Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 2, 1968 г.

УДК 548.54 : 553.621

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ДЫМЧАТОЙ ОКРАСКИ КВАРЦА

В. Ю. Эшкин, А. Н. Лукашов

Кварц представляет собой объект широких и разносторонних исследований. До настоящего времени большое внимание уделяется выяснению причин разнообразных типов окраски кварца. Исследователей привлекает не только широкая изменчивость тона и густоты окраски этого минерала, но и особая природа ее, проявляющаяся в обесцвечивании (выцветании) кварца при нагревании и в восстановлении или усилении окраски при облучении кристаллов рентгеновскими или радиоактивными лучами. Окраска кварца связывается с электронными процессами, вызванными определенными дефектами структуры минерала.

Интерес к изучению физики кварца объясняется необходимостью разработки наиболее рациональных режимов и условий выращивания высококачественных искусственных кристаллов этого минерала. Дымчатые кристаллы обладают повышенным поглощением света не только в видимой области спектра, но даже предварительно обесцвеченные образцы отличаются повышенной оптической плотностью в ультрафиолетовой части спектра.

Большая часть опубликованных работ, в которых изучается дымчатая окраска кварца, содержит характеристику и моделирование центров окраски [Леммлейн, 1944; Веденеева, 1948; Стишов, 1960; O' Brien, 1955], посвящается содержанию элементов-примесей и их положению в структуре [Ченцова, Веденеева, 1949; Франк-Каменецкий, 1930; Bambauer, 1961; Каменцев, 1965; Konno, 1965], закономерностям распределения окраски в кристаллах [Леммлейн, 1951]. Лишь в отдельных работах рассмотрены некоторые стороны образования дымчатых кристаллов кварца в природных условиях [Леммлейн, Осадчев, 1945; Карякин, 1954]. Однако в них не приводится анализ всего комплекса природных фактов, характеризующих процесс образования таких кристаллов. Разрешение этой проблемы может оказать значительную помощь при поисках коренных источников россыпей кристаллов кварца.

Условия нахождения дымчатого кварца в природе. Хрустальные гнезда располагаются среди карбонатных пород-мраморов, отличающихся низким содержанием вторичных по образованию минералов — кварца, серпентина, слюды. Здесь встречаются различные по размерам жилообразные и неправильные по форме тела тонкочешуйчатого флогопита, образование которого связано с воздействием на горные породы постмагматических растворов и по времени предшествовало процессу хрусталеобразования.

Полости гнезд развивались главным образом за счет растворения мраморов вдоль отдельных (иногда пересекающихся) трещин и трещинных зон. Это определило сложную форму хрустальных гнезд с ответвляющимися от главной полости карманами и рукавами. Некоторые части их развивались в линзах флогопита. За последние годы на нижних горизонтах месторожде-

ния встречены хрустальные гнезда, располагающиеся вдоль контакта мраморов и сланцев или вблизи него.

Гнезда среди мраморов были заполнены кристаллами горного хрусталя, обломками кристаллов и вмещающих пород, встречались различные по размерам кристаллы кальцита. Дымчатая окраска кварца наблюдалась в той части гнезда, которая заходила в линзу флогопита (рис. 1, *а*).

При переходе в линзу флогопита полость гнезда становится типично трещинного типа (рис. 1, *а*). Внутренняя часть его заполнена кристаллами

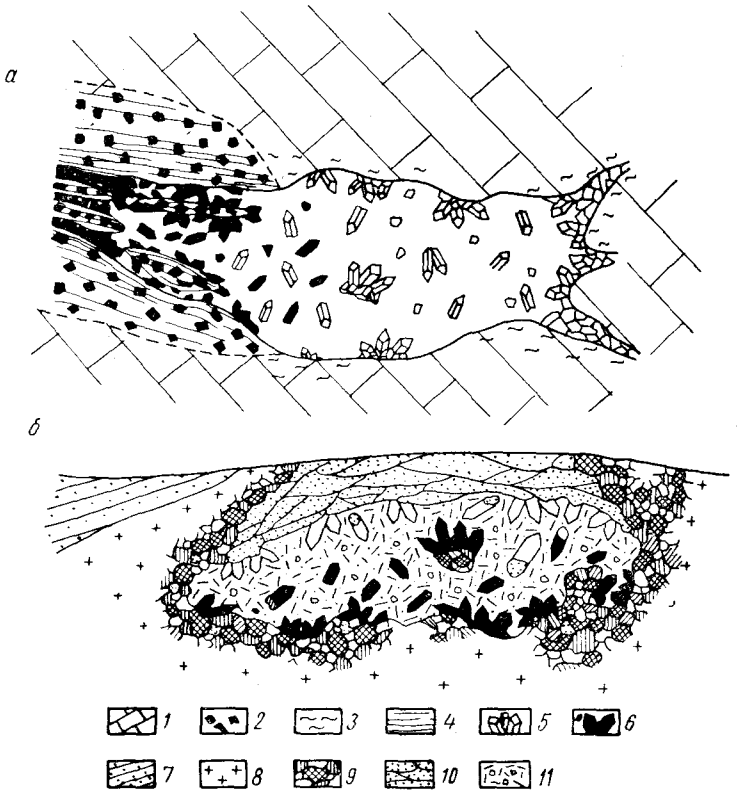


Рис. 1. Хрустальные гнезда: *а* — залегающие среди мраморов и флогопита; *б* — в пегматитовой жиле.

1 — мрамор; *2* — флогопит; *3* — гидротермально измененные мраморы; *4* — разлистование флогопита; *5* — кристаллы и осколки горного хрусталя, *6* — кристаллы и осколки дымчатого кварца; *7* — роговик; *8* — гранит; *9* — пегматит; *10* — кварцевое ядро; *11* — внутригнездовое выполнение.

и обломками дымчатого кварца и тонкочешуйчатой слюдой (гидромусковитом). Границу распространения горного хрусталя и дымчатого кварца можно довольно точно провести по стенкам полости, где бесцветные кристаллы нарастают на карбонатные породы, окрашенные — на измененный флогопит. В рыхлой внутригнездовой массе эти разновидности кварца могут встречаться вместе, но в краевых частях гнезда наблюдается лишь одна из них.

Перед отложением кварца флогопит подвергался гидротермальной переработке — осветлению и замещению мусковитом. При этом часть компонентов выносилась, порода становилась более пористой, с различными по размеру пустотами. Разрастающиеся кристаллы заполняли их, в связи с чем можно было наблюдать включения отдельных чешуек или их скоплений в кристаллах дымчатого кварца. Даже в тех случаях, когда гнезда соприкасаются с небольшой линзой флогопита, кристаллы, нарастающие на эту часть стенки гнезда, становятся дымчатого цвета.

Светло-дымчатые кристаллы кварца на рассматриваемом месторождении встречались в жиле среди кварцево-слюдистых сланцев, в мелких трещинах в виде головок регенерации гигантокристаллического жильного кварца на стенках более поздних трещин (вблизи от контакта с кварцево-слюдистыми сланцами). Наконец, гнезда, вскрытые вдоль контакта мраморов и сланцев, также содержали дымчатые кристаллы кварца.

Широко распространены кристаллы дымчатого кварца и еще более густо окрашенная разновидность его (морион) в пегматитовых жилах. Кристаллы кварца в них встречаются в гнездах нескольких типов.

Первый тип гнезд развивается при выщелачивании компонентов гранит-аплитов в процессе их переработки (перекристаллизации). Такие гнезда имеют линзовидную или более неправильную форму, определяющуюся пространственной ориентировкой тех систем трещин, вдоль которых они развиваются. Иногда гнезда располагаются цепочкой вдоль главной системы трещин. Гнезда приурочены обычно к центральной части зоны перекристаллизации, между мощностью которой и размерами гнезда во многих случаях существует прямая зависимость. Зона перекристаллизации часто является продолжением гнезд по простиранию, что позволяет с еще большей достоверностью связывать их с определенно ориентированными системами трещин.

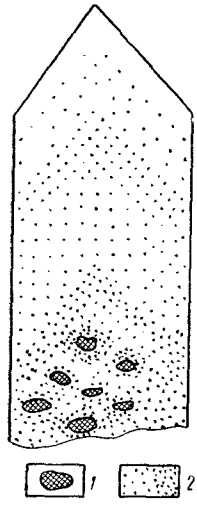


Рис. 2. Зонально окрашенный кристалл кварца с реликтами полевых шпатов.

1 — полевой шпат; *2* — области развития дымчатой и темно-дымчатой окраски.

На стенках гнезд наблюдаются идиоморфные кристаллы полевого шпата, темно-дымчатого кварца и мориона. Кристаллизация кварца в полостях несколько задерживается по сравнению с полевым шпатом, поэтому иногда можно наблюдать обрастание идиоморфных головок полевого шпата кварцем. В некоторых случаях имелась возможность наблюдать нарастание на головках мориона второй генерации кварца, представленной горным хрусталем.

Второй тип гнезд представлен полостями выщелачивания, наложенными на ранее образовавшиеся пегматитовые жилы. Эти гнезда чаще всего располагаются под кварцевыми ядрами (рис. 1, *б*).

Полости их развивались за счет растворения полевошпатовой зоны и в меньшей степени кварцевого ядра. Последнее в этом случае интенсивно раздроблено, местами наблюдаются следы перекристаллизации кварца в виде явлений регенераций по стенкам отдельных трещин и образования тонких жилок прозрачного кварца. Граница гнезда с полевошпатовой зоной крайне неровная, часто можно наблюдать ответвления от гнезда, заходящие довольно глубоко в эту зону. Полевые шпаты вблизи от гнезда несут следы интенсивного выщелачивания, а местами переработаны вплоть до образования бурой глинки. Процессы изменения иногда выходят за пределы пегматитового тела и захватывают первичные граниты или гранит-аплиты.

Кристаллы кварца в таких гнездах представлены всеми цветовыми разностями от мориона до горного хрусталя, причем в нижней их части распространены кристаллы мориона и темно-дымчатого кварца. Особенно темноокрашенные разности встречаются в апофизах от гнезда, заходящих в полевошпатовую зону.

Все кристаллы, наросшие на измененный полевой шпат, или, по крайней мере, их нижняя часть имеют темную окраску. В одном из гнезд был встречен кристалл с включениями реликтов полевого шпата в основании (рис. 2). Наиболее темноокрашенные области кристалла концентрировались вокруг этих включений.

В некоторых случаях можно отметить прямую зависимость густоты

окраски от интенсивности изменения окружающих гнезда полевых шпатов. Кристаллы, нарастающие на поверхности кварцевого ядра, представлены бесцветным горным хрусталем либо светлоокрашенным кварцем (ближе к периферии гнезда). Пластинчатые блоки кварца ядер при последующей их регенерации образуют уплощенные кристаллы горного хрусталя.

Внутренняя часть гнезд описываемого типа выполнена кристаллами горного хрусталя (верхняя часть гнезда), мориона и дымчатого кварца (боковые и придонные области) либо в виде отдельных индивидов, либо в виде друз, нарастающих на обломках кварца из ядра или на обломках полевого шпата из различных зон пегматита. Промежутки между кристаллами и друзами заполнены кварцевой и полевошпатовой щебенкой, гидроокислами марганца и железа, бурой глинкой и отдельными чешуйками слюды. В гнездовой массе часто встречаются кристаллы с регенерированным сколом. Регенерированная область обычно бесцветна.

В пегматитовых жилах был встречен еще один тип скоплений кристаллов темно-дымчатого кварца. Последние развивались под кварцевыми ядрами в результате разрастания отдельных блоков этих кварцевых обособлений. В этом случае головки кристаллов были обращены вниз, рост их происходил метасоматическим путем в массе измененного пегматита. Промежутки между кристаллами выполнены глинистой массой с различными по размеру чешуйками слюды.

В основании темно-дымчатых кристаллов можно наблюдать участки серого кварца (блоки пегматитового ядра). Регенерированные области таких (ранее расколотых) кристаллов сложены бесцветным кварцем.

Дымчатая окраска в кристаллах кварца распределена неравномерно. Этот вопрос детально рассматривался Г. Г. Леммлейном [1951]. Зональное распределение окраски, чередование различно окрашенных зон роста кристаллов часто можно наблюдать в кристаллах описанных месторождений.

Развитие зонального типа окраски послужило одним из доводов в пользу связи ее с элементами-примесями, поглощение которых растущим кристаллом непостоянно во времени, и их количество в пирамидах нарастания различных граней может заметно отличаться [Леммлейн, 1951; Konno, 1965; Bambauer, 1961]. Визуально это фиксируется по различной интенсивности окраски пирамид нарастания.

В то же время для каждого отдельного кристалла можно отметить общую закономерность — понижение интенсивности дымчатой окраски от центра к периферии. У кристаллов мориона иногда можно наблюдать бесцветные или светлоокрашенные внешние зоны. При частой смене окрашенных зон роста также можно говорить о снижении интенсивности окраски отдельных зон по направлению к периферии кристалла.

Длиннопризматические кристаллы имеют бесцветную (или светлоокрашенную) головку, короткопризматические — внешнюю зону, параллельную граням призмы и ромбоэдров, что хорошо видно в продольных разрезах кристаллов. Иногда встречаются кристаллы, в которых внешние зоны, а чаще области, прилегающие к ребрам, имеют более темную окраску по сравнению с бесцветной или светлоокрашенной периферической частью. Специфичность условий образования таких образцов должна быть дополнительно изучена.

В кварцевых и пегматитовых жилах широко распространены явления регенерации окрашенных кристаллов кварца. Регенерированные области сложены, как правило, бесцветным горным хрусталем. Границы бесцветных и окрашенных областей в этом случае четкие и совпадают с поверхностью скола кристалла, подвергающейся регенерации.

Химический состав и особенности проявления изоморфизма в дымчатом кварце. Для анализа были отобраны образцы светло-дымчатых и бесцветных кристаллов из месторождений в карбонатных породах и кристаллы дымчатого и светлоокрашенного кварца из пегматитовых жил. Сопоставление данных анализов показывает (табл. 1), что в обоих случаях дымчатый кварц

отличается повышенным содержанием Al и Ca. Различия в содержаниях других компонентов незначительны и практически не выходят за пределы точности анализов. Содержание элементов-хромофоров (Fe, Ti) в горном хрустале и дымчатом кварце практически одинаково.

Таблица 1

Химический анализ кварца, %

	Al	Ca	Mg	Fe	Ti
В карбонатных породах					
Горный хрусталь . . .	0,0081	0,00014	0,00027	0,00051	0,00027
Дымчатый кварц . . .	0,0180	0,00049	0,00033	0,00051	0,00029
В кварцево-слюдистых сланцах *					
Горный хрусталь . . .	0,0064	0,00011	0,00017	0,00031	0,00013
Дымчатый кварц . . .	0,0112	0,00055	0,00023	0,00022	0,00012
В пегматитовой жиле					
Светлоокрашенный кварц	0,003	0,0003	0,00006	0,00040	0,00066
Дымчатый кварц . . .	0,013	0,0001	0,00004	0,00077	0,00066

* Образцы отобраны В. Г. Голдиным.

Анализы проб из пегматитовой жилы (табл. 1) показывают повышенное содержание Al и Fe в дымчатом кварце; Ca в противоположность предыдущему случаю (табл. 1) содержится в пониженном количестве.

В валовых пробах кварца, отобранных из гнезд в пегматитовых жилах, также отмечено повышенное содержание Al (в зависимости от возрастания густоты окраски); в морионе — до 1%, (частично, вероятно, за счет механических примесей), в темно-дымчатом кварце 0,1—0,2%, в горном хрустале 0,01—0,0003%.

В табл. 2 показано повышенное содержание в дымчатом кварце лития, натрия, магния, алюминия и в меньшей степени кальция и титана. Элементы-хромофоры (железо, марганец, хром) и здесь содержатся в одинаковых количествах в обеих разновидностях кварца. Таким образом, общим для всех анализов является повышенное содержание Al в дымчатых разновидностях кварца.

Таблица 2

Химический анализ кварца по Г. У. Бамбауэру [1961], $\frac{n}{10^6 Si}$

Элементы	Горный хрусталь	Дымчатый кварц	Элементы	Горный хрусталь	Дымчатый кварц
Li	0—50	0—450	Ca	15—60	20—90
Na	0—30	0—80	Ba	0—20	0—10
Rb	0—20	0—15	Al	15—1200	30—2700
Cs	0—30	0—15	Ti	0—30	0—40
Cu	10—80	10—70	Fe	0—15	0—15
Ag	0—100	0—60	Mn	0—10	0—10
Mg	10—35	25—90	Cr	0—5	0—5

Кроме указанных выше элементов в кварце отмечалось присутствие Ge, Nb, Cu, Ag, Rb, Cs, Ni. Однако их содержания настолько незначительны, что на развитие центров окраски существенного влияния они оказывать не будут, поэтому мы считаем возможным исключить их из дальнейшего рассмотрения.

Впервые А. Г. Цохен [Cohen, 1956] обратил внимание на прямую связь дымчатой окраски кварца с повышенным содержанием алюминия. Последующие исследованияподтвердили справедливость высказанного предположения. Не противоречат ему и приведенные нами выше химические анализы кварца.

Роль примесей как одной из причин окраски кварца может существенно изменяться в зависимости от их положения в структуре и взаимоотношений с главными минералообразующими элементами. Этот вопрос рассматривался неоднократно уже первыми исследователями окраски кварца, однако, лишь за последние годы благодаря применению прецизионного рентгеновского метода исследований появилась возможность до конца разрешить проблему. Работами В. А. Франк-Каменецкого [1960] и И. Е. Каменцева [1965] установлено увеличение параметров элементарной ячейки кварца с возрастанием содержания алюминия и одно- и двухвалентных катионов.

Математический анализ полученных данных позволил прийти к выводу, что примесь Al влияет, главным образом, на изменение параметра *c*, а одно- и двухвалентные катионы изменяют только параметр *a*. В связи с этим принято, что последние располагаются в полых каналах структуры кварца, радиус которых около 1Å. Они вытянуты вдоль винтовой оси третьего порядка кварца. Алюминий обычно замещает кремний в кремнекислородных тетраэдрах.

Таким образом, схемы возможных изоморфных замещений в кварце, по В. А. Франк-Каменецкому [1960]:

$$Si^{4+} \longrightarrow Al^{3+} + R^{+}$$

$$2Si^{4+} \longrightarrow 2Al^{3+} + R^{2+},$$

где R^{+} = Li, Na . . .; R^{2+} = Ca, Mg, Fe . . .

Подтверждением этого может служить наличие прямой зависимости между содержанием алюминия и суммой одновалентных катионов [Bambauer, 1961]. Различные пути изоморфных замещений требуют установления зависимости между содержаниями алюминия и суммой одно- и двухвалентных катионов.

Намеченные схемы изоморфизма широко распространены в минералах класса силикатов (особенно в полевых шпатах и других каркасных силикатах).

Наличие в структуре кварца довольно крупных сквозных полых каналов создает благоприятные условия для проникновения в кварц таких крупных катионов, как Li^{+} (ионный радиус 0,68Å), Na^{+} (0,98), Ca^{2+} (1,04), Fe^{2+} (0,80), Mg^{2+} (0,74), Fe^{3+} (0,67), а также становится возможной их миграция в структуре. С этим связано наличие незначительной ионной проводимости в кварце (особенно в окрашенных разностях его) [Пшибрам, 1959].

Сложнее осуществляется процесс замещения Si → Al, ионные радиусы которых соответственно равны 0,39Å и 0,57Å (разница достигает 46%). Учитывая, что при образовании кремнекислородного тетраэдра расстояние Si—O составляет 1,62Å, т. е. происходит уплотнение атомов в среднем на 6%, следует отчетливо представлять, что внедрение в такие тетраэдры более крупного по размеру алюминия возможно лишь при определенных термодинамических условиях и сопровождается увеличением размеров тетраэдров (главным образом параметра *c* решетки кварца, так как увеличение размеров в поперечном направлении компенсируется сокращением размеров полых каналов и существенного влияния на параметр *a* не оказывает). Наиболее благоприятны для внедрения алюминия (как главной примеси) в структуру кварца следующие условия.

1. Светлую окраску обычно имеют внешние зоны кристаллов. Регенерированные области даже кристаллов мориона бесцветны. Эти части кристаллов образуются при более низких температурах. Значит с повышением температуры кристаллизации кварц захватывает больше примесей. Это согла-

суется с мнением В. И. Вернадского [1954] о расширении пределов изоморфизма с повышением температуры кристаллизации минерала. При этих условиях и количество дефектов структуры, связанных с внедрением чуждых данному минералу элементов, будет значительно больше [Мотт, Герни, 1950].

2. Количество примесей в кварце пропорционально их содержанию в минералообразующем растворе, что, в свою очередь, зависит от состава окружающих горных пород. Понятно, что окрашенные кристаллы, содержащие повышенное количество алюминия, образуются в породах, богатых глиноземом (линзы флогопита, кварцево-слюдистые сланцы, пегматиты).

Наличие периодически повторяющейся зональности окраски кристаллов кварца свидетельствует о пульсационном характере процесса минералообразования и о периодической смене термодинамических и химических условий кристаллизации кварца.

Механизм появления дымчатой окраски кварца. Главной особенностью дымчатой окраски кварца является ее исчезновение (выцветание) при нагревании кристалла до 400° С. Под влиянием жесткого излучения (рентгеновских или радиоактивных лучей) окраска восстанавливается. При этом зачастую густота ее усиливается и более отчетливо проявляется зональное распределение. Так, можно вызвать окраску некоторых прозрачных кристаллов. Однако даже длительное облучение кристаллов горного хрусталя из гнезд в карбонатных породах в противоположность образцам, взятым из гнезд в других породах (сланцы, гранодиориты), не вызывало появление в них сколько-нибудь заметной окраски. Это привело уже первых исследователей к выводу, что окраска кварца связана не с простым влиянием хромофоров, а с более сложными электронными процессами. Одновременно распределение окраски в кристаллах указывало на связь ее с примесями.

Воззрения исследователей по этому вопросу можно разделить на две группы.

1. Вначале предполагалось [Леммлейн, 1944], что окраска возникает в результате возбуждения элемента-красителя при облучении. Таким хромофором считалось железо, которое входило в структуру кварца, и окраска кварца появлялась в результате перехода $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. При нагревании кварца осуществлялся обратный переход $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Трехвалентное железо вызывает красно-бурые окраски, а при незначительном его содержании светло-бурые (дымчатые). Двухвалентное железо — более слабый хромофор. Присутствие его может вызывать зеленую окраску, которая при незначительном содержании примеси будет достаточно бледной и практически неразличимой.

2. Развитие учения о физике твердого тела позволило связать строение кристаллических веществ с их свойствами. Было установлено, что окраска может появиться даже в веществах, в которых обычно элементы-хромофоры отсутствуют. Это явление связано с наличием в структуре вещества определенных дефектов, которые вызывают повышенное поглощение света кристаллом и являются так называемыми центрами окраски.

Простейшие дефекты структуры — это вакантные узлы, образованные по Френкелю (положительный или отрицательный ион перемещается в междуузловое пространство) и по Шоттки (положительные и отрицательные ионы перемещаются на поверхность кристалла).

Один из наиболее распространенных типов центров окраски *F*-центр. Он представляет отрицательную ионную вакансию и удерживаемый ею электрон. Вакансия заполнена каким-либо избыточным катионом, при ионизации которого появляется необходимый для этого центра электрон ($R^\circ \rightarrow \rightarrow R^+ + \bar{e}$). Интересно, что окраска зависит только от наличия *F*-центра и не зависит от катиона, дополнительно вводимого в вакантные узлы решетки.

Интенсивность окраски пропорциональна дополнительному количеству атомов, вошедших в кристаллическую решетку, в которой могут быть и другие типы центров окраски. Не вызывает сомнений, что в одном и том же кристалле могут присутствовать различные типы дефектов.

Тип центров окраски кварца физиками изучен еще недостаточно. В настоящее время его можно представить по типу дефектов по Френкелю. Замещение кремния алюминием с компенсацией освободившейся связи кислорода катионами, располагающимися в пространствах между тетраэдрами, можно представить как удаление одновалентного катиона из узла решетки (центр тетраэдра) в междуузловое пространство.

Механизм окраски минерала связан с поглощением света определенной длины волны [Стишов, 1960]. Электроны, входящие в состав атомов химических элементов, в соответствии с первым квантовым числом располагаются на определенных расстояниях от ядра, образуя электронные оболочки, отвечающие величинам энергетических состояний электронов. Таким образом, для каждого атома существует периодическое потенциальное поле, в котором разрешенные уровни нахождения электронов чередуются с запрещенными зонами. Электроны в атомах имеют определенную величину энергии, зависящую от их расстояния от ядра, и не могут находиться на уровнях в пределах запрещенных зон.

При образовании минерала, представляющего собой соединение двух и более атомов, происходит расщепление энергетических уровней последних в зоны, однако, непрерывного энергетического спектра поля не образуется, а сохраняется его периодичность с чередованием разрешенных и запрещенных зон (по величине энергии электронов). Упрощенная схема указанного явления изображена на рис. 3. Такое строение энергетического поля возможно для минералов с неискаженной кристаллической решеткой.

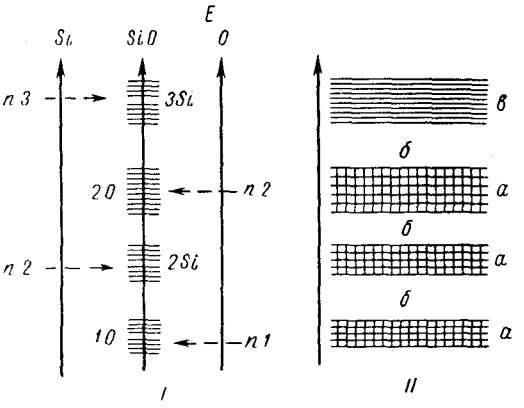


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней атомов Si и O и их расщепление на зоны *I* и распределение зон в кристаллах *II*.

Зоны: *а* — заполненная; *б* — запрещенная; *в* — проводимости. *E* — оси возрастания энергии электронов; *n* — уровень энергии слоя электронов.

На разрешенных уровнях в минералах может находиться ограниченное количество электронов. Обычно нижние уровни, расположенные ближе к ядру, целиком заполнены электронами, внешняя зона заполнена частично, либо вообще свободна от них. В связи с этим ее в пределах возможны различные перемещения электронов и она названа зоной проводимости (рис. 3).

При облучении минерала возбужденные электроны переходят из заполненной зоны в зону проводимости или в последующие, отвечающие более высоким уровням энергии электронов, но довольно быстро и легко возвращаются в первоначальное положение (рис. 4). При этом выделяется некоторое количество энергии, что в ряде минералов проявляется в виде свечения.

При появлении у кварца примесей двух типов (алюминий замещает кремний внутри кислородных тетраэдров, а одно- и двухвалентные катионы размещаются в полых каналах структуры) и связанных с ними дефектов кристаллической решетки нарушается периодичность потенциального поля кварца. Она выражается в появлении локальных энергетических уровней, лежащих в пределах запрещенной зоны неискаженного кристалла (рис. 4). Нижний появился благодаря примеси алюминия и назван уровнем активации. Верхний, связанный с примесью одно- и двухвалентных катионов, назван уровнем захвата. При облучении такого кварца электроны с уровня активации переходят в зону проводимости, но после прекращения облучения не возвращаются в первоначальное состояние, а «падают» на уровень захвата (рис. 4). Такой переход требует значительно меньшей энергии, чем предыдущий случай, поэтому происходит под влиянием облучения меньшей

энергии (большей длины волны). В связи с этим процесс может происходить под влиянием видимого света: в этой области спектра появляются полосы поглощения (и связанная с ними окраска минерала).

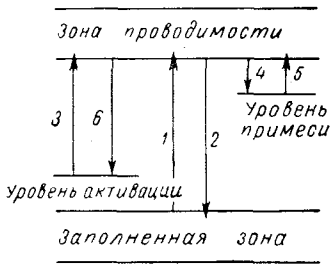


Рис. 4. Диаграмма, характеризующая механизм окраски и свечения кварца.

1, 2 — возможные пути перемещения электронов при ненарушенной структуре; *3—6* — при наличии дефектного центра окраски.

Возвращение электронов с уровней захвата на уровни активации через полосу проводимости (рис. 4) может происходить при нагревании кристалла в результате усиления теплового движения электронов. Этот процесс сопровождается выделением энергии в виде слабого свечения кристалла (термолюминесценции). Так можно объяснить появление окраски кварца в результате облучения его рентгеновскими или радиоактивными лучами (коротковолновая часть спектра, обладающая повышенной энергией) и выцветание ее при нагревании, которое сопровождается явлениями термолюминесценции [Веденеева, 1948].

Выводы

1. Окраска дымчатого кварца связана с определенными дефектами его кристаллической структуры, развивающимися в результате замещения кремния в кислородных тетраэдрах алюминием с компенсацией свободных валентностей кислорода одновалентными (натрий, литий, возможно, водород) и двухвалентными (магний, кальций, железо) ионами, располагающимися в полых каналах структуры кварца.

2. Процессы замещения Si → Al, определяющие развитие центров окраски, в связи с небольшими размерами свободного пространства в тетраэдрах и значительной разницей ионных радиусов этих элементов происходят при повышенных температурах. Количество примеси алюминия в кварце и густота его окраски зависят от концентрации алюминия в минералообразующем растворе, что в свою очередь зависит от состава боковых горных пород. Поэтому окрашенные кварцы встречаются в сланцах, пегматитах и других породах, богатых глиноземом.

3. Ведущая роль алюминия в окраске кварца обусловлена широким распространением этого элемента в земной коре (третье место по величине кларка после кислорода и кремния), а также наибольшей близостью ионных радиусов кремния и алюминия. Другие элементы имеют размеры, значительно превышающие допустимые пределы изоморфных замещений, или при близких размерах имеют одинаковую валентность (ионный радиус Ge^{4+} составляет 0,44 Å) и не вызывают необходимых для появления окраски дефектов структуры.

4. Представление о дефектной природе окраски кварца, связанной с появлением в нем изоморфной примеси алюминия, согласуется с данными, полученными при выращивании и исследовании искусственных кристаллов кварца с дымчатой окраской [Цинобер, Самойлович, Гордиенко, 1965; Франк-Каменецкий, Каменцев, 1962].

5. Дымчатые разности кварца обладают повышенным поглощением света не только в видимой, но и в ультрафиолетовой области спектра. Последнее сохраняется и в стекле, выплавленном из дымчатого кварца, что несколько снижает его качество как сырья для оптических изделий.

ЛИТЕРАТУРА

Веденеева Н. Е. Центры свечения и центры окраски дымчатого кварца. ДАН СССР. т. 60, № 5, 1948.

Вернадский В. И. Парагенезис химических элементов в земной коре. Избр. соч., т. 1. Изд-во АН СССР, 1954.

Каменцев И. Е. О положении примесей в структуре кварца. ЗВМО, ч. 94, вып. 6, 1965.

Карякин А. Е. О зависимости окраски кристаллов кварца от химического состава пород, вмещающих хрустальные гнезда. В сб. Кристаллография. Изд. ЛГИ, 1954.

Леммлейн Г. Г. Способность кристаллического кварца и выплавленного из него стекла окрашиваться при облучении. ДАН СССР, т. 43, № 6, 1944.

Леммлейн Г. Г. Распределение окраски в кристаллах кварца. Тр. Ин-та кристаллографии, вып. 6, 1951.

Леммлейн Г. Г., Осадчев Б. Я. Вертикальное распределение в жиле бесцветных и дымчатых кристаллов кварца. ДАН СССР, т. 50, 1950.

Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ, 1950.

Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, 1959.

Стишов С. М. Об окраске минералов, связанной с дефектами их структуры. ЗВМО, ч. 89, вып. 2, 1960.

Франк-Каменецкий В. А. По поводу проявления микроизоморфизма в кварце. Кристаллография, т. 5, № 4, 1960.

Франк-Каменецкий В. А., Каменцев И. Е. Влияние структурных примесей на параметры решетки синтетического кварца. Тр. ВНИИП, вып. 6, 1962.

Цинобер Л. И., Самойлович М. И., Гордиенко Л. А. Некоторые особенности дымчатой окраски в кристаллах кварца с примесью алюминия и германия. Кристаллография, т. 10, вып. 6, 1965.

Ченцова Л. Г., Веденеева Н. Е. Состояние примесей, внедренных в решетку дымчатого кварца. ДАН СССР, т. 68, № 2, 1949.

Bambauer H. U. Schweiz. Mineralogische u. Petrographische Mitteilungen. Bd. 41, H. 2, 1961.

O'Brien M. C. M. Proc. Roy. soc., vol. A 231, № 1186, 1955.

Cohen A. G. J. chem. phys., 25, № 5, 1956.

Konno H. Sci. rep. Tohoky. univ., 3 ser. (Mineral., petrol. and econ. geol.), vol. 9, № 2, 1965.