. 13, № 4, с. 727—730.
119. *Самойлович М. И., Цинобер Л. И.* Центры окраски в кварце. — В кн.: Геохимия, минералогия, петрография. М., 1969, с. 118—138.
120. *Свешникова В. Н., Данилова Е. П.* О взаимодействии кремнезема с фосфорной кислотой. — «Журнал неорганической химии», 1957, т. 2, вып. 4, с. 84—86.
121. *Сретенская Н. Г.* О состоянии кремния в водных растворах. — В кн.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М., 1970, с. 31—40.
122. *Старикович М. А., Хайбуллин И. Х.* Диаграмма фазового равновесия системы $NaCl-H_2O, Na_2SO_4-H_2O$ и SiO_2 (кварц) — H_2O . — «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», 1956, т. 106, с. 507—510.
123. *Стрелко В. В.* Механизм полимеризации кремневой кислоты. — «Колондский журнал», 1970, № 32, с. 430—436.
124. *Сыромятников Ф. В.* К вопросу о газовом переносе кремнекислоты. — «Тр. Геол. ассоц. АН СССР», 1935, вып. 3, с. 79—84.

125. Сыромлятников Ф. В. К вопросу об определении растворимости кремнезема в воде при высоких температурах и высоком давлении. — «Советская геология», 1944, № 3, с. 75—79.

126. Тутіл О. Ф., Фридман И. И. Несмешимость жидкостей в системе $H_2O-SiO_2-Na_2O$. — В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М., 1950, с. 9—22.

127. Уайт Д. Термальные источники и эпitherмальные рудные месторождения. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., 1958, с. 94—149.

128. Ушаковский В. Т. Некоторые вопросы роста кристаллов кварца. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1968, Сер. 2, ч. 97, вып. 5, с. 571—581.

129. Феодотьев К. М. Экспериментальное изучение процессов, происходящих в полевых шпатах при действии на них гидротерм. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1968, № 8, с. 121—124.

130. Франк-Каменецкий В. А., Каменцев И. Е. Микронизоморфизм и условия образования кварца. — В кн.: Пробл. кристаллохимии минералов и эндоген. минералообразов. Л., «Наука», 1967, с. 68—76.

131. Хаджи В. Е., Лелекова М. А. Влияние температуры и пересыщения на входжение примеси алюминия в синтетический кварц. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 8, ч. 2. М., 1968, с. 51—56.

132. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Гаспарянец 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, с. 1179—1181.

133. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Дернов-Пегарев В. Ф. О перекристаллизации кварца в гидротермальных растворах сульфидов и фторидов некоторых щелочных металлов. — В кн.: Минералогия, термометрия и барометрия. Т. 1. М., 1968, с. 91—95.

134. 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, № 3, с. 87—97.

135. Хитаров Н. И., Иванов Л. А. Исследования в области критических температур водных растворов. — «Тр. II совещ. по эксперим. минералогии и петрографии», 1937, с. 167—176.

136. Хитаров Н. И. Экспериментальная характеристика устойчивости кварца и миграция кремнезема в гидротермальных условиях. — «Тр. IV совещ. по эксперим. петрографии и минералогии», 1953, вып. 2, с. 180—186.

137. Хитаров Н. И. Четырехсотградусная изотерма в системе H_2O-SiO_2 в пределах давления до 4000 кг/см². — «Геохимия», 1956, № 1, с. 62—66.

138. Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. — «Геохимия», 1957, № 6, с. 481—492.

139. Хитаров Н. И. О взаимодействии олигоклаза с водой в условиях повышенных температур и давлений. — «Тр. V совещ. по эксперим. и технической минералогии», 1958, с. 208—213.

140. Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б. Установка для исследования геохимических процессов, протекающих при повышенных температурах и давлениях в динамических условиях. — В кн.: Экспериментальные исследования глубинных процессов. М., 1962, с. 163—167.

141. Ходаков Г. Г., Плущис Е. Р. Растворимость кварца тонкого помола в H_2O . — «Докл. АН СССР», 1958, т. 123, № 4, с. 725—728.

142. Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газово-жидких включений в минералах. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., 1965, с. 174—202.

143. Ходаковский И. Л., Жогина В. В., Рыженко Б. Н. Расчет коэффициентов активности растворенного вещества из данных по давлению насыщенного пара растворов электролитов при высоких температурах. — «Геохимия», 1965, № 7, с. 827—833.

144. Цинобер Л. И. Распределение дымчатой окраски в рентгенизированных кристаллах синтетического кварца. — «Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та пьезооптик. сырья», 1960, т. 3, вып. 2, с. 95—103.

145. Цинобер Л. И., Каменцев И. К. Влияние скорости роста на концентрацию центров дымчатой окраски и параметры элементарной ячейки кристаллов синтетического кварца. — «Кристаллография», 1964, т. 9, № 3, с. 448—450.

146. Цинобер Л. И., Самойлович М. И., Гордиенко Л. А. Некоторые особенности дымчатой окраски кварца с примесью германия и алюминия. — «Кристаллография», 1965, т. 10, № 6, с. 879—883.

147. Цинобер Л. И., Ченцова Л. Г. Синтетический кварц с аметистовой окраской. — «Кристаллография», 1959, т. 4, № 4, с. 633—635.

148. Ченцова Л. Г., Цинобер Л. И., Самойлович М. И. Исследование кварца с аметистовой окраской. — «Кристаллография», 1966, т. 2, № 2, с. 236—244.

149. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 671.

150. Шафрановский И. И. К вопросу о растворении и регенерации кристаллов алмаза и кварца. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1943, сер. 2, ч. 72, вып. 1, с. 3—6.

151. Шафрановский И. И. Формы природного растворения кварца. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1949, № 3, с. 53—61.

152. Шафрановский И. И. Конусовидные поверхности на кристаллах минералов. — «Минерал. сб. Львов. геол. о-ва», 1951, № 5, с. 51—64.

153. Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. М., Госгеолтехиздат, 1961. 322 с.

154. Шефталъ Н. Н. Первые советские опыты по выращиванию кварца. М., Изд-во АН СССР, 1955. 86 с.

155. Шефталъ Н. Н. Генезис пьезокварцевых месторождений в связи с данными искусственного выращивания кварца. — В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 142—157.

156. Штернберг А. А. Влияние неоднородностей кристалла на скорость нарастания граней. — «Учен. зап. Ленингр. гос. ун-та. Сер. геол.-почв. наук», 1945, вып. 13, № 65, с. 60—67.

157. Штернберг А. А. Кристаллы в природе и технике. М., Учпедгиз, 1961, с. 90.

158. Штернберг А. А. О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с примесями. — «Кристаллография», 1962, т. 7, № 1, с. 114—120.

159. Alexander G. B., Heston W. M., Oler H. K. The solubility of amorphous silica in water. — «J. Phys. Chem.», 1954, v. 58, N 6, p. 453—455.

160. Alexander G. B. The effect of particle size on the solubility of amorphous silica in water. — «J. Phys. Chem.», 1957, v. 61, N 11, p. 1563—1564.

161. Anderson G. M., Burnham C. W. The solubility of quartz in supercritical water. — «Amer. J. Sci.», 1965, v. 263, N 6, p. 494—511.

162. Anderson G. M., Burnham C. W. Solubilities of quartz, corundum, and gold in aqueous chloride and hydroxide solutions. — «Geol. Soc. Amer. Spec. Paper», 1965, v. 82, N 4, p. 231—246.

163. Anderson G. M., Burnham C. W. Reactions of quartz and corundum with aqueous chloride and hydroxide solutions at high temperatures and pressures. — «Amer. J. Sci.», 1967, v. 265, p. 12—27.

164. Anderson J. H., Well J. A. Paramagnetic resonance color centres in quartz. — «J. Chem. Phys.», 1959, v. 31, N 12, p. 427—431.

165. Brady E. L. Chemical nature of silica carried by steam. — «J. Phys. Chem.», 1953, v. 57, N 7, p. 706.

166. Correns K. W. Über die Löslichkeit von Rieselsäure in schwach sauren alkalischen Lösungen. — «Chem. Erde», 1940, v. 13, N 1, s. 92—96.

167. Coto K. Estimation of specific surface area of particulates and colloidal silica from the rate dissolution. — «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1958, v. 31, N 2, p. 351—355.

168. *Ellis A. T.* The effect of temperature on the ionization of hydrofluoric acid. — „J. Chem. Soc.“, 1963, N 9, p. 211—215.
169. *Ellis A. J.* and *Mahon W. A.* Natural hydrothermal systems and experimental hot-water interactions. — „Geoch. et Cosmoch. Acta“, 1964, v. 28, N 8, p. 1323—1357.
170. *Elmer T. H.*, *Nordberg M. E.* Solubility of silica in nittie acid solutions. — „J. Amer. Ceram. Soc.“, 1958, v. 41, N 12, p. 517—520.
171. *Feth J. H.*, *Rogers S. M.*, *Roberson C. E.* Aqua de New, California, a spring of unique chemical character. — „Geochim. et cosmochim. Acta“, 1962, v. 22, N 2—4, p. 75—86.
172. *Frederickson A. F.*, *Cox J. E.* Mechanism of „solution“ of quartz in pure water at elevated temperatures and pressures. — „Amer. Miner.“, 1954, v. 39, p. 886—900.
173. *Friedman J. J.* The solubility of quartz in sodium carbonate solution at high temperature. — „J. Amer. Chem. Soc.“, 1948, v. 70, N 8, p. 374—380
174. *Gellingham Th. E.* Solubility and transphcer of silica in steam. — „Econ. Geol.“, 1948, v. 43, N 4, p. 241—272.
175. *Goranson R.* The solubility of water in granite magmas. — „Am. J. Sci.“, 1931, 22, pp. 481—502.
176. *Greenberg S. A.*, *Price E. W.* The solubility of silica in solution of electrolites. — „J. Phys. Chem.“, 1957, v. 61, N 11, p. 1539—1541.
177. *Halperin A.*, *Ralph J. E.* Optical studies of anisotropic color centers in germanium—doped quartz. — „J. Chem. Phys.“, 1963, v. 39, N 1, p. 63.
178. *Hitchen C. S.* The „Solubility“ of silica. — „Econ. Geol.“, 1945, v. 40, N 5, p. 361—365.
179. *Ichikazu H.* Gamma Irradiation effect on quartz. „Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.“, 1961, v. 39, N 2, p. 93—97.
180. *Kalb G.* Beiträge zur Kristallmorphologie des Quarzes. Zur Kristallmorphologie des α -quartz (Hochquartz). — „Z. Kristallogr., Mineral. und Petrogr.“, 1933, Abt. B, 86, N 5—6, S. 453—458.
181. *Kats A.* Hydrogen in α -quartz. „Philips. Res. Repts.“, 1962, v. 17, N 1—2, p. 133—168.
182. *Kohn H. W.*, *Benjamin B. M.* Radiation coloration of silica minerals. — „Amer. Miner.“, 1961, v. 46, N 1—2, p. 218—225.
183. *Kennedy G. C.* Hydrothermal solubility of silica. — Econ. Geol., 1944, v. 39, N 1, p. 25—31.
184. *Kennedy G. C.* A portion of the system silica—water. — „Econ. Geol.“, 1950, v. 45, N 7, p. 629—653.
185. *Kitachara S.* The solubility of quartz in water at high temperatures and high pressures. — „Rev. Phys. Chem. Japan“, 1960, v. 30, N 2, p. 109—114.
186. *Krauskoph K. B.* Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. — „Geochim. et Cosmochim Acta“, 1956, v. 10, N 1—2, p. 1—26.
187. *Learned R. L.*, *Dickson F. W.*, *Turnell G.* The solubility of quartz in Na_2S and NaOH solutions of elevated temperatures and 100 bars (Abstract). — „Trans. Amer. Cleophys. Union.“, 1967, v. 48, N 1, p. 249.
188. *Lenher V.*, *Merril H. B.* The solubility of silica. — „J. Amer. Chem. Soc.“, 1917, v. 39, p. 2630—2638.
189. *Laudise R. A.* The Growth of single crystals. Prentice-hall, Inc. New Gerscy, 1970, p. 212.
190. *Laudise R. A.* and *Ballman A. A.* The solubility of quartz under hydrothermal conditions. „J. Phys. Chem.“, 1961, v. 65, N 8, p. 1396—1400.
191. *Mackey J. H. E.* S. R. study of anisotropic color centers in germanium—doped quartz. — „J. Chem. Phys.“, 1963, v. 33, N 1, p. 74—81.
192. *Morey G. W.*, *Hesselgesser J. M.* Solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. — „Econ. Geol.“, 1961, v. 46, N 8, p. 821—835.
193. *Morey G. W.*, *Fournier R. O.* The decomposition of albite, microcline and nepheline in hot water. — „Amer. Miner.“, 1961, v. 46, p. 688—699.

194. *Morey G. W.*, *Fournier R. O.* and *Rowe J. J.* The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25° C to 300° C. — „Geochim. et Cosmochim. Acta“, 1962, v. 26, p. 1029—1043.

195. *Morey G. W.*, *Chen W. T.* The action of hot water on some feldspars. — „Amer. Miner.“, 1955, v. 40, N 11—12, p. 996—1000.

196. *Mosebach R.* Thermodynamic behavior of quartz and other forms of silica in pure water at elevated temperatures and pressures with conclusions on their mechanism of solution. — „J. Geol.“, 1957, v. 65, N 4, p. 347—363.

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

198. *Okamoto G.*, *Okura T.*, *Coto K.* Properties of silica in water. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1957, v. 12, N 1—2, p. 123—132.

199. *Pistulka G.* Über die Einwirkung von Gammastrahlen auf Mineralien. — „Ans. Osterr. Acad. Wiss. Math.—naturwiss. kl.“, 1964, 101, S. 1—15.

200. *Ritter C. L.*, *Dennen W. H.* Blackening of natural quartz by γ -irradiation. — „Amer. Miner.“, 1966, v. 51, N 1—2, p. 220—228.

201. *Rowe J. J.*, *Morey G. M.*, *Fournier R. O.* System H_2O — Na_2O — SiO_2 at 200°, 250° and 300° C. — „Geol. Soc. Amer. Spec. Paper“, 1965, 82, p. 169—170.

202. The upper three-phase region in the system SiO_2 — H_2O . — „Amer. J. Sci.“, 1962, v. 260, p. 501—521. Auth.: G. C. Kennedy, C. J. Wasserberg, H. C. Heard and R. C. Newton.

203. *Van Lier J. A. de Bruyn P. L.* and *Dverbeek J. Th.*, *Overbeek G.* The solubility of quartz. — „J. Phys. Chem.“, 1960, v. 64, N 11, p. 1675—1682.

204. *Van Nieuwenburg C. J.*, *Van Zon P. M.* Hemiquantitative measurements of the solubility of quartz in supercritical stem. — „Res. Trav. chim.“, 1935, v. 54, p. 129—132.

205. *Walenczak Z.* Geochemia pierwiastkow rozproszonych w kwarcach (Ge, Al, Ga, T, Fe, Li, Be). — „Arch. miner.“, 1969, 28, N 2, S. 189—335.

206. *Walker A. C.* Hydrothermal growth of quartz crystals as related to phase considerations. — „Ind. Chem.“, 1954, v. 46, N 8, p. 1670—1676.

207. *Wardani S. A.* On the geochemistry of germanium. — „Geochim. et Cosmochim. Acta“, 1957, 13, N 1, p. 5—19.

208. *Weil J. A.*, *Okada M.* and *Wright P. M.* Germanium-hydrogen centers in X-irradiated α -quartz. — „Bull. Amer. Phys. Soc.“, 1964, v. 9, N 7, p. 654—656.

209. *Weil J. A.*, *Morres A. N.*, *Anderson J. H.* Paramagnetic resonance color centres in quartz. — „Bull. Amer. Phys. Soc.“, 1959, v. 4, N 3, p. 417.

210. *Weill D. F.*, *Fyfe W. S.* The solubility of quartz in H_2O in the range 1000—4000 bara and 400—500° C. — „Geochim. et Cosmoch. Acta“, 1964, v. 28, N 8, p. 1234—1255.

211. *White D. E.* Thermal waters of volcanic origion. — „Bull. Geol. Soc. Amer.“, 1957, v. 68, N 12, p. 1637—1656.

212. *White D. E.*, *Waring G. A.* Volcanic Emanations. U. S., Geol., Surv. profes., 1963, p. 290.

213. *Wyart J.*, *Sabatier G.* Nouvelles mesures de la solubility du quartz de la tridymite et de la cristobalite dans lean sous pression du-dessus de la temperature critiqsc. — „Acad Sci. (Paric), Comptes rendus“, 1955, v. 240, p. 1905—1907.

214. *Wyart J.*, *Sabatier G.* Solubility de quartz dans des solutions de sels alcalins sous pression audeessus de la temperature critique. — „Comptes Rendus de l'Academie des Sciences“. 1955, v. 240, N 22, p. 2157—2159.

Содержание

Введение	3
Кремнезем в гидротермальных растворах	7
Общие представления о содержаниях, состоянии и механизме растворения кремнезема в гидротермальных растворах	7
Кремнезем в вулканических эксгаляциях и глубинных термальных и минерализованных водах	7
Содержание кремнезема в растворах газовой-жидких включений в кристаллах кварца	10
Растворимость кремнезема в воде и водных растворах щелочей кислот и солей	15
Состояние и механизм растворения кремнезема в воде и гидротермальных растворах	28
Экспериментальное изучение растворимости кварца в гидротермальных хлоридных, сульфидно-натриевых и фторидных растворах	33
Методика проведения опытов, оборудование и аппаратура	34
Растворимость кварца в растворах, отвечающих составу газовой-жидких включений в кристаллах кварца и в природных минерализованных водах	38
Растворимость кварца в водных растворах сульфида натрия и фторидов калия, натрия и фтористого аммония	46
Аккумуляция кремнезема в гидротермальных растворах	59
Общие сведения и методика работ	59
Результаты и обсуждение опытов	62
Рост кристаллов кварца и взаимодействие кремнийсодержащих гидротермальных растворов с различными породами и минералами	70
Экспериментальное воссоздание процессов кристаллизации кварца и сопутствующих изменений горных пород и минералов	71
Влияние физико-химических факторов на интенсивность и скорость альбитизации микроклина	79
Кристаллы кварца как индикаторы условий минералообразования	87
Отражение условий кристаллизации во внешней морфологии и внутреннем строении кристаллов кварца	88
Влияние изменения соотношения скоростей роста основных граней на внешний облик кристаллов кварца	88
Зависимость морфологии вициналей граней основных ромбоэдров кристаллов кварца от условий их роста	96
Зональность и следы растворения в кристаллах кварца как результат изменения кислотности — щелочности минералообразующих растворов	104
Генетическое значение некоторых элементов-примесей в кристаллах кварца	110
Изоморфное вхождение в кристаллы кварца германия	111
Особенности распределения в кристаллах кварца структурной примеси галлия	116
О структурной примеси вольфрама в кристаллах кварца	119
Заключение	121
Список литературы	134