

Г. П. БАРСАНОВ, М. Б. ЧИСТЯКОВА, М. Е. ЯКОВЛЕВА

ТЕРМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХАЛЦЕДОНА

Халцедон — скрытокристаллическая тонковолокнистая разновидность кварца — обладает несколько отличными от него физическими свойствами, в числе которых отмечается иное поведение при нагревании. Для кварца при температуре около 573° характерен легко обратимый $\alpha \rightleftharpoons \beta$ переход, который на кривой ДТА выражается эндотермическим пиком. Четкость пика такова, что позволила А. И. Цветкову [1] разработать метод, с помощью которого можно определять процентное содержание кварца в горных породах. На термограммах халцедона эндотермический пик, соответствующий переходу в β -кварц, в одних случаях отсутствует, а в других выражен слабо и растянут.

Это явление Пельто (Pelto) [2] объясняет тем, что на границах соприкасающихся волокон халцедона возникают напряжения, вызываемые разной их ориентировкой, и нивелирующие проявление термоэффекта. При этом чем больше разница в ориентировке, тем сильнее напряжения и их маскирующее и сдвигающее действие на тепловой эффект. Тончайшее измельчение халцедона — до величины зерна, равного приблизительно размерам индивидуальных зерен минерала, приводит к появлению термического эффекта [2].

В термографической лаборатории ИГЕМ были получены дериватограммы 20 образцов халцедона из коллекций Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана. Навески — от 1,135 до 3,000 г.

Исследованные образцы халцедона генетически связаны с эффузивными породами и лишь образец из Московской области — с окремненными известняками. Среди подобранных образцов присутствует халцедон, образующий самостоятельные выделения, халцедон, слагающий агат и частично кремень, а также разновидность халцедона — кварцит. Для сопоставления полученных результатов с микрокриптокристаллическим кварцем исследованы три образца последнего.

Характеристика изученного материала сведена в таблицу, а дериватограммы представлены на рис. 1. Ниже приводится анализ полученных данных.

В исследованных образцах халцедона потеря веса колеблется от 0,35 до 3,4%. По типу кривых ДТГ и ТГ, характеризующих динамику изменения веса, халцедоны можно разделить на две группы: с малой и большой потерей веса. Первая группа объединяет образцы с потерей веса, не превышающей 1%, третья часть или половина которой приходится на интервал от начала нагревания до $200\text{—}250^{\circ}$ (максимум колеблется в пределах $70\text{—}110^{\circ}$). Эта потеря хорошо фиксируется на кривой ДТГ. Остальная потеря происходит постепенно либо до 600° и более, либо никак не отражается на ДТГ, либо проявляется в виде очень слабого растянутого прогиба.

Во второй группе объединены халцедоны с потерей веса от 1 до 3,4%, на кривой ДТГ которых хорошо фиксируется прогиб в интервале от начала нагревания до 250° (отклонения до $200\text{—}300^{\circ}$; с максимумом от 75 до 125°). Но для халцедонов этой группы в отличие от первой характерна также потеря веса в интервале от $200\text{—}300$ до $625\text{—}750^{\circ}$

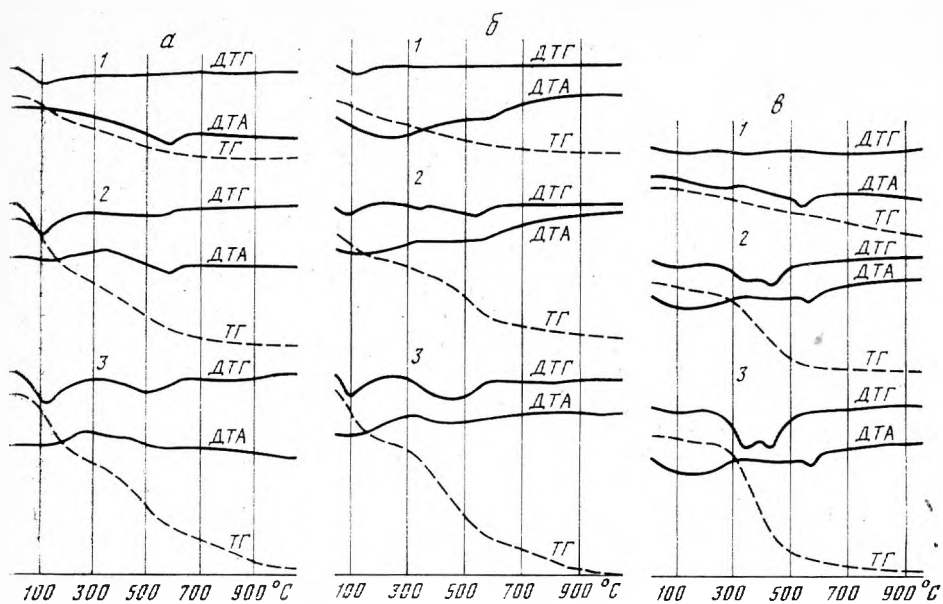


Рис. 1. Дериватограммы халцедона и кварца

а — белый непрозрачный халцедон: 1 — кахолонг, обр. 29034; навеска 3 г, потеря веса 0,35%; 2 — кахолонг, обр. 70189; навеска 3 г, потеря веса 0,74%; 3 — желтовато-белая оторочка кремня, обр. 45515; навеска 2 г, потеря веса 1,5% *б* — полупрозрачный халцедон: 1 — бледно-молочно-белый, обр. 34377; навеска 2 г, потеря веса 0,5%; 2 — бледно-сероватый, обр. 4; навеска 1 г, потеря веса 1,0%; 3 — бледно-буроватый, обр. 71270; навеска 1,5 г, потеря веса 2,1% *в* — кварц: 1 — микрокристаллический, обр. 35; навеска 2,9 г, потеря веса 0,3%; 2 — микрокристаллический, обр. 45061; навеска 2 г, потеря веса 0,83%; 3 — микрокристаллический, обр. 7; навеска 1,8 г, потеря веса 1,3%

(максимум 410—580°). Второй прогиб кривой ДТГ более растянут, чем первый. Меняется также конфигурация кривых ТГ. Они приобретают отчетливо выраженную ступенчатость с пологим наклоном от 650 до 1000°.

При выяснении особенностей двухступенчатой потери веса халцедоном второй группы установлено, что исследованные образцы в свою очередь можно подразделить на две группы. Для группы, которую составляет непросвечивающий халцедон белого цвета, одинаковая или очень близкая потеря веса на обеих ступенях. У второй группы потеря веса на второй ступени (200—750°) всегда больше, чем на первой (до 300°) и превышает первую в 1,3—4,5 раза. Эти халцедоны полупрозрачны или просвечивают в тонких сколах. Кроме описанных выше явлений, у всех исследованных халцедонов происходит потеря веса при еще более высоких значениях температуры (от 700 до 1000°) (исключение составляет обр. 29034 с самой низкой потерей веса — 0,35%). Высокотемпературную потерю веса отражает пологий наклон кривой ТГ, наибольшая величина ее составляет около 0,4%. Намечается прямая зависимость третьей высокотемпературной потери от общей потери веса.

Изложенный выше анализ поведения халцедона при нагревании вполне согласуется с существующим мнением, что в халцедоне имеются закрытые и открытые поры. Это ранее было установлено при исследовании халцедона под электронным микроскопом [4]; размеры пор колеблются от 1—2 до 0,1 мкм. Кроме того, с помощью электронного микроскопа также доказано [5], что в халцедоновом агате с губчато-пористой текстурой закрытые поры имеют форму, близкую к сферической; размеры их около 0,1—0,01 мкм в диаметре, количество — от 50

до 150 на 1 мкм; наблюдалось линейное расположение пор, возможно, соответствующее границам волокон.

Термографические исследования хальцедона показали, что при нагревании открытые поры теряют заполняющее их вещество в более узком температурном интервале, т. е. до 250°, а при закрытых порах, постепенно разгерметизирующихся, процесс потери веса растягивается до 600—700 и даже 750°. Четкая граница между этими интервалами на кривых ДТГ свидетельствует о резком разделении двух видов пор. Третий этап потери веса, протекающий при высоких значениях температуры, возможно, связан с разгерметизацией наиболее мелких пор, присутствующих в хальцедоне в подчиненном количестве и хорошо улавливаемых лишь при больших навесках исследуемого материала.

Как сказано выше, для сопоставления полученных дериватограмм хальцедона с кварцем были сняты три образца последнего, характеризующиеся микро- и макрокриптокристаллической зернистостью. Исследованные образцы отнесены к кварцу на основании характерных для него интенсивностей отражения (110, 102 и 111) на дифрактограммах [6]. Общая потеря веса их составляет от 0,30 до 1,3%. При небольшой потере веса (обр. 35—0,3%) кривая ТГ имеет главный наклон от начала нагревания до 1000°. Она отличается от кривой хальцедона с такой же потерей (обр. 29034—0,35%) тем, что не имеет ступенчатости до 600°, характерной для хальцедона. Кроме того, кривая ДТГ кварца не имеет прогибов.

При более значительной потере веса (0,83, 1,3%) кривые ДТГ и ТГ кварца еще резче отличаются от кривых хальцедона с аналогичной потерей. Дериватограммы кварца свидетельствуют об очень слабо развитой открытой пористости и о присутствии двух совершенно обособленных этапов потери веса: один наблюдается в интервале 200—400° с максимумом при 350—360°, другой — в интервале 400—700° с максимумом при 535—550°. Четко выраженные на ДТГ два этапа потери веса кварца сливаются в одну крутую ступень на кривой ТГ в интервале 300—500°. Кроме того, у кварца отсутствует высокотемпературная потеря веса, наблюдаемая у хальцедона.

Из изложенного следует, что потеря веса при нагревании хальцедона и тонкозернистого кварца, который часто отождествляется с хальцедоном, протекает по-разному.

Наконец, на исследованных образцах хальцедона хорошо прослеживается связь интенсивности реакции превращения его в β -модификацию с величиной потери веса.

При потере веса до 0,7% эндотермический эффект перехода хальцедона в высокотемпературную β -модификацию выражен так же, как у микрокристаллического кварца. Последний, как уже известно [7], в отличие от обычного кварца, не дает резко выраженного эндотермического эффекта, и на кривой ДТА наблюдается широкий плавно растянутый прогиб, иногда трудно различимый. Температура инверсии не зависит от размера кристаллов при величине их более 0,05 мкм [7]. Температура максимума инверсионного пика исследованных образцов хальцедона колеблется от 574 до 584°. У хальцедона с потерей веса от 1 до 1,2% наблюдается еще большее выполаживание кривой, и иногда переход в β -модификацию на ней трудно различим. При потере веса от 1,6 до 3,4% инверсионный переход хальцедона на кривой не фиксируется.

Как считают М. Л. Кейт и О. Ф. Туттл [3], отсутствие термического эффекта в поликристаллическом теле следует объяснять тем, что во время нагревания возникает дифференциальное одностороннее давление (стресс) в отдельных кристаллах нераздробленного материала, который представляет собой мозаику из мелких различно ориентированных зерен. Такого рода дифференциальный стресс вызывает, по-видимому, возрастание температуры превращения некоторых инди-

видуальных кристаллических частиц, что приводит к растягиванию термического эффекта на значительный интервал температур.

Наши исследования позволяют предположить, что дифференциальное одностороннее давление вызывается увеличением давления при нагревании в закрытых порах за счет расширения газов и воды, заполняющих их. При инверсии кварца, сопровождаемой изменением его объема, происходит также вскрытие большого количества закрытых пор и освобождение их от содержимого. При большом количестве газов и воды во включениях их вскрытие сопровождается сглаживанием инверсионного эффекта. При низком содержании закрытых пор дополнительного увеличения давления за счет расширения вещества, заключенного в порах, не возникает, и инверсия халцедона в β -модификацию проявляется достаточно четко. Что же касается микрокристаллического кварца, то в нем основная масса закрытых пор освобождается от «наполнителя» до 500° и поэтому не оказывает влияния на инверсионный переход в β -модификацию, который проявляется четко.

Таким образом, мы не прослеживаем связи инверсионного эффекта со степенью измельчения материала. Вероятно, наблюдаемая М. Л. Кейтом и О. Ф. Туттлом [3] зависимость между интенсивностью инверсионного эффекта и степенью измельчения материала объясняется тем, что при более тонком истирании пробы происходит разрушение закрытых пор.

На вопрос о том, чем заполнены поры в халцедоне, в литературе нет однозначного ответа. Одни исследователи считают, что их заполняет вода [4, 8, 9], которая, по данным Е. В. Искуль [10], при нагревании халцедона выделяется из него постепенно, начиная с 50° , а при $350\text{--}400^\circ$ выделение идет в 4—6 раз быстрее, чем при низких температурах. Считается также [11], что вода в халцедоне не кристаллизационная, а удерживается капиллярными и адсорбционными силами; значительная часть ее теряется при высушивании халцедона при комнатной температуре или при нагревании до температуры около 100° . Эта вода находится в микроскопических или субмикроскопических открытых, связанных между собой каналах или между волокнами. Вода может также находиться в закрытых порах, тогда она выделяется при температуре порядка $350\text{--}800^\circ$. Вместе с ней выделяется вода, связанная в виде группы (ОН), входящая в структуру халцедона и замещающая кислород в тетраэдрах SiO_4 , расположенных в деформированных и неупорядоченных участках между соседними смыкающимися волокнами. Присутствие в халцедоне небольшого количества молекулярной (цеолитной) воды доказано методом инфракрасной спектроскопии [12].

И. В. Хворова и А. Л. Дмитрик [13] допускают, что многие мельчайшие (0,05 мкм и менее) сферические образования (пузырьки) в халцедоне содержат газы, что, по их мнению, доказывается обилием в некоторых образцах таких пузырьков при очень низком 0,4—0,5% содержании воды.

Для выяснения этого вопроса было произведено определение величины прокала и содержания воды в 15 образцах халцедона и двух образцах микрокристаллического кварца. Оба определения производились из одной и той же усредненной пробы.

Если пренебречь потерей газов, происходящей при растирании материала во время подготовки его к анализу, а также присутствием органического вещества в нем, то разницу от вычитания воды из прокала можно принять за содержание газовой фазы в исследуемых образцах. Из полученных таким образом данных, отражающих содержание воды и газа в халцедоне и кварце (см. таблицу) видно, что содержание воды достигает 1,71%, а газа — 2,3%, при этом имеются халцедоны, у которых поры заполнены только водой или только газом, однако преобладают халцедоны, в которых присутствуют и вода и газ. Мы не распола-

Характеристика исследованных образцов

Образец	Название	Месторождение	Характеристика макро- скопическая	Потеря веса, ТГ	Потеря прокала		Интервалы потери веса (ДТГ, °С)		Отношение потери веса 2 : 1 (ТГ)	Температура инверсии (максимум)
					газ	H ₂ O	1	2		
63966	Халцедоновый агат	Крым, Карадаг	Полупрозрачный, бледно-розовый	0,4	0,42	Не обн.	до 200	до 1000 полого	2	579
34377	Халцедон	Армения	Просвечивает, бледно-молочно-белый	0,5	Не обн.	0,46	до 200	до 650	1,3	581
2	Халцедоновый агат	Кавказ	Просвечивает, молочно-белый	0,7	—	—	до 200	до 610	2	ок. 580
4	Халцедон	Забайкалье	Полупрозрачный, бледно-сероватый	1,0	—	—	до 200	до 625	2	Слабо пере- гибается
3391	Халцедон	Исландия	Просвечивает, молочно-белый	1,2—1,3	0,49	0,68	до 225	до 700—750	3—4,5	ок. 580
45515а	Халцедоновый крем- мень	Кавказ	Просвечивает, бурый	1,06	0,48	0,76	до 250	до 700	3,7	Слабо растя- нут
6	Халцедон	Забайкалье, р. Зея	Полупрозрачен, бледно-сероватый	1,2	0,55	0,62	до 250	до 700	ок. 3	ок. 574
3435	Халцедон	о-в. Цейлон	Полупрозрачный, бледно-сероватый	1,6	0,35	1,06	до 250	до 700	2	Нет
17841	Халцедон	Фарерские острова	Полупрозрачный, бледно-сероватый	1,6	Не обн.	1,71	до 250	до 625	2,3	»
41995	Халцедон	Урал, Гумбейка	Полупрозрачный светло-буроватый	1,9	0,26	1,38	до 250	до 650	2,5	»
71270	Халцедон	Московская обл., Ступино	Полупрозрачный, светло-буроватый	1,9—2,1	1,18	0,68	до 250	до 600—650	1,6—2	»
3385	Халцедон	Исландия	Полупрозрачный, бледно-желтоватый	3,4	2,31	1,09	до 250	до 625	2,7	»
29034	Халцедоновый ка- холонг	Нерчинский округ	Не просвечивает, белый	0,35	0,04	0,24	до 250	до 800 полого	1	584
70190	Халцедоновый ка- холонг	Армения	Не просвечивает, белый	0,47	0,62	Не обн.	до 260	до 650	1	577
39029	Халцедоновый ка- холонг	Северный Кавказ	Не просвечивает, белый	0,54	0,46	0,26	до 250	до 625	1	577
70189	Халцедоновый ка- холонг	Армения	Не просвечивает, белый	0,74	0,41	0,23	до 250	до 600	1	580

45515	Халцедоновый кремль (корка)	Кавказ	Не просвечивает, желтоват-белый	1,5	0,67	1,44	до 300	до 700	1	Слабо, ок. 575
73515	Кварцин	Московская обл., Ступино	Просвечивает, светло-молочно-белый	1,38	—	—	до 250	до 670	2,8	Слабо, перегибается 554
35	Кварц тонкозернистый	Забайкалье, Адуно-Чолон	Непрозрачный, белый	0,3	—	—	полого до 1000			
45061	Кварц микрокристаллический	Кольский полуостров	Непрозрачный, белый	0,83	0,13	0,38	до 200; до 410; до 600			571
7	Кварцевый каолинг	Казахстан	Непрозрачный, белый	1,3	0,21	1,02	до 200; до 400; до 600			577

гаем данными о том, заполнены ли поры последних газовой-водной смесью или присутствуют раздельно поры с газом и водой.

Среди исследованных халцедонов с порами, заполненными газом и водой, чаще встречаются такие, у которых воды по весу в 1,1—6 раз больше газа, но присутствуют также и образцы, у которых вес газа почти вдвое больше, чем воды.

Сопоставление весового количества газа и воды с прозрачностью халцедона позволило установить следующее: 1) в полупрозрачном бледно-розовом и непрозрачном белом халцедонах отсутствует вода и содержится примерно равное количество газа—0,42 и 0,62% (обр. 63966 и 70190); 2) в полупрозрачном почти бесцветном и просвечивающем молочно-белом халцедонах не обнаружен газ, содержание воды соответственно 1,71% и 0,46% (обр. 34377 и 17841); 3) в бледно-желтоватом полупрозрачном халцедоне содержание газа превышает содержание воды в 2,1 раза (обр. 3385), в белом непрозрачном — в 1,8 раза (обр. 70189) при пятикратном преобладании суммы газа и воды в первом по сравнению со вторым; 4) в полупрозрачном бледно-сероватом (обр. 3435) и светло-буроватом халцедонах (обр. 41995) содержание воды в 3—5,3 раза больше, чем газа, как и в непрозрачном белом криптокристаллическом кварце воды больше газа в 3—5 раз при суммарном преобладании воды и газа в полупрозрачном халцедоне по сравнению с непрозрачным кварцем.

Все приведенные сопоставления свидетельствуют об отсутствии связи между прозрачностью халцедона и весовым содержанием в нем воды и газа, заполняющих поры. По-видимому, прозрачность и просвечиваемость халцедона не зависят от того, заполнены в нем поры водой, газом или тем и другим, а зависят от размеров закрытых пор, количества их и равномерности распределения. При исследовании стекла было показано, что наиболее сильное помутнение его связано с бесчисленными мельчайшими газовыми пузырьками, при этом наибольшая дифракция возникает в том случае, когда размеры включений немногим больше длины волны красного света, т. е. по диаметру равна 1 или 2 мкм [14].

По аналогии со стеклом связать белый цвет с размером закрытых пор и их равномерным распределением мы можем только для молочно-белого халцедона, просвечивающего в тонких краях. Однако мы не располагаем данными, какой оптимальной величины должны быть эти поры. Нам известно только, что у них (обр. 34377, 3191 и 2) потеря веса, связанная с закрытыми порами, превышает потерю веса для открытых пор. К непрозрачным белым халцедонам — каолингам с одинаковой потерей веса при открытых и закрытых порах приведенное выше объяснение

риала, тогда как молочный цвет у просвечивающего халцедона вызывается закрытыми порами оптимального размера и количества. Состав вещества, заполняющего поры, не оказывает влияния на белый цвет и прозрачность.

5. Поры в халцедоне бывают заполнены только газом, только водой, но чаще и водой и газом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Цветков А. И.* О количественном определении кварца в горных породах методом термического анализа.— Докл. АН СССР, 1952, 37, № 1.
2. *Pelto C. R.* A study of chalcedony.— Amer. J. Sci., 1956, 254, N 1.
3. *Кейт М. Л., Туттл О. Ф.* Значение вариаций точки превращения кварца.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. ИЛ, 1954.
4. *Folk R. L., Weaver C. E.* A study of the texture and composition chert.— Amer. J. Sci., 1952, 250, N 7.
5. *Monroe E. A.* Electron optical observations of fine-grained silica minerals.— Amer. Mineralogist, 1964, 49, N 3/4.
6. *Яковлева М. А., Свешникова О. Л., Бут Т. С.* О рентгеновской диагностике кварца и халцедона.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, 1976, вып. 26.
7. *Smykatz-Kloss W.* Das Hoch-Tief-Umwandlungsverhalten mikrokrystalliner Quarze.— Contribs Mineral. and Petrol., 1972, 36, N 1.
8. *Midgley H. G.* Chalcedony and flint.— Geol. Mag., 1951, 88, N 3.
9. *Weyton J. H., Williamson W. O.* Some physical properties of raw and calcined flint.— Mineral. Mag., 1951, 29, N 213.
10. *Искуль Е. В.* Сравнительное изучение грузинских агатов и карельских халцедонов. Изд. Центр. н.-и. лабор. Гостреста «Русские самоцветы», 1937.
11. *Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К.* Система минералогии. «Мир», 1966.
12. *Плюснина И. И.* Исследование скрытокристаллических разновидностей кремнезема методом ИК-спектроскопии.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 9.
13. *Хворова И. В., Дмитрик А. Л.* Электронно-микроскопическое изучение кремнистых пород и вопросы их постседиментационного формирования.— Литоология и полезные ископ. 1963, № 1.
14. *Эйтель В.* Физическая система силикатов. ИЛ, 1962.