

Г. Г. ЛЕММЛЕЙН

**ТРАВИМОСТЬ БЕСЦВЕТНЫХ И ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ  
КВАРЦА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 25 III 1947)

Давно было замечено, что у кристаллов окрашенных разновидностей кварца — дымчатого и аметиста — грани положительного и отрицательного ромбоэдров нередко различаются по своей свежести: одни — блестящие, гладкие, другие — матовые, растворенные (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Это приписывалось различию скоростей растворения самих кристаллических граней, как таковых. Но, повидимому, не было замечено, что в одних случаях грани положительного ромбоэдра матовые, а отрицательного — блестящие; в других же случаях, наоборот: грани положительного — блестящие, а отрицательного — матовые. Это не было поставлено в связь с различием и интенсивностью окраски в пирамидах нарастания разных граней. А, между тем, причина столь заметного различия скоростей растворения оказалась именно в этом.

Чтобы иметь возможность сравнивать травимость окрашенной и неокрашенной решеток кварца, удобнее исследовать не естественные грани кристалла, а разрезы — лучше всего перпендикулярно оси *c*.

Были исследованы\* разрезы кристаллов кварца из пегматита (Казахстан — точнее месторождение не известно), у которых, как это часто бывает, пирамиды нарастания (10 $\bar{1}$ 1) бесцветные, а (01 $\bar{1}$ 1) — дымчатые; кроме того, в кристалле было несколько тонких дымчатых зонарных слоев, проходящих как в дымчатых, так и в бесцветных пирамидах нарастания. Медленное травление разбавленной плавиковой кислотой в течение трех суток обнаружило, что окрашенные сектора в кристалле протравились гораздо интенсивнее, чем бесцветные. И чем сильнее был окрашен зонарный слой, тем глубже он растворился.

Растворение шло только с поверхности, не разрушая кристалл в глубину, что свидетельствовало об отсутствии мозаичного строения и других грубых дефектов решетки. Бесцветные участки оказались высоким рельефом на глубоко протравленном окрашенном фоне. Фигуры травления на окрашенных участках и зонах в несколько раз крупнее, чем на бесцветных. На рис. 1 помещены две микрофотографии, на которых левые стороны — неокрашенный участок кристалла с мелкими фигурами травления, а правые — примыкающий к ней окрашенный с крупными фигурами. Уровни обоих травленных поверхностей различались настолько, что для того, чтобы четко сфотографиро-

\* Работа была выполнена в 1941 г.; автореферат см. (9).

вать фигуры травления на обоих участках, потребовалось изменять фокусировку микроскопа, как это видно на снимках (верхний сфокусирован на левую сторону, нижний — на правую сторону).

Было предположено, что окраска кристалла и повышение скорости травления окрашенных участков могут быть приписаны особому состоянию примеси, захваченной кристаллом во время роста. Исходя из этого предположения, были сделаны еще следующие испытания нескольких разрезов одного и того же кристалла, из которых по одному разрезу были: 1) полностью обесцвечен нагреванием до 350—400° С; 2) обесцвечен нагреванием выше 575° С, т. е. проведен через  $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ -превращение; 3) обесцвечен нагреванием до 400° С и вновь окрашен рентгеновским облучением (200 mAh) — кристалл окрасился равномерно во всех частях, без заметных секторов и зон; 4) обесцвечен нагревом выше  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения и окрашен рентгеновскими

лучами — результат окрашивания тот же; 5) окрашен облучением поверх естественной окраски — облучение аддитивно несколько усилило естественную окраску и окрасило ранее бесцветные участки.

Все обработанные таким образом разрезы вместе с разрезами, не подвергавшимися ни нагреву, ни облучению, были одновременно протравлены 30% HF в одной ванне, в вертикальном положении в течение двух суток. Результат травления оказался таким же. Образцы бесцветные, как обесцвеченные нагреванием, так и природные бесцветные участки кристалла, протравились по всей площади много слабее, чем окрашенные облучением разрезы или участки, имеющие природную окраску. Только в местах густой зонарной окраски, где концентрируются значительные количества адсорбированных примесей, а иногда и механически захваченных включений, после обесцвечивания

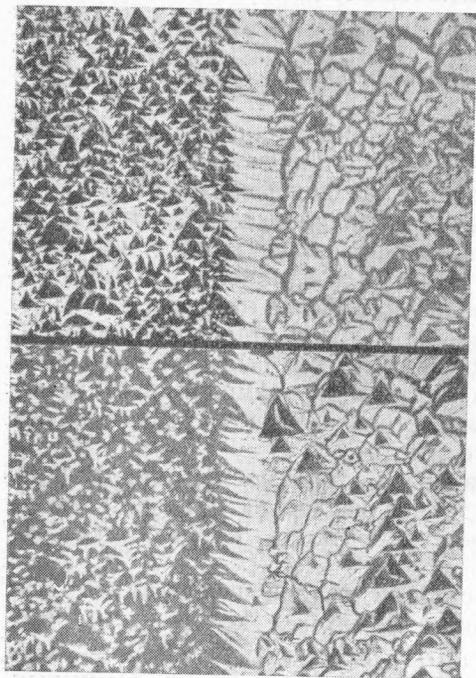


Рис. 1

нагреванием обнаруживалась несколько повышенная травимость (в зонарных слоях концентрация примесей часто столь высока, что показатель преломления кварца заметно изменяется).

Если принять примесную природу окраски кварца, то из этих опытов следует, что наличие примесей в решетке кварца еще не вызывает ни окраски, ни увеличения скорости травления, пока примесь находится в „скрытом“ состоянии. Увеличение скорости травления наступает только тогда, когда примесь облучением переведена в состояние пигмента. Окрашивание и другие корреспондирующие ему изменения свойств кристалла обусловлены не простым наличием примеси, а определенным ее состоянием в решетке.

Повидимому, скорость травления кварца увеличивается уже при крайне ничтожных, незаметных на-глаз плотностях окраски. Этим, очевидно, может быть объяснен опыт Ч. Шин-Пиао (4), обнаружившего, что при одновременном травлении кварца и облучении его ультрафиолетовыми лучами освещенные участки протравливались интенсивнее,

чем затененные. Короткие ультрафиолетовые лучи, как известно, также могут окрашивать кристаллы кварца и соляризовать кварцевое стекло.

Появление дымчатой окраски в облученных кварцах сопровождается и целым рядом других изменений свойств решетки. Показатель преломления понижается на несколько единиц пятого знака. Заметно меняются пьезо-электрические и упругие свойства кварца при облучении<sup>(5)</sup>, что уже используется для точной калибровки пьезопластин<sup>(6)</sup>.

Существует обширный ряд работ, связывающих явления катодолюминесценции, триболоминесценции и термолюминесценции кварца с окраской и со способностью окрашиваться при жестком облучении.

Наконец, И. Б. Боровским было обнаружено (личное сообщение), что пластинки кварца в рентгеновском спектрографе после длительной работы окрашиваются от облучения и начинают давать дефокусированные, расплывчатые линии спектра. Обесцвечивание нагреванием такой пластины вновь обеспечивает прежнюю резкость линий.

Большинство этих изменений свидетельствует о каких-то существенных, хотя и вполне обратимых переменах в кристаллической решетке кварца, очевидно, нарушающих ее однородность.

О примесной природе дымчатой окраски кварца и сложном ее происхождении я уже имел случай писать<sup>(7)</sup>. Дымчатая окраска кварца во многом аналогична такой же окраске многих минералов, как например: циркона, биотита, кордиерита и др., получающейся также в результате действия жесткого излучения (например, в  $\alpha$ -ореолах).

Во всех этих случаях мы имеем ту или иную форму распада метастабильной решетки. В некоторых случаях это так называемый „метамиктный“ распад<sup>(8)</sup>, в других — распад твердого раствора. В начальных стадиях этот распад может быть устранен термическим путем и кристалл возвращен в исходное однородное состояние, при низких температурах, очевидно, неустойчивое.

Распад твердых растворов и метамиктный распад, как правило, сопровождаются существенными изменениями ряда физических свойств кристаллов: цвета, показателя преломления, твердости, а также и скорости растворения.

Кристаллическая решетка кварца, выросшего при высоких температурах в магме или из пегматитового флюида (600—900° С), способна была принять около 0,01% различных примесей. В описанном примере примесь, выпадение которой из твердого раствора вызывает пигментацию (вероятно, железо), поглощалась почти в равной мере всеми гранями кристалла, о чем свидетельствует равномерное окрашивание X-лучами обесцвеченного кристалла. А активная примесь (вероятно, торий), излучение которой вызвало со временем окраску, поглощалась только гранями отрицательного ромбоэдра, о чем свидетельствует секториальное распределение природной окраски.

С понижением температуры среды ниже 150—100° С твердый раствор примеси в решетке кварца оказывается неустойчивым, и ионизирующее действие жесткого излучения активного компонента примеси дает толчок для распада раствора. Одновременно происходит и перезарядка выпадающих из раствора окислов ( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ), что придает им свойства пигмента. В течение геологического времени происходит накопление этого эффекта, приводящего к образованию интенсивной дымчатой окраски. Искусственное облучение от мощного источника приводит к тому же эффекту в течение немногих часов.

В кварце, где содержание примесей ничтожно, такой распад кристалла не может пойти далеко и всегда обратим. Степень окраски,

получаемой при облучении, для каждого образца строго ограничена известным пределом „насыщения“ и, очевидно, связана с количеством растворенной примеси, способной при ионизации дать пигмент. Дальнейшее облучение не может увеличить интенсивности окраски, поскольку вся примесь уже выпала в виде пигмента.

Описанное повышение скорости травления, как и ряд других изменений свойств облученных кристаллов кварца, также подтверждает предположение о распаде метастабильного твердого раствора как основной причине изменения свойств окрашенного кварца.

Институт кристаллографии  
Академии Наук СССР

Поступило  
25 III 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Rose, Abh. Akad. Wiss., Berlin, 217 (1844). <sup>2</sup> R. Brauns, Das Mineralreich, 275 (1903); N. J. Min., 45 (1919). <sup>3</sup> R. Weil, C. R. 191, p. 270, 380, 935 (1930). <sup>4</sup> Choong Shin-Piaw, Nature, 154, 516 (1944). <sup>5</sup> F. Seidl, Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss., 142, 467 (1933); Z. Phys., 97, 671 (1935). <sup>6</sup> C. Frondel, Am. Min., 30, 432 (1945). <sup>7</sup> Г. Г. Леммлейн, ДАН, 43, 247 (1944). <sup>8</sup> Е. Е. Костылева, Вопросы минералогии, геохимии и петрографии, 1946, стр. 27. <sup>9</sup> Рефераты работ Отделения физико-математических наук АН СССР за 1943—1944 гг., стр. 50.