

- копия: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1975. 29 с.
18. *Böggild O.B.* The mineralogy of Greenland. — *Miner. Greenlandika*, 1953, vol. 149, N 3, p. 450.
19. *Felsche J.* The crystal chemistry of rare-earth silicates. — *Struct. and Bond.*, 1973, vol. 13, p. 200.
20. *Hidden W.E., Hillebrand W.F.* Description of rowlandite. — *Amer. J. Sci.*, 1893, vol. 46, p. 78—86.
21. *Morosewicz J.* Über Beckelith, ein Cero-Lanthano-Dydim-Silicat von Calcium. — *Tschermaks miner. und petrogr. Mitt.*, 1905, Bd. 24, S. 26—35.
22. *Omori K., Hasegawa S.* Yttrialite and abukumalite from Jisaka village, Fukushima Prefecture. — *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. 3*, 1953, vol. 4, N 3, p. 86—94.

УДК 550.89:549.5:543

В.В. КОМОВА, Е.И. ЗУБКОВА, Г.Л. АХМЕТОВА, В.Г. БАЛАКИРЕВ

МИНЕРАЛОГО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ВОЗМОЖНОСТИ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ КРЕМНЕЙ РЯДА РАЙОНОВ СССР

Скрытокристаллические разновидности минералов кремнезема — кремни, агаты, халцедоны и др. — благодаря высокой твердости, хорошей полируемости и красоте рисунка широко используются в ювелирном и камнерезном деле. Особенно повысился интерес к ним в последние годы, что привело к увеличению их добычи. Наряду с кондиционным сырьем встречаются значительные количества некондиционного материала блеклых тонов и со слабо проявленным рисунком. Это снижает художественно-декоративные качества сырья, а иногда вообще исключает возможность использования его для изготовления ювелирно-подделочных изделий. Окраска и контрастность рисунка указанных разновидностей скрытокристаллического кремнезема может быть изменена или усилена путем химической и физической обработки исходных образцов, что может существенно повысить эффективность геологоразведочных работ.

В данной работе речь пойдет только о кремнях. Для исследований были выбраны разнообразные кремни из Дмитровского (Подмосковье) и Онежского (Архангельская обл.) месторождений, а также из карьера Брыковы горы (Владимирская обл.). Ниже приводятся макро- и микроскопические характеристики отобранных образцов, результаты их рентгенографического, термографического и электронно-микроскопического исследований, а также обсуждается влияние минералогических, текстурно-структурных и других факторов на возможности повышения художественно-декоративных качеств кремней при их термохимической обработке.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ТЕКСТУРА И СТРУКТУРА КРЕМНЕЙ

Дмитровские кремни. По составу и текстурно-структурным особенностям среди Дмитровских кремней выделяются 3 группы: халцедоновые кремни; карбонатно-халцедоновые кремни, частично природноокрашенные; карбонатные породы с различной степенью окремнения.

К I группе — халцедоновым кремням — относят кремни светло-серого цвета, обычно полосчатые, с отчетливо слоистой текстурой, обусловленной чередованием белых, серых и серовато-белых полос. Излом плотный, гладкий. Под микроскопом они весьма однородны и представлены равномерно-зернистой халцедоновой массой с вкраплением одиночных сферолитов или их скоплений (без видимой закономерности); в ряде прослоек наблюдаются мелкие пустотки, заполненные зернистым кварцем. Как правило, кристаллики кварца оторочены каемкой лучистого халцедона, образуя коллоидную структуру (рис. 1). Обычно число кварцевых зерен увеличивается в центральной части желваков. Слои отличаются друг от друга по величине зерен: отмечается чередование тонко- и микрозернистого халцедона (рис. 2). Показатели преломления халцедона, определенные иммерсионным методом, следующие: $n_g = 1,539$; $n_p = 1,533$. Прослойки серого и рыжеватого цвета пропитаны пелитоморфным карбонатом и гидроокислами железа. Количество карбонатного материала от периферии к центру уменьшается. Карбонат (1—2%) представлен кальцитом.

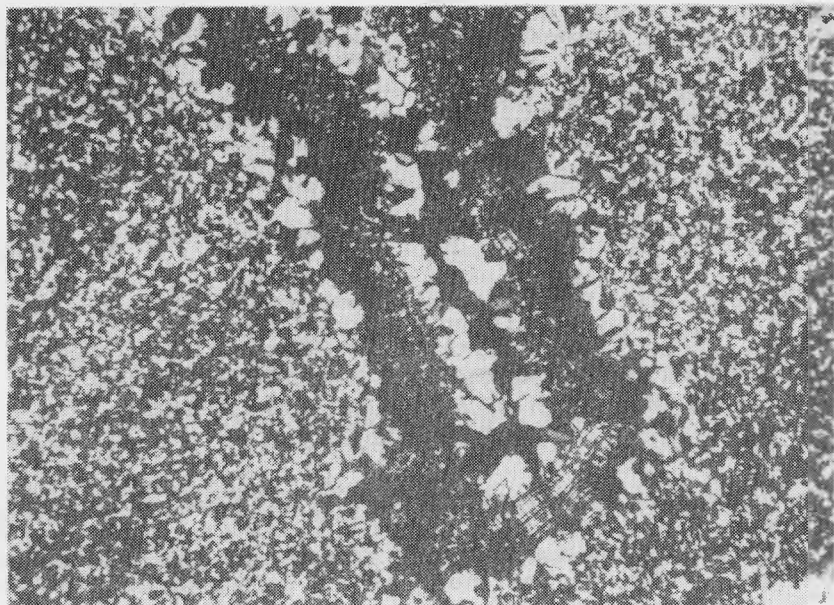


Рис. 1. Коллоидная структура халцедона в поровом участке кремня (I группа, Дмитровское месторождение). С анализатором. Увел. 20

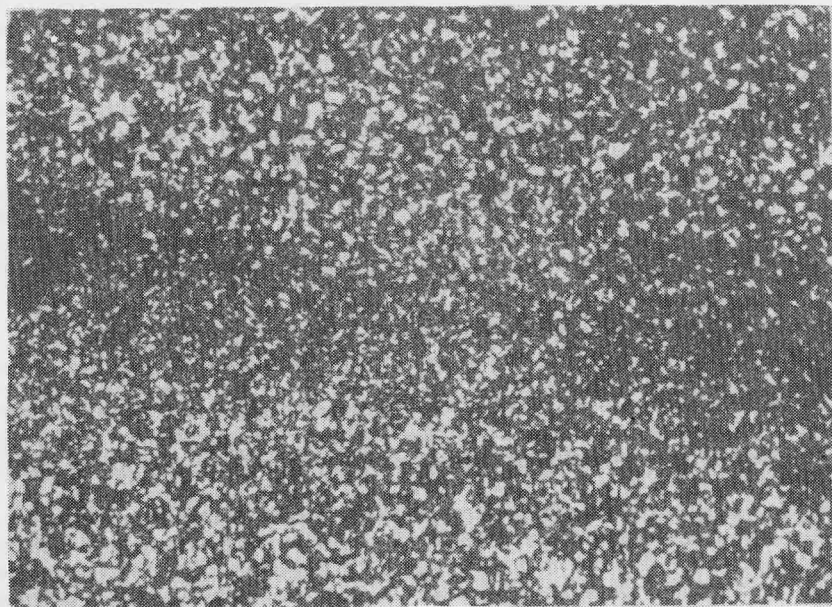


Рис. 2. Тонко- и микрозернистая халцедоновая основная масса (I группа, Дмитровское месторождение). С анализатором. Увел. 10

Среди карбонатно-халцедоновых, частично природноокрашенных кремней II группы можно выделить две разновидности:

а) кремни с массивно-слоистой текстурой, природноокрашенные (чаще в центральной части) в медово-бурый цвет; краевые их зоны, как правило, представлены тонкополосчатым кремнем беловато-кремового цвета;

б) кремни с брекчиевидной текстурой; окраска их пятнистая — от темно-серых, серых, беловато-серых тонов до медово-бурых.

Таблица 1

Результаты спектрального анализа кремней (в %)

Группа	Номер образца	Mn	Mg	Fe	Al	Ca	Cu	Ti	Co	Cr	Va	Bi
Кремни Дмитровского месторождения												
I	6	0,003	0,5	0,08	0,5	0,06	0,005	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	—
	8	0,001	0,5	0,006	0,5	1	0,0005	"	"	"	"	—
	17/2	0,001	0,1	0,01	0,007	0,01	0,0003	"	"	"	"	—
	18	0,007	0,08	0,7	0,1	0,005	0,003	0,003	"	"	—	—
II	3	0,01	0,1	0,5	1	5	0,005	0,003	Н.о.	0,5	—	—
	14	0,008	0,05	1	0,1	0,001	0,005	0,003	"	0,003	—	—
	21	0,01	0,1	1	1	6	0,003	0,003	"	0,005	—	—
	30	0,02	0,2	1	1	5	0,004	0,003	"	0,008	—	—
	31	0,008	0,05	1	2	8	0,003	0,01	"	0,007	—	—
35а	0,01	0,3	10	0,5	5	0,0003	Н.о.	0,001	0,01	Н.о.	—	
III	15	0,003	6	0,1	1	4	0,0003	"	Н.о.	Н.о.	0,008	—
	23	0,02	10	0,005	0,03	10	0,0003	"	0,001	"	Н.о.	—
	25	0,006	0,5	0,007	0,1	10	0,008	"	Н.о.	0,001	"	—
	27	0,005	1	0,08	0,8	0,7	0,0007	"	"	0,001	"	—
	34	0,005	0,5	0,08	0,5	4	0,0005	"	"	0,04	0,01	—
Кремни Онежского месторождения												
I	501	0,007	0,08	1	0,6	0,5	0,003	0,01	Н.о.	0,01	—	—
	531	0,01	0,2	2	0,5	0,07	0,003	0,01	"	0,008	—	—
	740	0,01	0,05	2	0,1	0,005	0,005	0,01	"	0,007	—	—
II	600	0,02	0,1	2	0,6	0,3	0,005	0,05	Н.о.	0,005	—	—
	533	0,01	0,1	1	1	5	0,003	0,01	"	0,002	—	—
III	511	0,01	0,03	0,1	0,1	0,5	0,003	0,003	—	—	0,001	0,01
	A	0,006	1	100	0,5	0,7	0,003	Н.о.	Н.о.	0,001	Н.о.	—
Кремни карьера Брыковы горы												
	Б	0,005	0,05	0,02	0,05	0,03	0,001	—	—	—	—	0,2

Примечание. V и Ni при определении не обнаружены. Н.о. — не обнаружено.

Кремни II группы отличаются от кремней I группы интенсивной карбонатизацией (карбонатного материала от 5 до 25% и более) и ожелезнением (особенно в центральной части образцов).

Карбонатные породы с различной степенью окремнения (III группа) по своему минералогическому составу резко отличаются от кремней I и II групп. Внешне они напоминают кремни, однако по составу это типичные известняки и доломиты — светлые, довольно крепкие и однородные породы с массивной текстурой. На 98% они сложены пелитоморфным до микрозернистым карбонатом с частичной раскристаллизацией кремнезема. Окремнение представлено редкими мелкими зернами халцедона. Иногда оно развито в значительной степени и наблюдается в виде отдельных зон. Под микроскопом видно, что такие кремни состоят из микрозернистой халцедоновой массы (до 60%) и карбоната.

По данным спектрального анализа¹ (табл. 1), кремни I группы содержат примесь Mg, Ca, Al (десятичные доли процента), а также Mn, Fe, Cu (0,00n—0,000n%). Кремни II группы обогащены Ca (5—8%), Fe (1—10% и более) и Al (1—2%), содержат также Mn, Cu, Ti, Ca, Cr (0,0n—0,00n%). Для пород III группы характерно повышенное содержание Mg и Ca (4—10% и более). В качестве элементов-примесей присутствуют Mn, Fe, Al, Cu, Cr (0,0n—0,000n%). В породах всех трех групп не обнаружены V, Ni, Co, Ba, Bi, в I группе — Cr.

Онежские кремни. По минералогическому и химическому составу среди них также выделяются 3 группы: халцедоновые, карбонатно-халцедоновые и кварц-халцедоновые, сильно карбонатизированные и ожелезненные.

¹ Спектральный анализ образцов выполнен в химико-спектральной лаборатории ВНИИСИМС.

Халцедоновые кремни I группы представлены полосчатыми, серыми, темно-серыми разновидностями с отчетливо слоистой текстурой. Излом плотный, гладкий. Под микроскопом не замечено признаков карбонатизации и ожелезнения материалов. Слои отличаются по величине зерен: наблюдается четкое чередование микро- и криптозернистых участков.

Карбонатно-халцедоновые кремни II группы характеризуются пятнистой неравномерной окраской темно-серых, серых, бежево-серых тонов. Текстура пятнистая, неоднородная. Излом плотный, гладкий. Характерна карбонатизация основной халцедоновой массы. Количество карбонатного материала может меняться от 5—10 до 40%. Показатели преломления халцедона: $N_g = 1,544$; $N_p = 1,538$.

К III группе отнесены кварцево-халцедоновые, сильно карбонатизированные и ожелезненные кремни, представляющие собой неравномерно окрашенную породу буровато-красного цвета. Неравномерность окраски является их отличительной особенностью. Текстура неоднородная, неяснополосчатая, местами пятнистая. Участками отмечается чередование буровато-красных и красновато-бурых полос. Излом плотный, гладкий. Существенна примесь кварца (до 15%), карбонатного материала (порядка 50%) и гидроокислов железа. В структурном отношении материал также неоднороден, что выражается в неравномерном распределении более крупнозернистых участков среди равнозернистой микрозернистой (участками криптозернистой) основной массы. Основная масса сильно карбонатизирована и ожелезнена, состоит из различно ориентированных зерен халцедона и кварца. Карбонатный материал нередко сохраняется в виде оолитов — реликтов первичной породы, представляющих собой округлые скопления кальцита и форм, напоминающих фауну. Ожелезнение представлено гидроокислами железа и гематитом.

По данным спектрального анализа (см. табл. 1), кремни I группы содержат в виде основных примесных компонентов Fe, Al в количестве $n = 0, n\%$, Mn, Mg, Ca, Cu, Ti, Cr — $0,0n - 0,00n\%$. Для кремней II группы характерен Ca, но содержание его может меняться от десятых долей процента до целых процентов. Кремни III группы обогащены Fe (десятки процентов), Ca и Mg (десятые доли—целые проценты).

Кремни карьера Брыковы горы. Эти кремни относятся к кварц-халцедоновому типу. Текстура их массивная, неоднородная, реже полосчатая. В ряде образцов полосчатость представлена двумя слоями: центральная беловато-серая часть желвака окаймлена узкой полосой рыжеватого цвета. Вообще окраска этих кремней довольно однообразна, однако даже в пределах одного слоя можно видеть некоторую неравномерность в ее интенсивности. Излом плотный, гладкий. В основной массе шлифа кремни представлены криптозернистым халцедоном с включениями более крупных сферолитов халцедона и кристаллов кварца. Содержание кристаллов кварца в среднем 20% и выше. Отмечаются единичные зерна кальцита. Гидроокислы железа присутствуют в виде хлопьевидных скоплений в незначительном количестве.

Выявленные отличия в петрографических характеристиках, минералогическом, химическом составе кремней имеют решающее значение при выборе материала для облагораживания.

ТЕРМО- И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНЕЙ

Выделение описанных типов кремней подтверждается и рентгенографически. Соотношение интенсивностей рефлексов 111 и 102 на рентгенограммах образцов I группы Дмитровского месторождения находится в пределах 0,340—0,400, указывая на примерно равноценную степень упорядоченности халцедонов месторождения (рис. 3), лишь окремнение пелитоморфного кальцита (обр. 17/1) выражено заметно менее упорядоченным образованием ($I_{111}/I_{102} = 0,162$). Кальцит присутствует в тех или иных количествах почти во всех образцах этой группы (3,02; 3,83; 2,83 Å и т. д.). Реже отмечается рефлекс 100 доломита (около 2,90 Å) малой интенсивности.

Однако типично халцедоновая картина характеризует в данном случае лишь преобладающий минерал и не исключает присутствия кварца: соотношения интенсивностей указанных отражений, близкие к максимально возможному для халцедонов, могут дать и смеси со значительным содержанием кварца. Кварцевая составляющая четко проявляется при термографировании образцов эффектом полиморфного перехода (рис. 4).

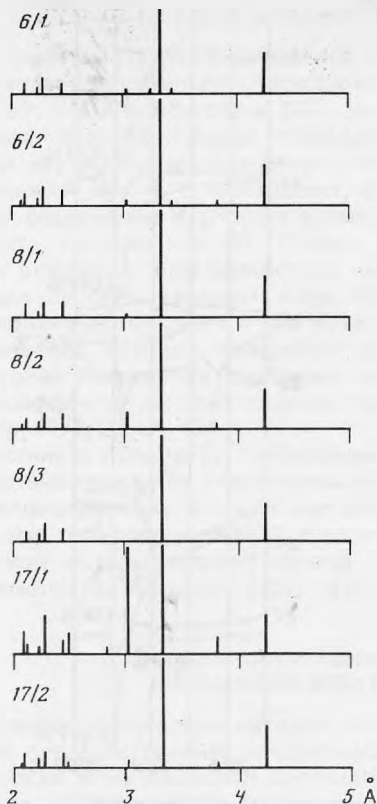


Рис. 3. Рентгенограммы кремней Дмитровского месторождения (I группа)
Слева — номера образцов

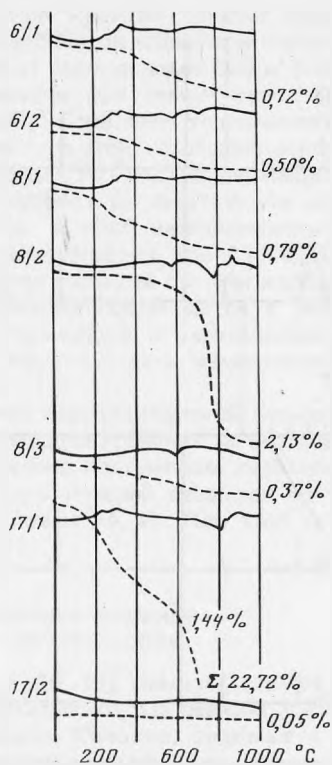


Рис. 4. Термические (сплошные линии) и термовесовые (пунктирные линии) кривые кремней Дмитровского месторождения (I группа)

Периферийные части кремней 6 и 8 кварца не содержат: растянутый, почти неразличимый эндопрогиб термической кривой (6/1, 8/1) следует отнести к халцедону.

Потери веса образцов при нагревании до 1000°C (за вычетом потерь, связанных с разложением карбонатов) не достигают 1%, что характерно для халцедонов достаточно высокой степени упорядоченности. Меньшей упорядоченности окремнения в периферийной зоне обр. 17 отвечает и значительная потеря веса при нагревании, достигающая 1,44% к температуре 600°C . Следует отметить, что термовесовые кривые периферийных зон всех образцов имеют отчетливые ступени, соответствующие температурным интервалам разгерметизации открытых и закрытых пор в халцедонах. Указанная ступенчатость, по-видимому, слегка сглаживается из-за наложения низкотемпературного процесса выгорания органических примесей, сопровождаемого экзотермическими эффектами и дополнительными потерями веса в интервале $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$.

На рентгенограмме обр. 35 из карбонато-халцедоновых кремней Дмитровского месторождения (II группа) наиболее интенсивны отражения 100 кальцита и 101 халцедона (соотношение $I_{111}/I_{102} = 0,240$). Соединения железа, значительное содержание которых установлено микроскопическим исследованием и спектральным анализом, по-видимому, рентгеноаморфны (рис. 5). Термограмма содержит слабые эффекты выгорания органической примеси и интенсивные эффекты декарбонизации кальцита с наложением экзопика, отвечающего взаимодействию окиси кальция с халцедоном и, возможно, гематитом (рис. 6).

Окремненные карбонатные породы (III группа, Дмитровское месторождение) рентгенографически и термографически напоминают халцедоны, содержащие значи-

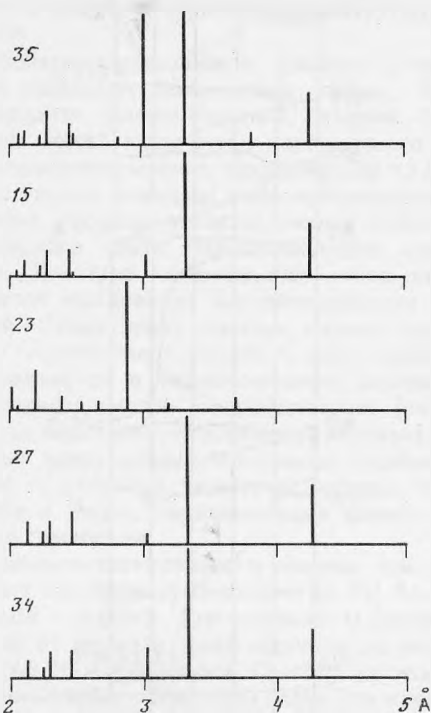


Рис. 5. Рентгенограммы кварцев Дмитровского месторождения (II и III группы)
Слева — номера образцов

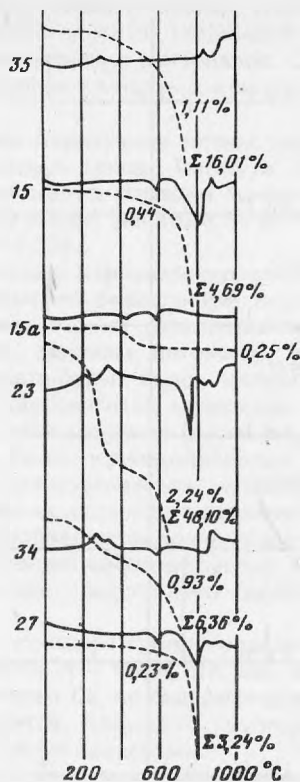


Рис. 6. Термические (сплошные линии) и термовесовые кривые (пунктирные линии) кварцев Дмитровского месторождения (II и III группы)

тельные количества карбонатов (см. рис. 3—6). Обр. 23 из этой группы представлен органогенным доломитом и характеризуется максимальной интенсивностью соответствующих экзотермических (выгорание органики) и эндотермических (собственно доломитовых) эффектов. Единственная линия малой интенсивности на рентгенограмме (3,19 Å), не относящаяся к доломиту, может принадлежать гётиту (110). Кремне в данном случае не проявилось рентгенографически, так как, по-видимому, представлено аморфным кремнеземом. Экзотермический эффект при 950—960°С, сопутствующий образованию силиката или феррита кальция и происходящий одновременно со второй стадией разложения доломита, свидетельствует о присутствии заметных количеств кремнезема или гётита.

Несколько особняком среди кварцев Дмитровского месторождения оказывается обр. 27, который следовало бы отнести к кварц-халцедоновому карбонатизированному типу: соотношение интенсивностей рефлексов 111 и 102 на дифрактограмме (0,538) и четкий эффект инверсии на термограмме отвечают кварцу, а интенсивность эффекта декарбонизации, величина ступени на термовесовой кривой, наличие заметного отражения 3,02 Å указывают на содержание в образце до 5% кальцита (см. рис. 5, 6).

Кремни этого типа выделены среди образцов Онежского месторождения (обр. А). В обр. Б кварц-халцедонового типа из карьера Брыковы горы преобладает кварц.

ОСОБЕННОСТИ ДИАГНОСТИКИ КАРБОНАТОВ В КРЕМНЯХ

По результатам термографического исследования кремней следует сделать некоторые выводы относительно диагностики в них карбонатов кальция и магния. Известно [1, 6, 9], что в присутствии SiO_2 независимо от соотношения CaO и SiO_2 в пробе в результате экзотермической твердофазной реакции при температурах $800\text{--}900^\circ\text{C}$ образуется двухкальциевый силикат $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Сравнение термических кривых, приведенных на рис. 4, 6, показывает, что температура этой экзотермической реакции зависит от содержания карбоната в смеси. В образцах А/1 и 27, содержащих не более 5% кальцита, реакция при 900°C едва заметна, эффект растянут, почти неразличим. Наиболее отчетливо взаимодействие проявляется в карбонатизированных пробах, содержащих 25–30% кальцита (обр. 8/2, 15), хотя эффект при $880\text{--}890^\circ\text{C}$ может быть несколько асимметричен и сглажен. При более высокой степени карбонатизации экзотермическая реакция появления новообразования совмещается с эндотермической реакцией разложения карбоната, что может приводить к уменьшению интенсивности эндозффекта, дополнительным перегибам кривой и даже изменению знака эффекта (обр. 17/1, 23, 34, 35).

Присутствие в продуктах прокаливания кремней гидравлически активного $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ подтверждается их гидратацией при последующем хранении на воздухе. Повторное термографирование через 14 сут обр. 15 отмечено появлением эндотермического эффекта при температуре 420°C с соответствующей потерей веса, так же отчетливо фиксируемой на термовесовой кривой (рис. 6, кривые 15, а). При этой температуре обезвоживается гиллебрандит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11].

ОСОБЕННОСТИ ТОНКОГО СТРОЕНИЯ КРЕМНЕЙ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

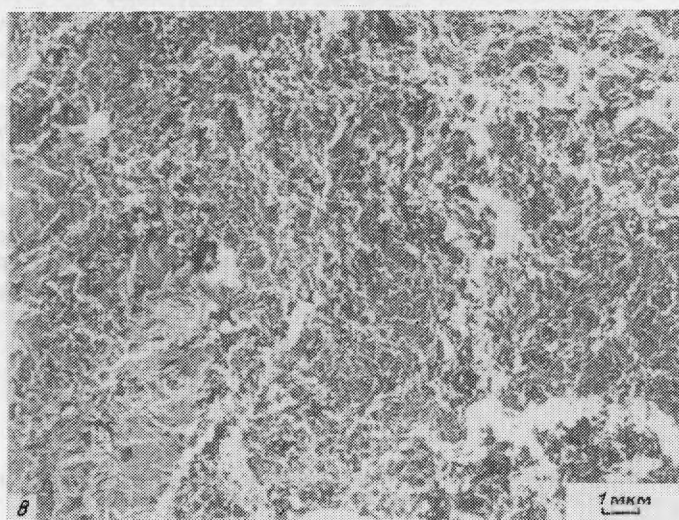
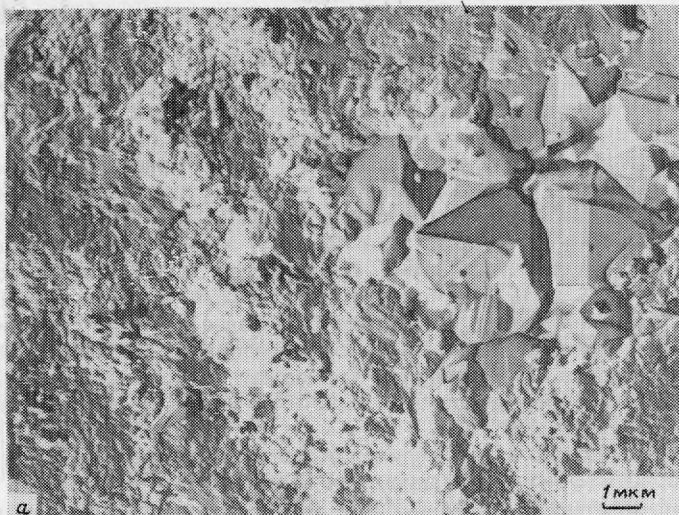
Исследования халцедонов методом реплик [4, 5, 10, 12] свидетельствуют о том, что халцедоны под электронным микроскопом не показывают (за редким исключением) волокнистости и не являются нитевидным кварцем. Волокна, видимые в световом микроскопе, сами по себе не монокристаллы: они состоят из блоков, несколько повернутых относительно друг друга, с близкой, но не совпадающей оптической ориентировкой. Халцедоны характеризуются изометричными формами зерен размерами от 0,03 до 4 мкм с различной степенью уплотнения и разным взаиморасположением.

Электронно-микроскопически исследовались неокрашенные образцы кремней 8 (I группа, Дмитровское месторождение) и Б (карьер Брыковы горы), а также искусственно окрашенный обр. 8. Образцы изучались методом реплик и путем непосредственного просмотра на просвет. В обр. 8, визуальном разделенном на три зоны, каждая зона изучалась отдельно.

По результатам оптической микроскопии, рентгеновского и термографического изучения обр. 8 отнесен к халцедоновым кремням и содержит в средней и центральной частях кварц, а в периферийной и средней — кальцит. Обр. Б — существенно кварцевый. Данные электронной микроскопии, подтверждая это различие, в то же время показывают некоторые особенности тонкого строения кремней.

Изучаемые образцы сложены в основном криптокристаллическим кварцем с размером зерен 0,1–0,5 мкм (1-й тип), полигональными кварцевыми зернами размером 1–10 мкм (2-й тип) и включениями кальцита (?) от 10 мкм и выше (рис. 7). Включения кальцита идентифицировались лишь по морфологии сколотых поверхностей (см. рис. 7, а, б; 10, а), поскольку критерии отличия внешнего облика микрокристаллов кальцита от кварца пока не установлены. Существует также некоторая неопределенность в диагностике зерен кварца 1-го типа. По картинам микродифракций (рис. 8) зерна этого типа в основном представлены кварцем: хорошо различаются кольца, дужки или отдельные рефлексы от плоскостей $m(10\bar{1}0) - 4,25 \text{ \AA}$ и $R, r(10\bar{1}1)(01\bar{1}1) - 3,34 \text{ \AA}$, в то же время на прямых изображениях (см. рис. 8, в) обнаруживается форма зерен, не свойственная кварцу. Поэтому следует полагать, что в массе

Рис. 7. Кремней 8. Электронно-микроскопический снимок. Реплика. Разное увеличение
а, а' — зона 3; б, б' — зона 2; в, в' — зона 1



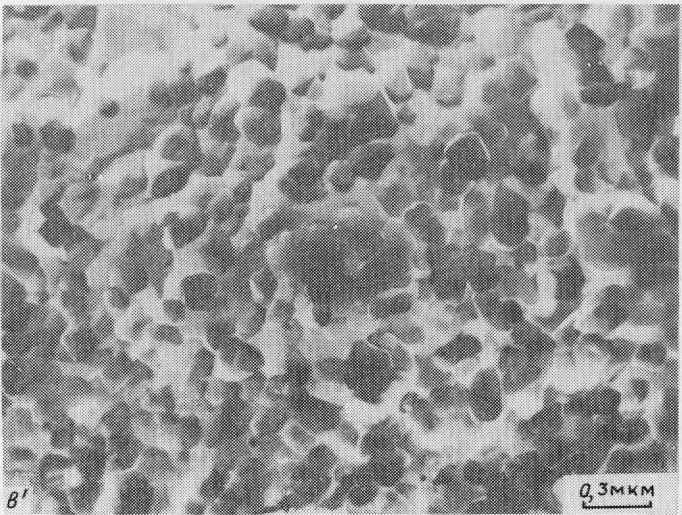
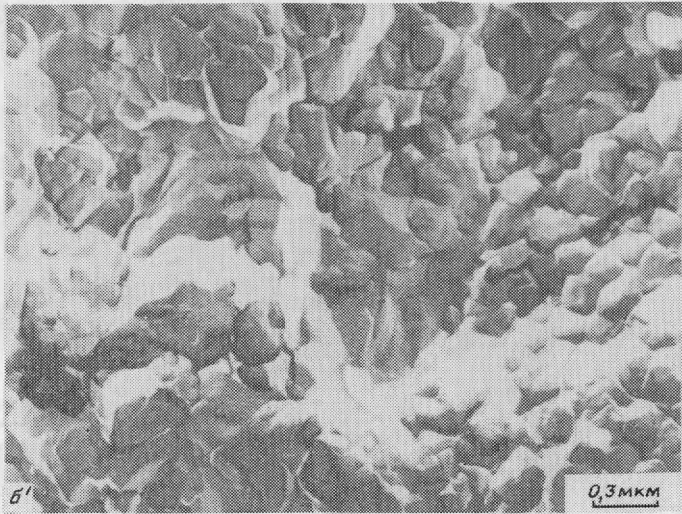
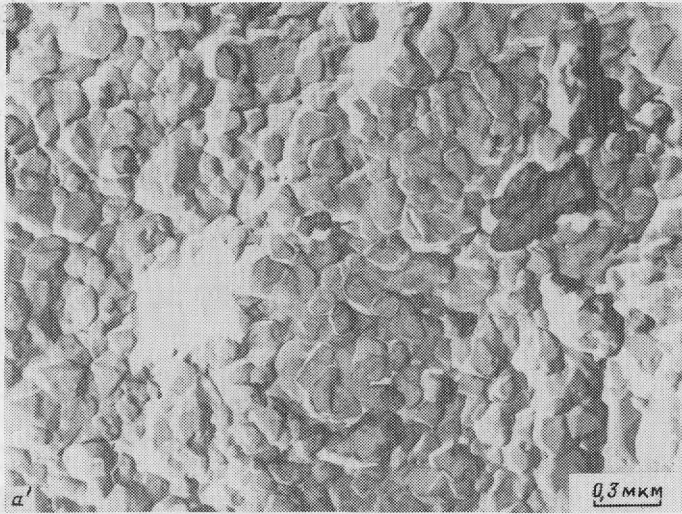


Рис. 7 (окончание)

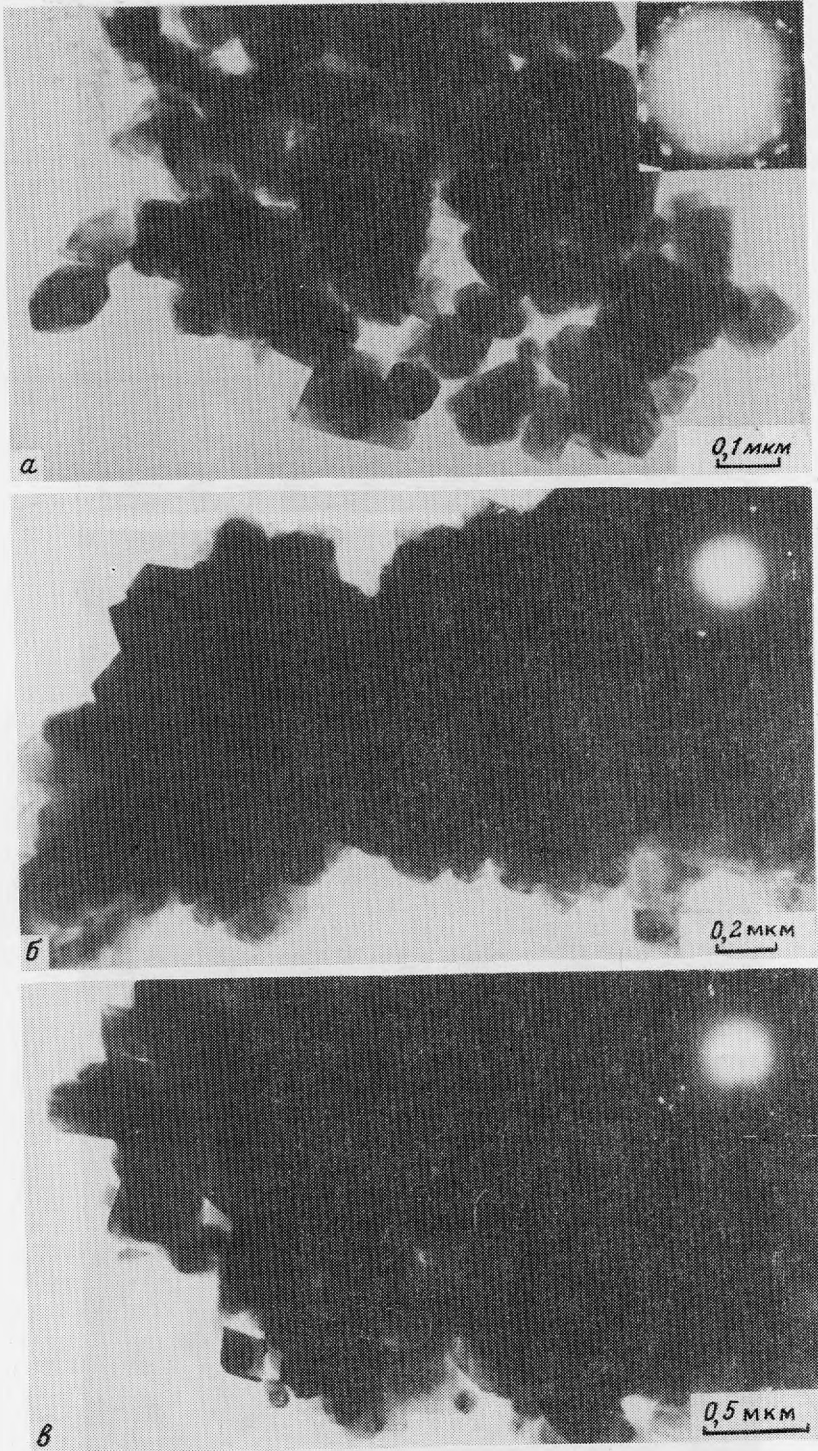


Рис. 8. Кремний 8. Электронно-микроскопический снимок. Режим просвечивания
а — зона 3; б — зона 2; в — зона 1

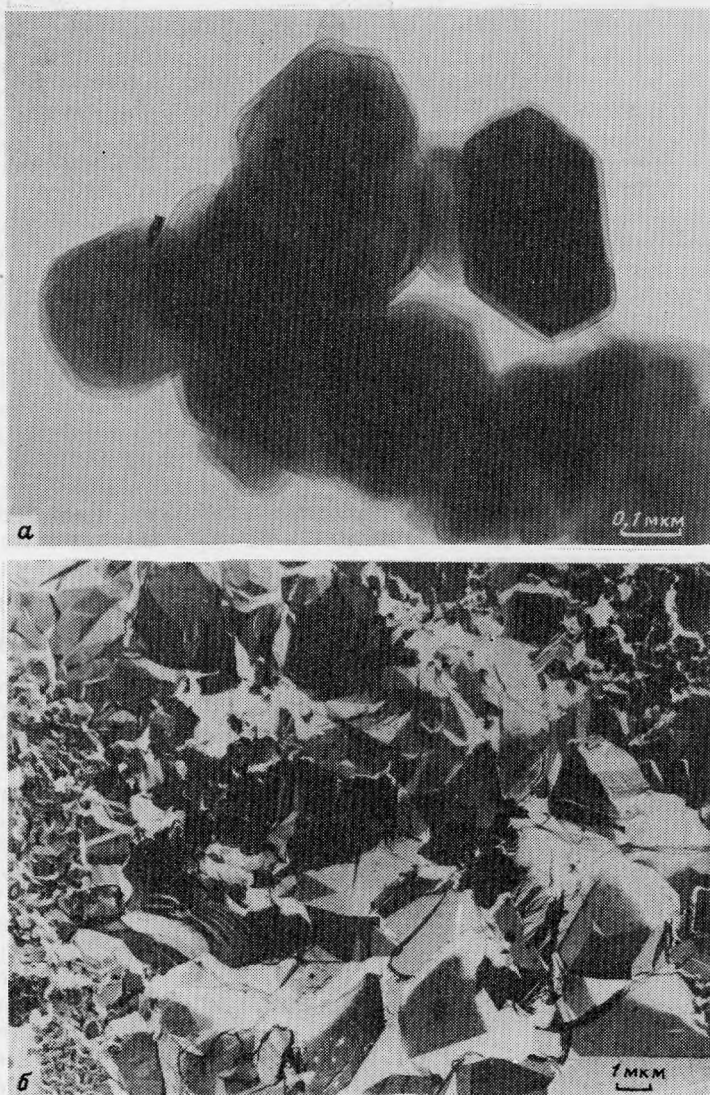


Рис. 9. Кремьень. Электронно-микроскопический снимок

а — кремьень 8, зона 3, окрашенная в черньй цвет (режим просвечивания); *б* — кремьень Б. Реплика

криптокристаллического кварца присутствует некоторое количество зерен кальцита малого размера (0,1–0,5 мкм).

Обр. 8 и Б различаются количественным соотношением кварцевых зерен разных типов. В кремне 8 основная масса вещества представлена зернами кварца 1-го типа, а в кремне Б — зернами кварца 2-го типа. Кроме того, поверхности полигональных зерен в кремне Б представляют собой только индукционные грани (рис. 9, б), в кремне 8 на поверхностях кварцевых зерен 2-го типа присутствуют как индукционные грани, так и грани рациональных индексов (рис. 9, а, 10, б). Это свидетельствует о том, что в кремне 8 в областях, состоящих из кварцевых зерен 2-го типа, существуют полости, а в кремне Б подобных полостей нет.

Криптокристаллический кварц в образце 8 различается по зонам.

1. Среднестатистический размер кварцевых зерен несколько изменяется от зоны к зоне (0,2 мкм — 1-я зона; 0,25 мкм — 2-я зона; 0,3 мкм — 3-я зона).

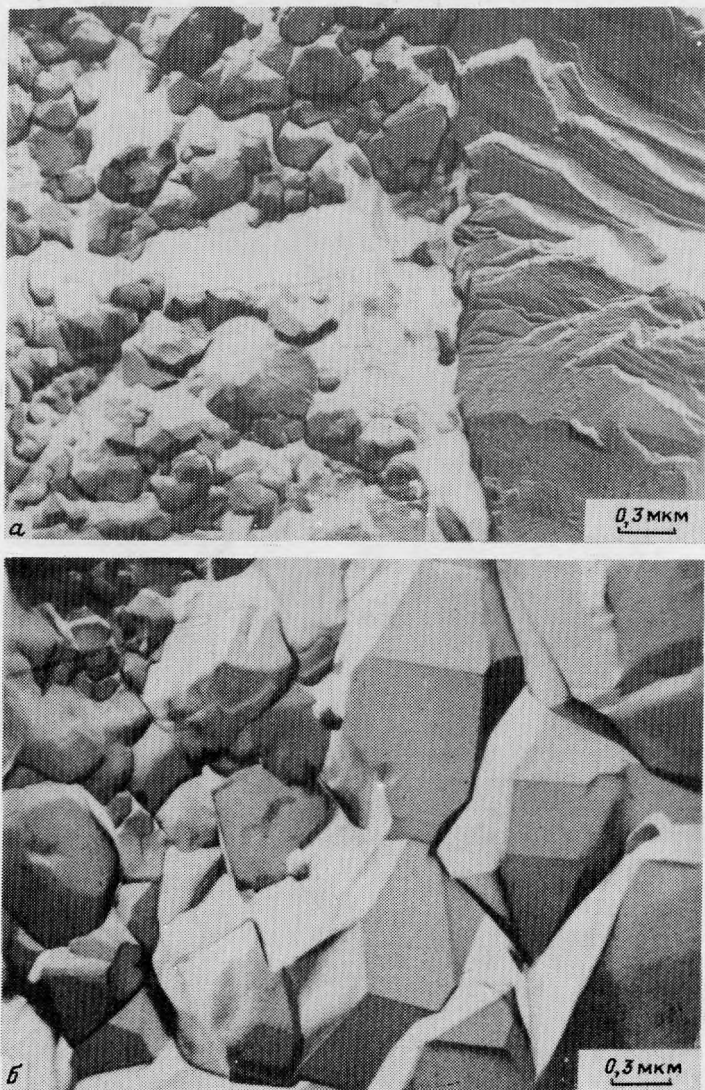


Рис. 10. Кремень 8. Электронно-микроскопический снимок. Реплика
а — зона 2, в правой части снимка включение кальцита (?); *б* — зона 3, огранные микрокристаллы кварца

2. На прямых изображениях конгломератов кварцевых зерен, полученных путем раздавливания кусочков, взятых из зон 3 и 1, наблюдается разрыхленность (см. рис. 8, *а, в*), тогда как криптокристаллический кварц зоны 2 представляет собой монолит (см. рис. 8, *б*). Это подтверждается и картинами микродифракций (см. рис. 8), причем у криптокристаллического кварца из зоны 2 отчетливо проявляется текстурированность (см. рис. 8, *б*). Поскольку при приготовлении препаратов для электронно-микроскопического изучения на просвет возможно некоторое разъединение кварцевых зерен, сохранение целостности исходной текстуры криптокристаллического кварца зоны 2 свидетельствует о значительно меньшей пористости этой зоны. Имеющиеся здесь поры (см. рис. 8, *б*), по-видимому, не сообщаются между собой.

3. На поверхности кварцевых зерен зоны 1 (см. рис. 7, *б*) адсорбировано, по-видимому, значительное количество примесей, так как, во-первых, эта поверхность является

грубой, шагреневой, во-вторых, реплика с трудом отделяется в горячей плавиковой кислоте, причем после отделения на реплике сохраняются нерастворимые в HF и в воде вещества, в-третьих, на прямых изображениях кварцевых зерен видны тончайшие аморфные слои.

Как одну из особенностей кварцевых зерен 1-го типа следует отметить неровный пятнистый контраст, наблюдаемый в режиме просвечивания по всему полю большинства кварцевых зерен. Причина такого контраста пока неясна: возможно, он обусловлен присутствием в кварцевых зернах включений типа неструктурной примеси. Предположение о существовании на поверхности кварцевых зерен 1-го типа адсорбированных гелеобразных веществ (гидроокисей некоторых металлов) было высказано ранее [2]. В оценке толщины этого слоя (10–20 Å) допускается известная неопределенность, обусловленная приборными несовершенствами. Гелеобразный слой толщиной 10–20 Å, сравнимой с предельным разрешением микроскопа (12,6 Å), не наблюдается. Однако при экспонировании на исследуемом объекте нарастает углеводородный аморфный слой со скоростью 10 Å/с, так что в течение 3 с слой на кварцевых зернах достигает до 40–50 Å и становится видимым.

На рис. 9, а изображены кварцевые зерна, взятые из окрашенной зоны 3 образца 8. Толщина слоя на кварцевых зернах здесь составляет 140 Å. Приняв наибольшее значение нарощего в микроскопе слоя равным 70–80 Å, можем оценить толщину исходного слоя в 60–70 Å. Толщина слоя на поверхности кварцевых зерен в неокрашенном образце была оценена в 10–20 Å. Таким образом, есть основания полагать, что толщина аморфного гелеобразного слоя увеличилась при окрашивании на 40–50 Å.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ПОРИСТОСТИ И ПРОНИЦАЕМОСТИ КРЕМНЕЙ

Для наиболее характерных образцов кремней указанных месторождений были определены пористость и проницаемость (табл. 2). Пористость определяли методом насыщения, проницаемость — с помощью прибора ЛП-1. Проводили несколько замеров с каждого образца для зон с различной окраской¹.

По результатам этих замеров изучаемые кремни отличаются друг от друга на 2–3 порядка. Отдельные зоны в пределах каждого образца имеют пористость одного порядка, в большей степени отличаясь величинами проницаемости (образцы 8, 17, А), хотя установленные различия не считаются существенными, и по проницаемости все кремни относятся к VI классу, т. е. к практически непроницаемым материалам.

Полученные величины эффективной пористости и проницаемости по смыслу должны быть связаны с результатами термовесовых определений. Однако сумма низкотемпературных потерь веса дает представление об объеме открытых пор лишь при одинаковом составе заполняющего их вещества. Поскольку поры могут быть заполнены только газом, только водой, а чаще и газом и водой [3], корреляции между открытой пористостью и низкотемпературными потерями веса при термографировании не существует.

Пористость и проницаемость являются сложными функциями состава полиминеральных образцов. Поэтому сопоставление данных микроскопического, термо- и рентгенографического изучения минерального состава кремней, с одной стороны, и результатов определения их эффективной пористости и проницаемости — с другой, позволяет уловить некоторые закономерности.

1. Пористость и проницаемость кремней зависят от содержания кварца. Периферийные зоны халцедоновых кремней 6, 8, 17, не содержащие кварца, имеют относительно (в пределах одного образца) более высокую пористость и большую проницаемость. Образец А Онежского месторождения (кварц-халцедоновый) более порист и проницаем, чем кварцевый кремний из карьера Брыковы горы (обр. Б).

2. Карбонатизированные кремни (обр. 35) и карбонатные породы (обр. 15) имеют низкую пористость и практически непроницаемы.

3. Чем светлее зона, т. е. чем меньше она содержит природного пигмента, тем выше у нее пористость и, как правило, тем более она проницаема. Темно-серые (обр. 8/3, 27) и природноокрашенные гидроокислами железа медово-бурые зоны (обр. 6/2, 35) характеризуются относительно меньшими величинами пористости и проницаемости.

¹ Определения пористости и проницаемости проведены в ИГЕМ АН СССР.

Таблица 2

Определение объемного веса, эффективной пористости и проницаемости кремней

Группа	Номер образца	Объемный вес	Эффективная пористость, %	Проницаемость, м/Д	Рассматриваемая зона
Кремни Дмитровского месторождения					
I	6	2,58	1,60	$44 \cdot 10^{-7}$	Светло-серая
		2,60	1,04	$87 \cdot 10^{-7}$	Рыжевато-бурая
		—	—	$73 \cdot 10^{-7}$	“
	8	2,34	10,25	$53 \cdot 10^{-6}$	Белая
		2,52	4,18	$14 \cdot 10^{-6}$	Серовато-белая
		2,56	3,05	$21 \cdot 10^{-6}$	Серая
		2,66	0,11	$34 \cdot 10^{-6}$	Темно-серая
	17/1	—	—	$79 \cdot 10^{-7}$	Светло-серая
	17/2	—	—	—	—
II	35	2,65	0,11	$46 \cdot 10^{-7}$	Медово-бурая
III	15	2,62	0,47	$33 \cdot 10^{-7}$	Беловато-серая
		—	—	$50 \cdot 10^{-7}$	То же
		2,62	0,34	$52 \cdot 10^{-7}$	Темно-серая
	27	—	—	$24 \cdot 10^{-7}$	“
Кремни Онежского месторождения					
III	А	2,62	1,13	$45 \cdot 10^{-7}$	Красновато-бурая
		—	—	$94 \cdot 10^{-7}$	“
		—	—	$42 \cdot 10^{-6}$	“
Кремни карьера Брыковы горы					
	Б	2,63	0,18	$67 \cdot 10^{-7}$	Серая

ВОЗМОЖНОСТИ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ КРЕМНЕЙ

Как отмечалось выше, кремни и другие разновидности скрытокристаллических форм кремнезема зачастую характеризуются малой интенсивностью окраски, недостаточной контрастностью рисунка. В связи с этим нами разработан ряд способов изменения или усиления окраски этих минералов, которые принято называть облагораживанием [7, 8]. Помимо технического значения, облагораживание проливает свет на внутреннее строение скрытокристаллических минералов кремнезема, поскольку получаемые результаты непосредственно связаны с химико-минералогическим составом и физическими свойствами материала.

Способы облагораживания предусматривают обработку поделочных камней (кременей, агатов, халцедонов) определенными химическими реагентами с последующей термообработкой или дополнительной обработкой иными реагентами.

Каменный материал окрашивается вследствие накопления пигмента в его порах. Пигмент или вводят в составе раствора, или получают в ходе тех или иных реакций, а затем осаждают (например, испаряя растворитель), что приводит к постепенному заполнению капилляров вплоть до полного их закупоривания.

Скорость образования и осаждения окрашивающего вещества зависит от состава применяемых растворов, их концентрации, температуры, продолжительности обработки и других технологических факторов.

Решающее влияние на результат процесса оказывает и сам облагораживаемый материал: его химико-минералогический состав, структурные и текстурные особенности и связанная с ними пористость. Система открытых пор, представляющая собой существенную и весьма специфическую часть реакционного объема, характеризуется размерами капилляров, величиной поверхности, ее сорбирующей способностью, суммарным объемом капилляров. Ими определяются возможности проникновения растворов в материал, соответствующего размещения ионов в капиллярах, протекания сорбционных процессов и в конечном счете эффективность облагораживающего воздействия на минерал.

Зависимость пористости и проницаемости кремней от их состава обсуждалась выше. Большей пористостью и проницаемостью отличается светлоокрашенный материал в

основном халцедонового состава. Кремни, содержащие крупнозернистый кварц, кальцит, доломит, а также природные пигменты, практически непроницаемы.

Так, кремни Дмитровского месторождения, сложенные халцедоном с незначительной примесью кварца, мелкозернистого карбоната или окислов железа (группа I), хорошо окрашиваются в черный, оранжево-коричневый, красновато-бурый и зеленый цвета. При этом зоны, содержащие кварц и карбонаты, окрашиваются, как правило, менее интенсивно.

Послойное восприятие окраски более резко выражено у кремней II группы Дмитровского месторождения. В карбонатно-халцедоновых кремнях с массивно-слоистой текстурой окрашиваются только зоны, не имеющие первичной природной окраски; их цвет интенсивный, яркий. Отмечено усиление природной окраски в результате термической обработки. Кремни с брекчиевидной текстурой воспринимают окраску только участками, имеющими халцедоновый состав; зоны с повышенным содержанием карбоната кальция не окрашиваются вообще.

Окремненные карбонатные породы (III группа, Дмитровское месторождение) также не окрашиваются, а некоторые образцы, наиболее богатые карбонатами, при обработке даже разрушаются.

Аналогичное отношение к окрашиванию установлено в целом и для кремней Онежского месторождения. Халцедоновые кремни воспринимают окраску послойно в соответствии с микроструктурой и пористостью слоев. В группе карбонатно-халцедоновых кремней лучше окрашиваются зоны с меньшим содержанием карбонатов. В отличие от Дмитровских кремней того же состава в данном случае наблюдается пятнистая, неясно выраженная окраска блеклых тонов. Кварц-халцедоновые кремни этого месторождения, сильно карбонатизированные и ожелезненные, не воспринимают окраску, но их собственная природная окраска может быть усилена в результате обработки раствором окислителя с последующим отжигом.

Кремни из карьера Брыковы горы, отвечающие кварц-халцедоному типу и содержащие кварца до 20% и более, облагораживанию не поддаются.

В заключение следует отметить, что для окрашивания применялись только полированные пластины из камня или готовые полированные изделия из него. Шероховатая поверхность камня способствует адсорбции и кристаллизации соли на его поверхности, что приводит к закупориванию микропор в начале обработки и препятствует проникновению раствора в глубь камня.

ВЫВОДЫ

1. Изучены минералогический состав, текстурные и структурные особенности кремней Дмитровского (Московская обл.), Онежского (Архангельская обл.) и Брыковогорского (Владимирская обл.) месторождений. Выделены разновидности халцедонового, карбонатно-халцедонового и кварц-халцедонового состава.

2. Основными факторами, определяющими способность кремней к облагораживанию, являются их химико-минералогический состав и связанная с ним пористость. Лучше всего окрашиваются в оранжево-коричневый, черный, красновато-бурый, зеленый цвета халцедоновые кремни или участки, сложенные халцедоном, с эффективной пористостью не менее 1,6%. Материал из крупнозернистого кварца и карбонатов окраски не воспринимает. Природные пигменты чувствительны к окислительному воздействию и термообработке.

3. Отбор кремней для облагораживания из Дмитровского, Онежского и Брыковогорского месторождений следует проводить с учетом сказанного по их химико-минералогическому составу на основании микроскопических исследований и данных химико-спектрального анализа. Сравнительное изучение кремней различных месторождений помогает выявить критерии выбора материала для облагораживания из других месторождений.

Авторы выражают свою искреннюю признательность доктору геолого-минералогических наук В.С. Балицкому, осуществлявшему научное руководство всеми проводимыми исследованиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Астреева О.М.* Петрография вяжущих материалов. М.: Госстройиздат, 1959. 78 с.
2. *Балакирев В.Г., Цинобер Л.И., Коваленко В.С.* и др. Электронно-микроскопическое исследование кристобалит-тридимитовых опалов. — Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 4, с. 672—674.
3. *Барсанов Г.П., Чистякова М.Б., Яковлева М.Е.* Термические особенности халцедона. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978, вып. 27, с. 10—18.
4. *Барсанов Г.П., Плюснина И.П., Яковлева М.Е.* Особенности состава, некоторых физических свойств и структуры халцедона. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979, вып. 28, с. 3—33.
5. *Барсанов Г.П., Яковлева М.Е.* Минералогическое исследование некоторых подпочечных и полудрагоценных разновидностей скрытокристаллического кремнезема. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1981, вып. 29, с. 5—35.
6. *Думская А.Ф., Данциг С.Я., Пашкевич Л.А., Павлов Ю.И., Филлипова Н.В.* Влияние отдельных минералов (лейкократовых) на кинетику взаимодействия при термической обработке нефелиновых шихт. — В кн.: Химия и технология глинозема. Новосибирск: Наука, 1971, с. 3—14.
7. *Зубкова Е.И., Балицкий В.С., Радянский В.М., Лисицына Е.Е.* А.с. 562431 (СССР). Способ изменения окраски агатов и халцедонов. — Оpubл. в Б.И., 1977, № 23.
8. *Зубкова Е.И., Балицкий В.С., Лисицына Е.Е.* А.с. 588213 (СССР). Способ окрашивания агатов. — Оpubл. в Б.И., 1978, № 2.
9. *Куколев Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высш. шк., 1966, 463 с.
10. *Петровский А.Д., Шитов В.А.* Электронно-микроскопические структуры некоторых палеозойских силицитов Южного Урала. — Литология и полез. ископаемые, 1969, № 4, с. 10—15.
11. *Тило Э., Функ Г., Вихман Е.М.* О средних и кислых солях низкомолекулярных кремниевых кислот и продуктах их конденсации. — В кн.: Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, с. 5.
12. *Хворова И.В., Дмитрик А.Л.* Электронно-микроскопическое изучение кремнистых пород и вопросы их постседиментационного формирования. — Литология и полез. ископаемые. М.: Наука, 1969, № 1, с. 35.

УДК 549.621.9+623.2; 71; 74+641.21+676.21

В.А. КОРНЕТОВА, Г.А. ОСОЛОДКИНА, С.Е. БОРИСОВСКИЙ

МИНЕРАЛЫ ПУСТОТ В РОДИНГИТАХ (из новых поступлений в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана АН СССР)

Еще в 1907 г. В.И. Крыжановский [1] описал в месторождениях асбеста Березовской, Каменской и Монетной дач на Урале в серпентин-асбестовых жилах серию сопро-вождающих их минералов. Среди них были установлены оранжевые, кремновые, медо-во-желтые гранаты и ярко-зеленые их разновидности, которые были им отнесены к уваровитам, хлорит, щетки мелких спаржево-зеленых кристаллов везувиана, темно-зеленого везувиана, а также кристаллы арагонита бесцветные и шестоватые.

Описываемые ниже минералы, по-видимому, принадлежат к тем же ассоциациям, которые упоминаются в работе В.И. Крыжановского, но только расширен их список.

Изученная серия жильных минералов пустот в образцах из Баженовского месторождения (Средний Урал), привезенных в Музей в 1979 г. Л.В. Булгаком, представляет собой почти полный аналог как по морфологии кристаллов, так и по генерациям и составу и, наконец, даже по внешнему виду и окраске таких же серий из месторождений Джеффри Майн, Асбестос, Квебек (Канада) [8] и Валь д'Аоста, Беллкомб (Италия) [11].

Происхождение родингитов в асбестовых рудниках некоторыми авторами связывается с проникновением в массивы ультраосновных пород гранитных даек, которые впоследствии были переработаны гидротермальными процессами автотермоморфизма этих ультраосновных интрузий, т. е. тех же процессов, что приводят к образованию больших масс асбеста.

Есть и другие точки зрения на происхождение родингитов. Так, например, считается, что они образовались до серпентинизации или что они развились по гарцбургитам [2—4].

Родингиты Баженовского района представляют собой зеленовато-серую светлую тяжелую породу, состоящую из диопсида, граната, везувиана (иногда волластонита). В жилах родингитов много пустот и полых трещин, по стенкам которых осуществля-