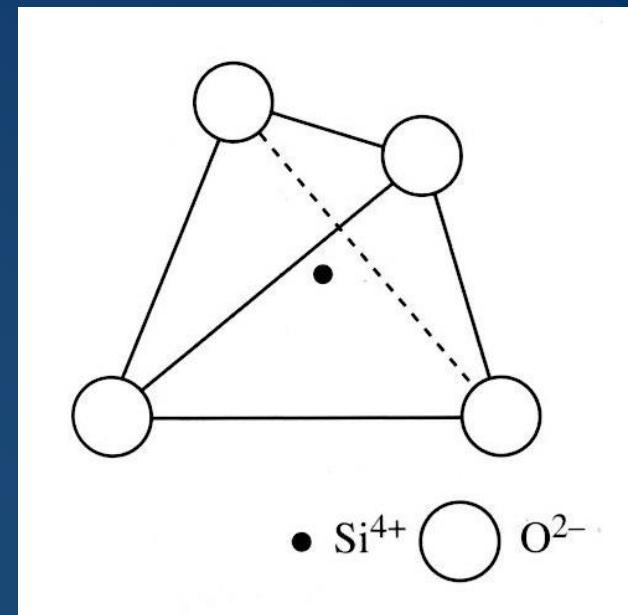


# Минералы кремнезема ( $\text{SiO}_2$ )

- $\alpha$ -кварц
- $\beta$ -кварц
- Тридимит ( $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации)
- Кристобалит ( $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации)
- Моганит
- Коэсит
- *Стишовит*
- *Сейфертит*

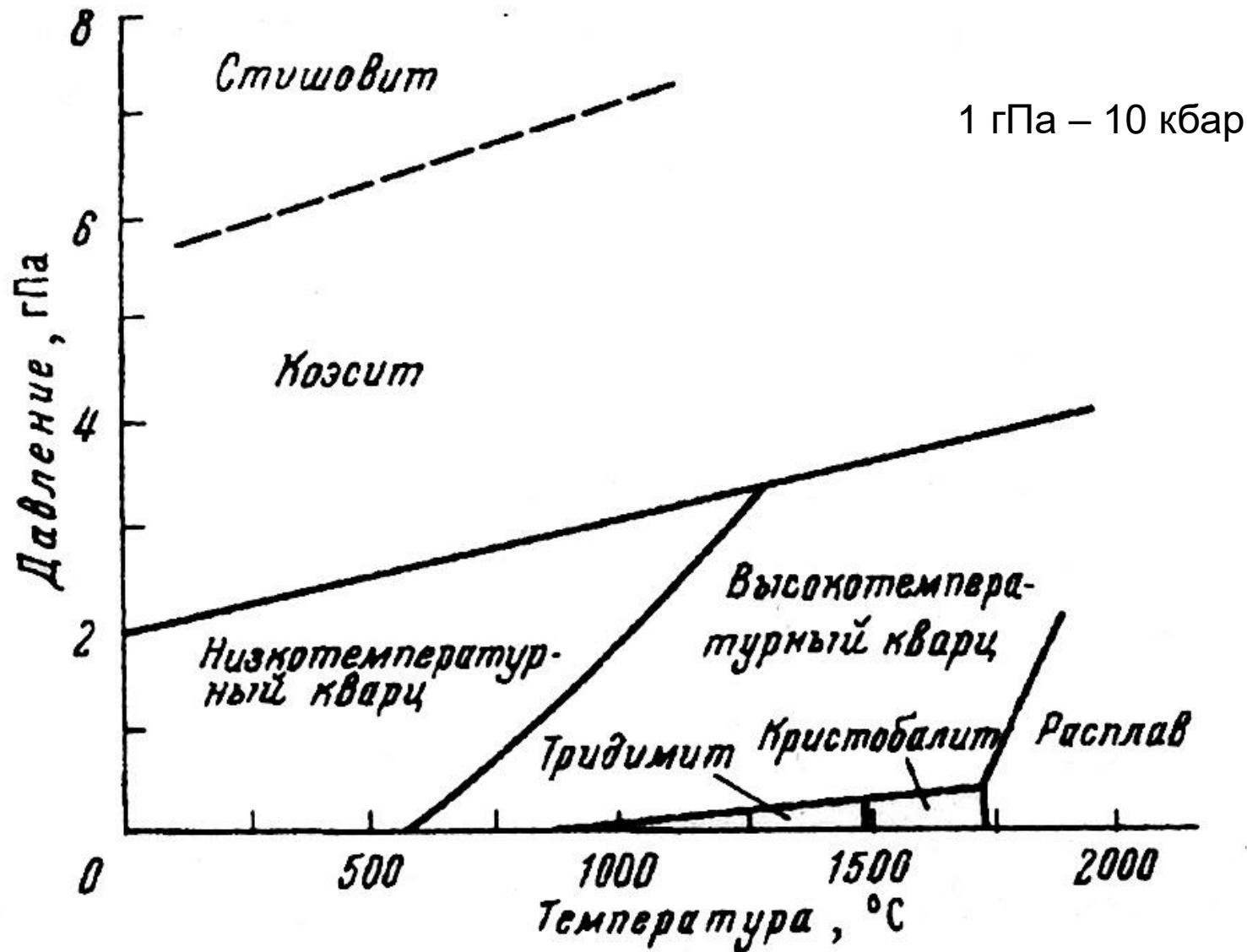


Основная структурная единица –  $(\text{SiO}_4)$ -тетраэдр

Тетраэдры соединяются вершинами, образуя бесконечный трехмерный каркас.

*Исключениями являются стишовит и сейфертит, в которых Si находится в октаэдрической позиции.*

# Минералы кремнезема ( $\text{SiO}_2$ )

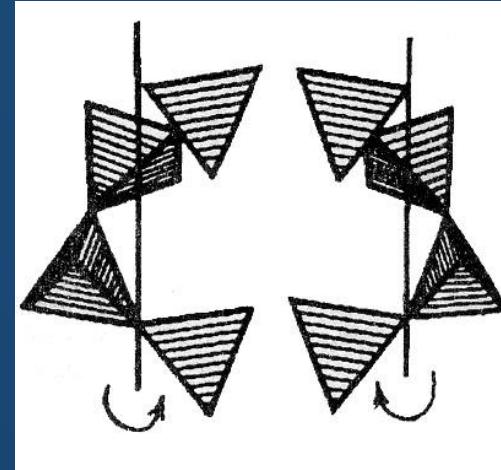
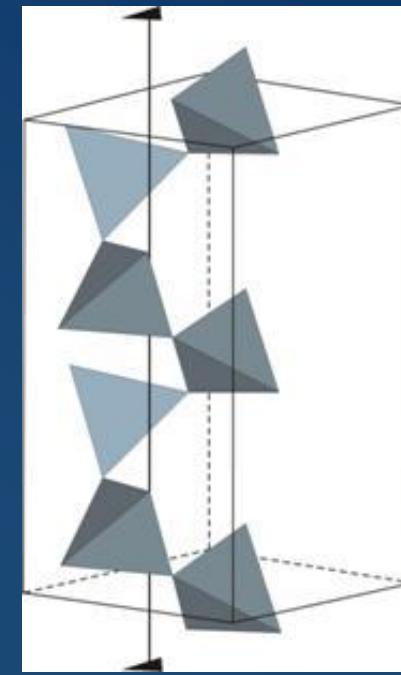
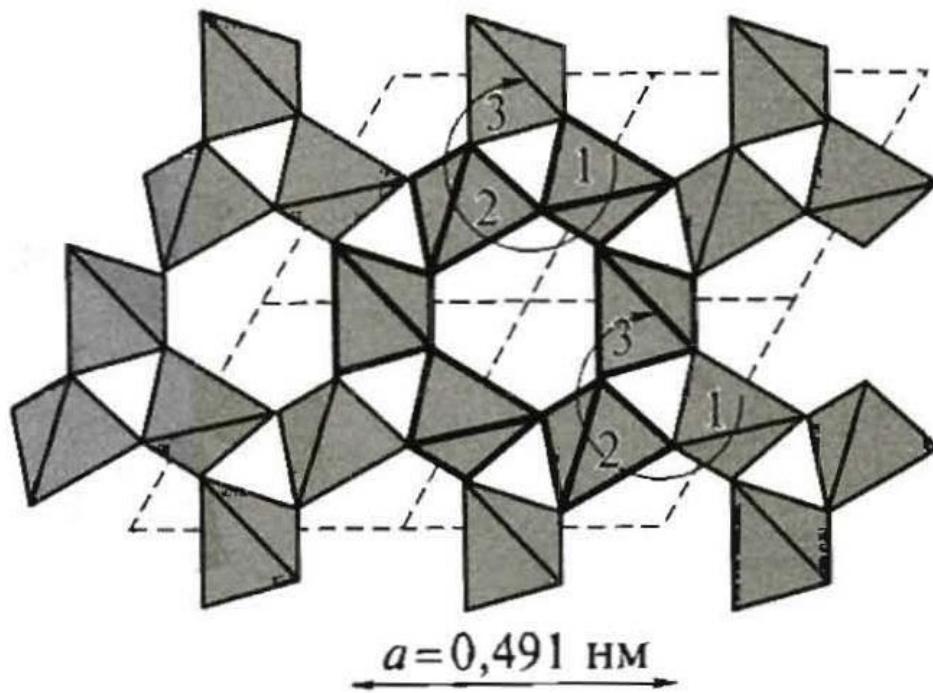


# а-кварц

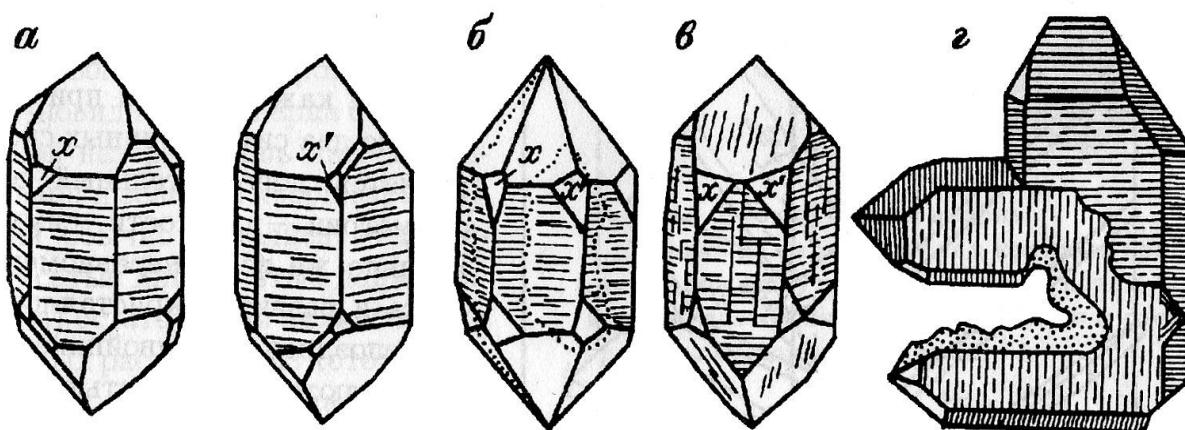
- Слагает около 12 % земной коры, является вторым по распространению после полевых шпатов.
- Большое количество разновидностей (по цвету и морфологии выделений). *Известно более 50 минералогических, ювелирных и коммерческих названий, относящихся к кварцу.*
- Известен человеку с каменного века (возможно и раньше).
- На сегодняшний день используется в самых различных сферах деятельности человека.

# Кристаллическая структура а-кварца

α-кварц (низкотемпературный, правый) тетраэдры 1,2,3 находятся на разных уровнях

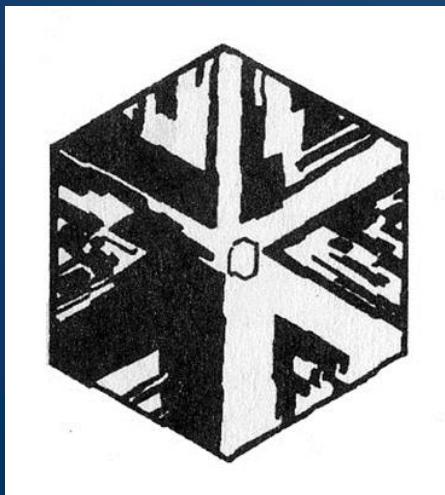


# Двойникование а-кварца



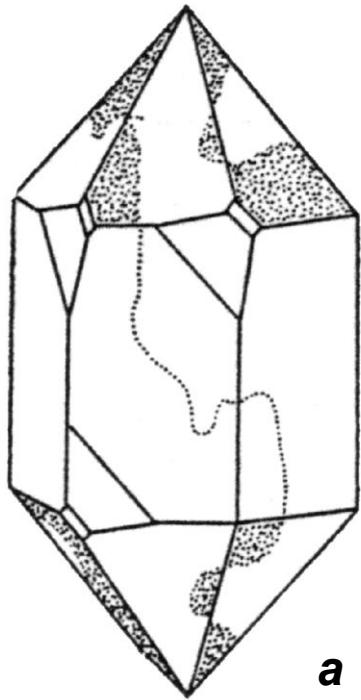
Двойникование кварца.

а — левый и правый кристаллы и двойники; б — дофинейский, в — бразильский, г — японский.



Фигура травления  
плавиковой кислотой  
бразильского двойника  
кварца

# Двойникование а-кварца



*а*



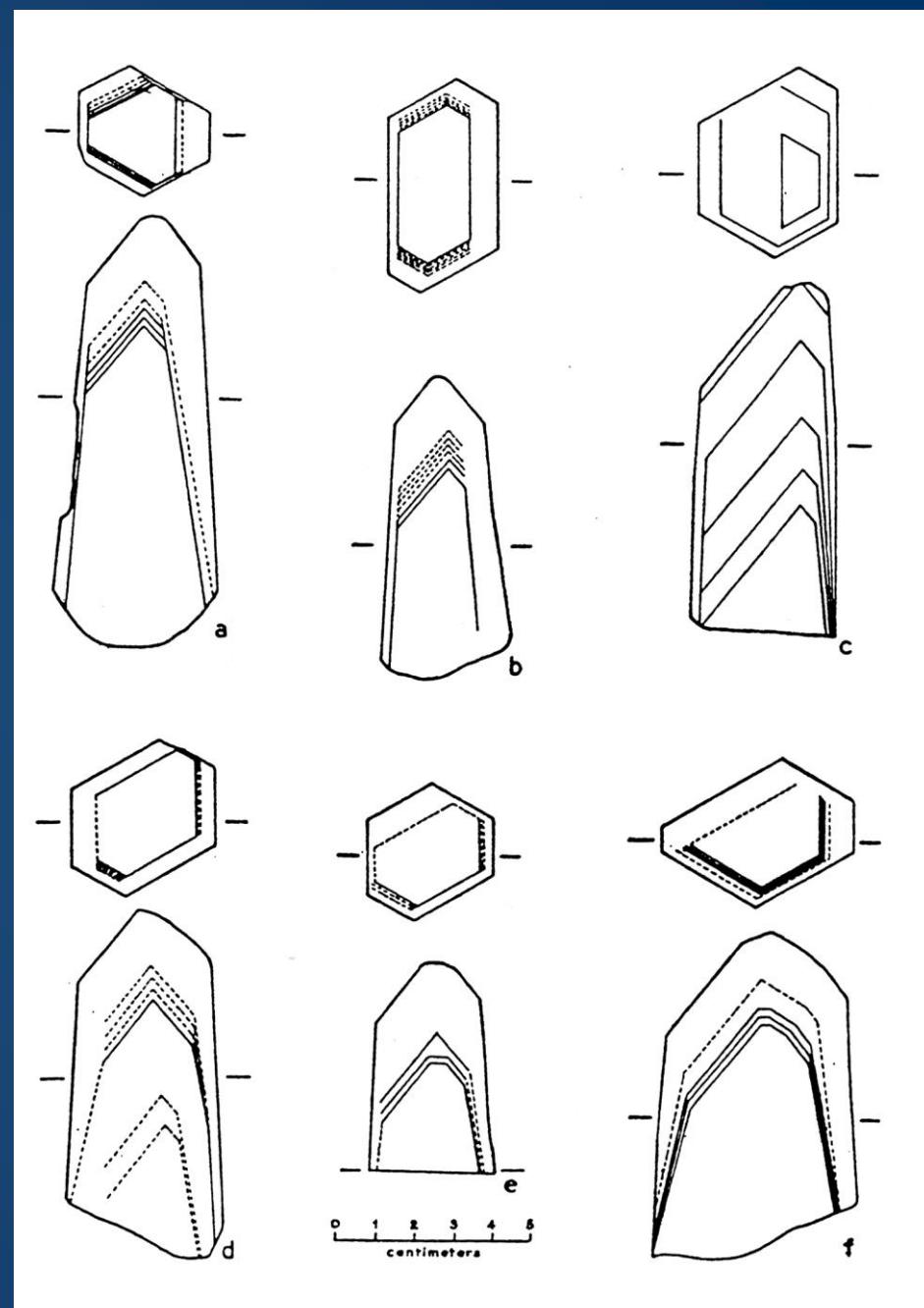
*б*



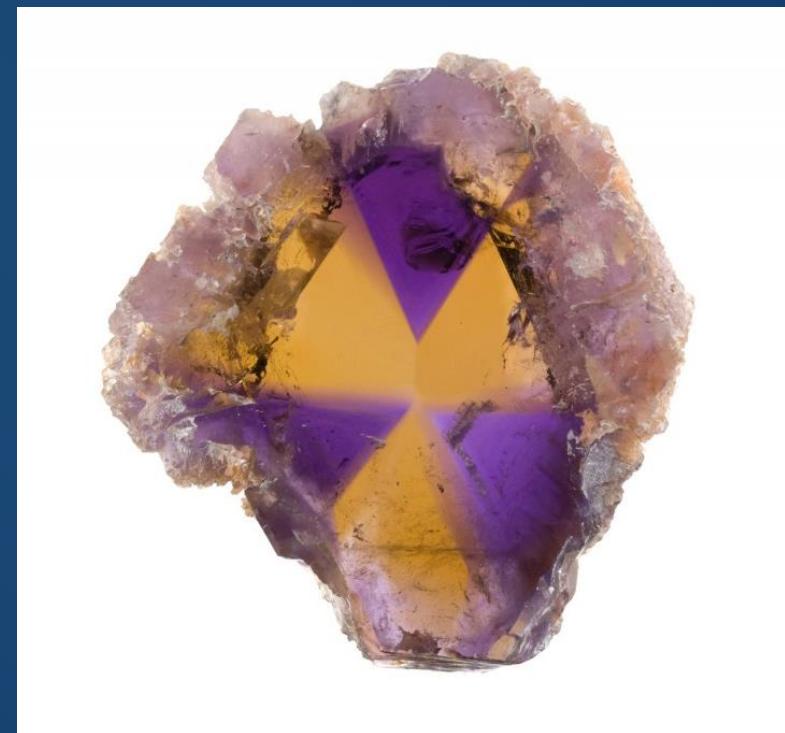
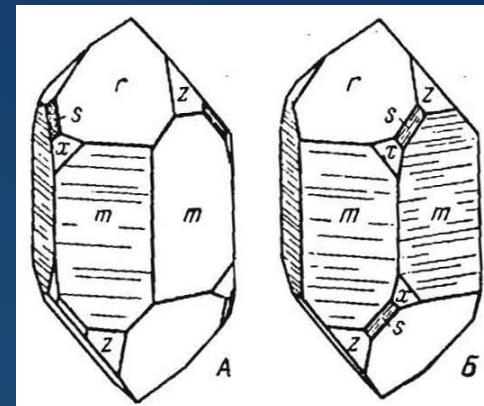
Схема размещения в кристалле  
трансформационного дофинейского двойника  
кварца, который возник вследствии  $\beta \rightarrow \alpha$   
перехода. *а* – общий вид; *б* – разрез  $\perp [0001]$

# Морфология высокотемпературного и низкотемпературного α-кварца

Неоднородное  
строение кристаллов –  
зональность,  
секториальность.



# Неоднородное строение кристаллов кварца



# Химический состав $\alpha$ -кварца

Состав минерал близок теоретической формуле  $\text{SiO}_2$

*Изовалентный изоморфизм*

$\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$  (до первых ppm),  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  (до десятков ppm)

*Гетеровалентный изоморфизм внедрения по схеме*

$\text{Si}^{4+} - M^{3+}$  (в тетраэдре) +  $M^{+}$  (в пустотах каркаса).

$M^{3+}$  -  $\text{Al}^{3+}$  (самая типичная примесь, присутствует почти всегда в концентрации 30-300 ppm),  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$

$M^{+}$  -  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{H}^{+}$

Небольшой размер пустот каркаса объясняет крайнюю ограниченность гетеровалентного изоморфизма

Характерны вакансии Si ( $V_{\text{Si}}$ ) и O ( $V_{\text{O}}$ )

# Цветные разновидности кварца

Природа окраски различна:

- *идиохроматическая*
- *аллохроматическая*



Аметист

# Цветные разновидности кварца



Морион



Цитрин



Дымчатый кварц (раухтопаз)

# Цветные разновидности кварца

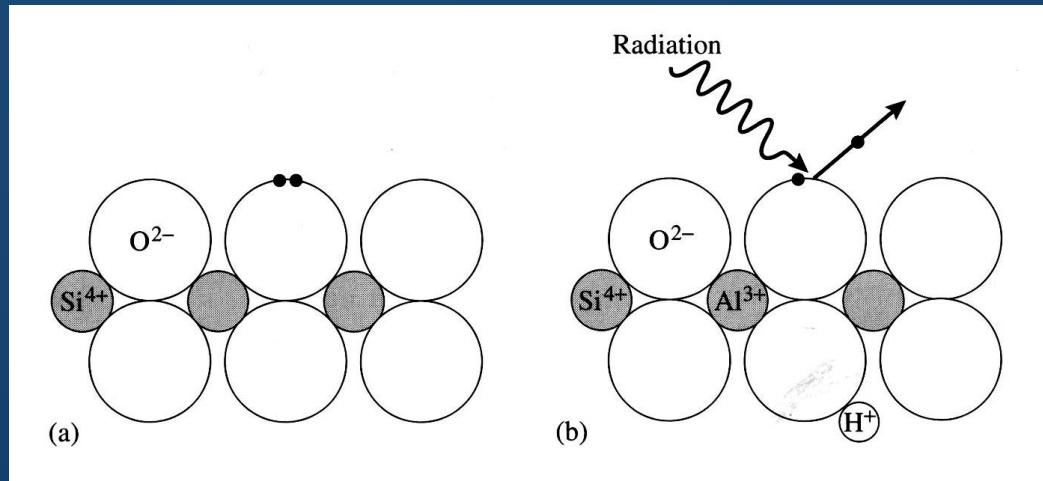
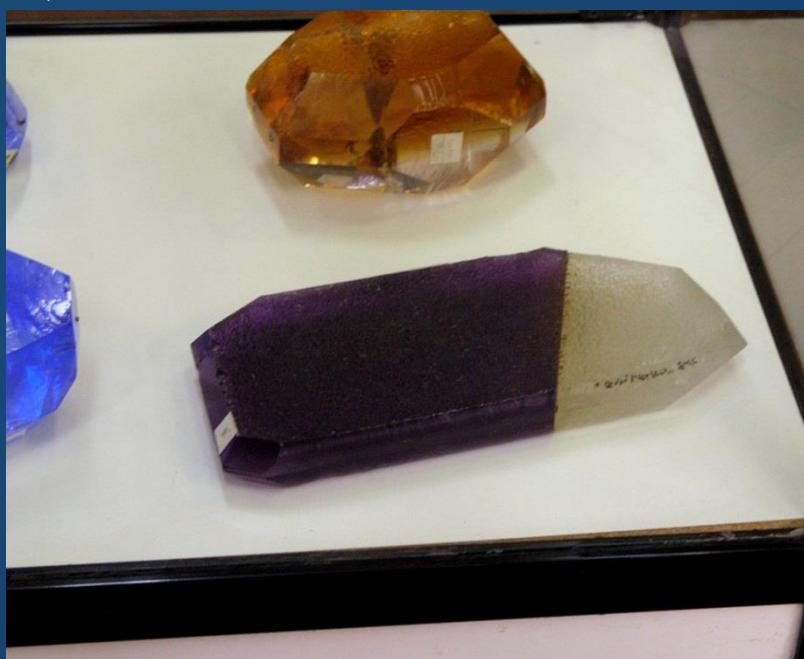


Схема возникновения электронно-дырочных центров в кварце

Частично облученный  $\gamma$ -квантами  
кристалл синтетического кварца  
(источник  $\text{Co}^{60}$ )



Кристалл горного хрусталя после  
облучения гамма-квантами  
(источник  $\text{Co}^{60}$ ) [www.webmineral.ru](http://www.webmineral.ru)



# Цветные разновидности кварца

## *Аллохроматическая окраска кварца*



Кварц с  
включениями  
геденбергита.  
о. Серифос,  
Греция.

[http://geo.web.ru  
/druza](http://geo.web.ru/druza)

# Цветные разновидности кварца

## *Аллохроматическая окраска кварца*



Кварц с включениями гематита. 2-ой Советский р-к, Дальнегорск, Приморье, Россия. Мин. музей им.А.Е. Ферсмана. <http://geo.web.ru/druza>

# Скрытокристаллические разновидности кварца

**Халцедон** – скрытокристаллическая плотная разновидность кварца, обладающая волокнистым строением. Волокна вытянуты вдоль оси  $L2$ .

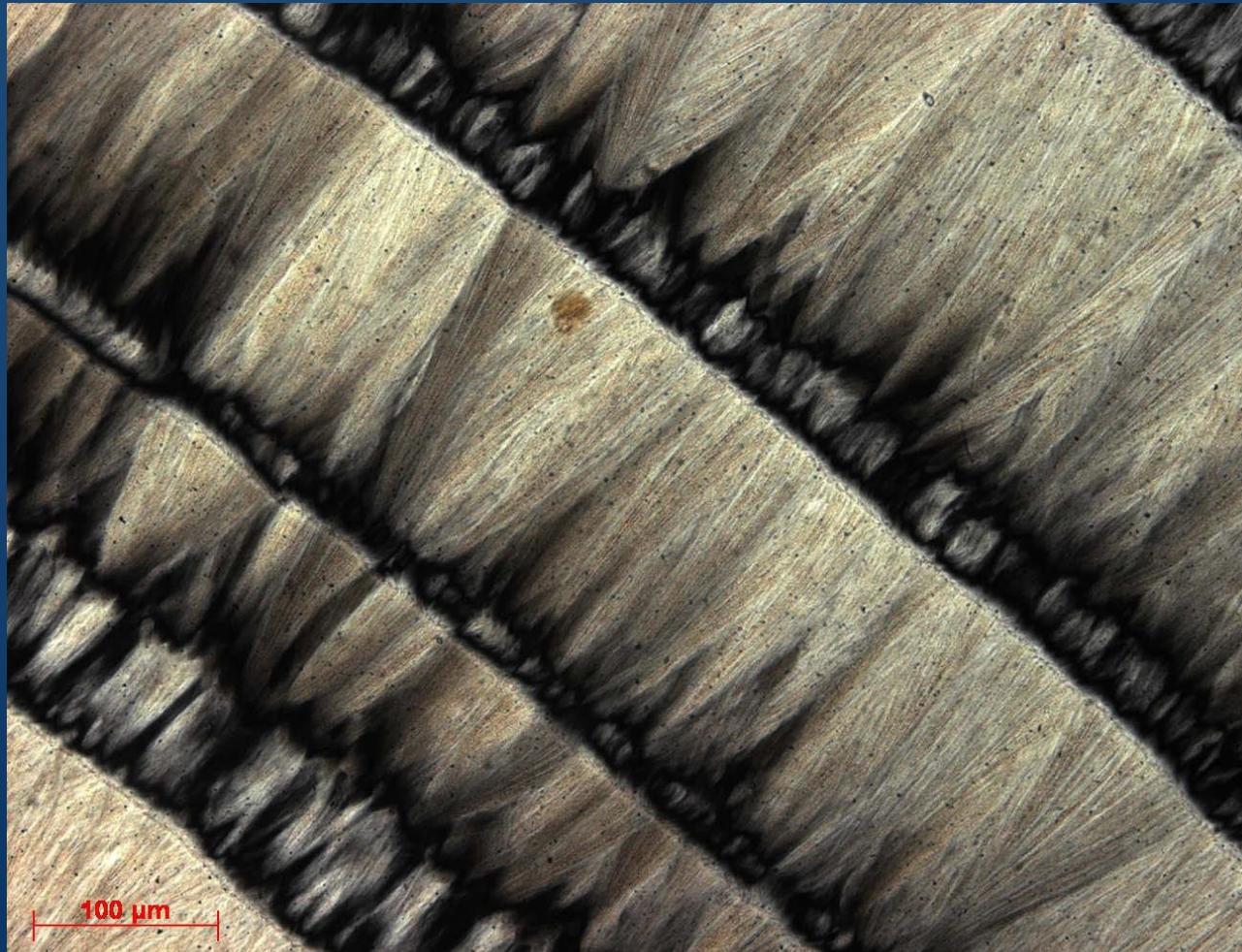
**Кварцин** – скрытокристаллическая плотная разновидность кварца, обладающая волокнистым строением. Волокна вытянуты вдоль оси  $L3$ .

Для данных разновидностей часто характерна значительная микропористость.

Состав –  $\text{SiO}_2$  от 90 до 99 %

Примеси  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$ .

# Халцедон



Волокна халцедона имеют, как правило, длину 20-40 мкм, при толщине 2-3 мкм.

До 6500 – 7000 слоев на 1 см!

Волокна халцедона активно расщепляются. Это связано с одной стороны с быстрой кристаллизацией, с другой стороны с замещением  $O^{2-}$  в тетраэдрах на  $(OH)^-$ .

# Халцедон



Ступино,  
Подмосковье



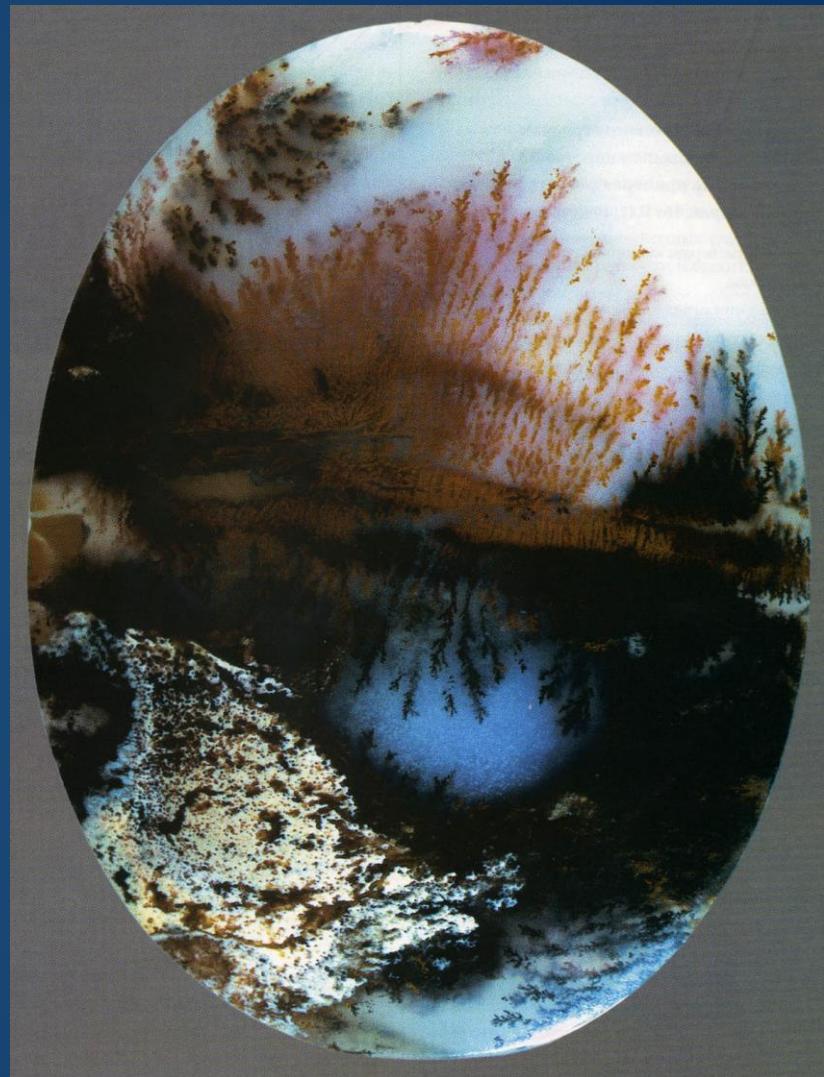
Голутвин,  
Подмосковье

# Цветные разновидности халцедона

- Сердолик
- Карнеол
- Хризопраз
- Сапфирин (ювелирно-поделочная разновидность халцедона; не путать с минеральным видом сапфирином – цепочечным алюмосиликатом с составом  $Mg_4(Mg_3Al_9)[Si_3Al_9O_{36}]O_4$ )



# Рисунчатый халцедон - агат



# Образование кварца

Кварц – полигенный минерал

- Магматические образования (средние, кислые породы)
- Гранитные пегматиты (малоглубинные – с полостями)



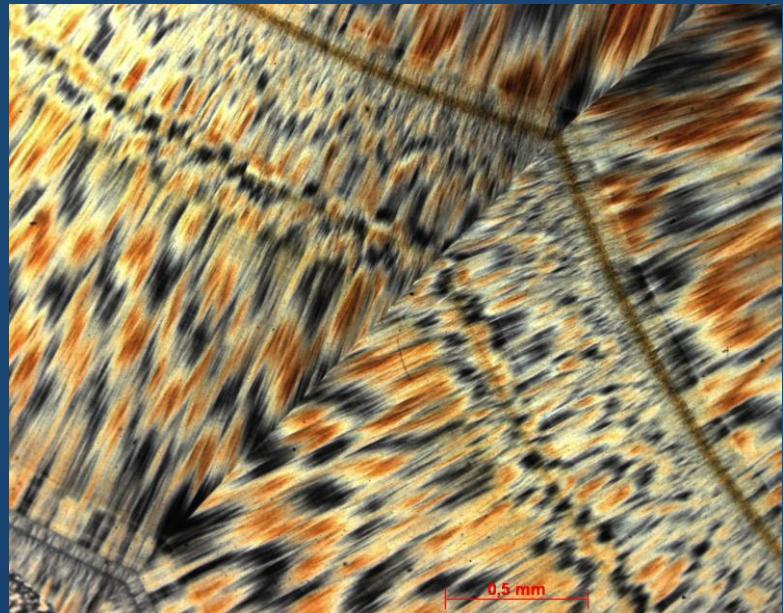
# Образование кварца

$SiO_2$  – легко растворяется и переносится водными кислыми, нейтральными или щелочными растворами. Следствие – кварц типичный минерал метасоматитов, гидротермальных жил и метаморфических пород.

- Гидротермально-метасоматические образования грейзены, березиты, вторичные кварциты жильные образования (жила Пфальц – длина около 150 км при мощности окварцованный зоны 100м).
- Гипергенные образования.
- Метаморфические породы (цеолитовая фация – образование агатов при  $T$  120 – 200 $^{\circ}C$ , фации зеленых сланцев – яшмы, альпийские жилы).

# Низкоградный метаморфизм

Выделение халцедона  
происходит при значительном  
пересыщении растворов. При  
низком пересыщении  
отлагается кварц.



# Низкоградный метаморфизм



# Низкоградный метаморфизм



# Жилы альпийского типа

Рассматриваются как продукт переотложения в трещинах материала вмещающих г. п. гидротермальными растворами связанными с региональным метаморфизмом. Жилы выполняют отдельные трещины и системы трещин гидроразрыва среди метаморфитов которые испытывают медленное вздымание. Минеральный состав тесно связан с составом вмещающих г. п.



Друза кварца, вес более 300кг, цена  
более 1 000 000 евро

# Использование кварца

*Производство кремния*

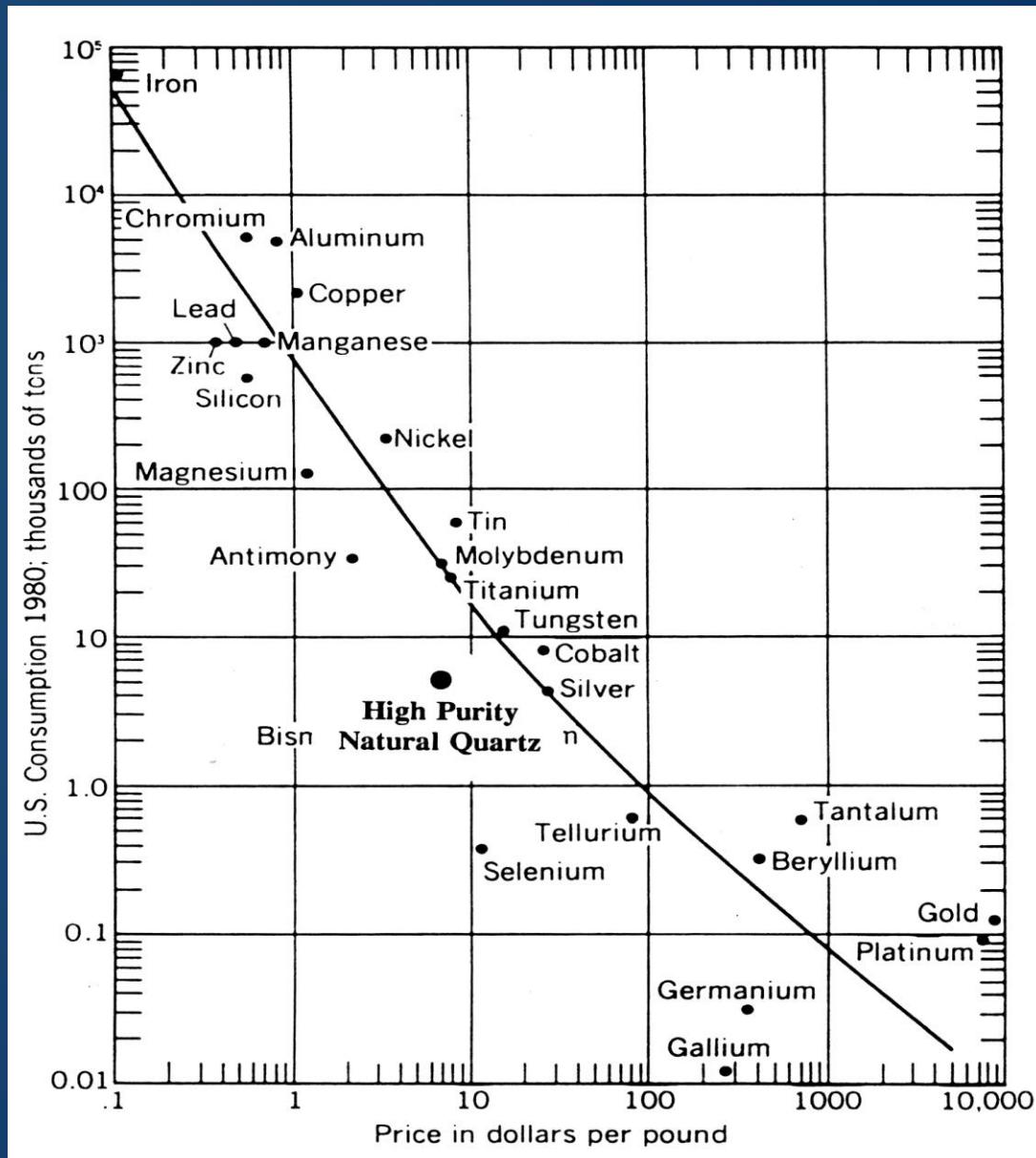
*Производство стекла*

*Производство  
кварцевого стекла  
(лампы, химическая  
посуда)*

*Радиоэлектроника*

*Опоры в различных  
механических приборах,  
ступки*

*Ювелирная  
промышленность*



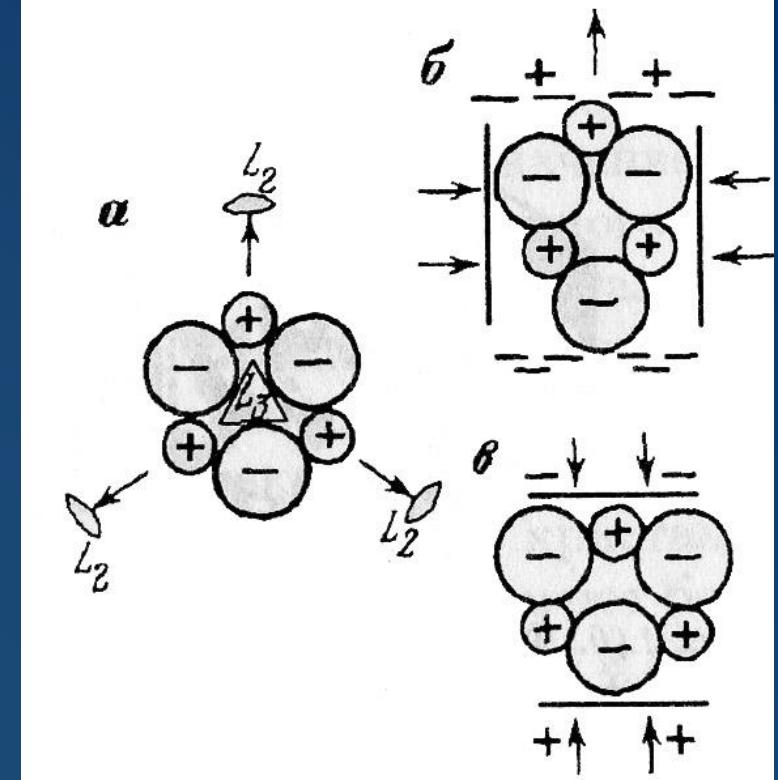
Кварц – пьезоэлектрик  
Пьезоэлектрические  
свойства максимально  
проявляются вдоль  $L_2$

*Кварцевые часы*

(кварцевые стабилизаторы частот обеспечивающие  
высокую точность хода)

*Радиоэлектроника* (стабилизаторы частот,  
фильтры частот)

*Гидроакустика* (приемники звуковых колебаний в  
воде)



# Синтез кварца

На сегодняшний день для нужд промышленности используют как природный (Бразилия), так и синтетический кварц.

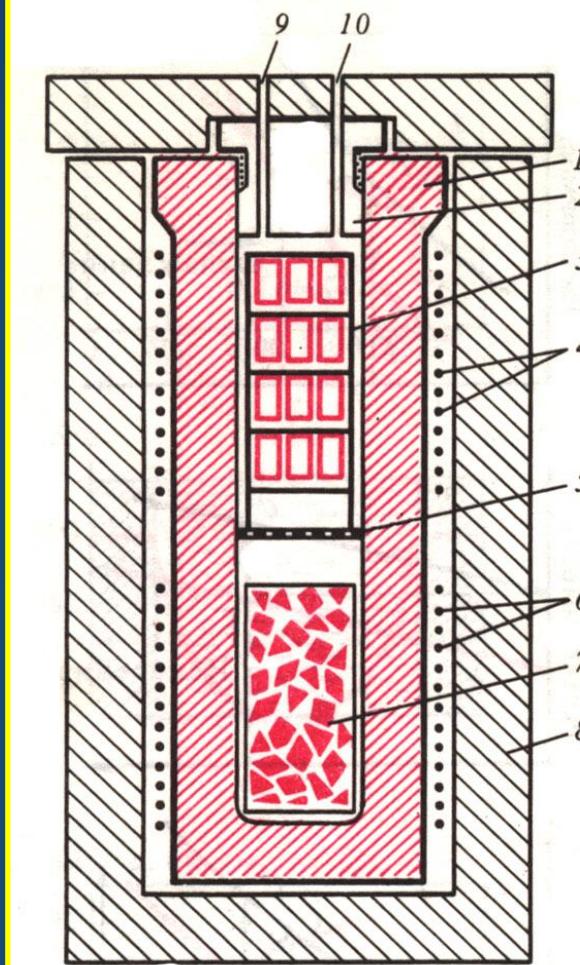


Схема автоклава для выращивания кристаллов кварца и его окрашенных разновидностей в гидротермальных растворах.

1 — корпус автоклава; 2 — крышка; 3 — рамка с затравочными пластинками; 4 — верхний нагреватель; 5 — перегородка с отверстиями (диафрагма); 6 — нижний нагреватель; 7 — контейнер с шихтой; 8 — теплоизоляция; 9 — ввод для термозлемента; 10 — ввод для манометра

# ЭПР-датирования кварца

Для надежного определения возраста молодых геологических объектов эффективен метод датирования кварца с использованием ЭПР, поскольку он обладает уникальной возможностью определять возраст образцов в интервале от десятков тысяч до первых миллионов лет.

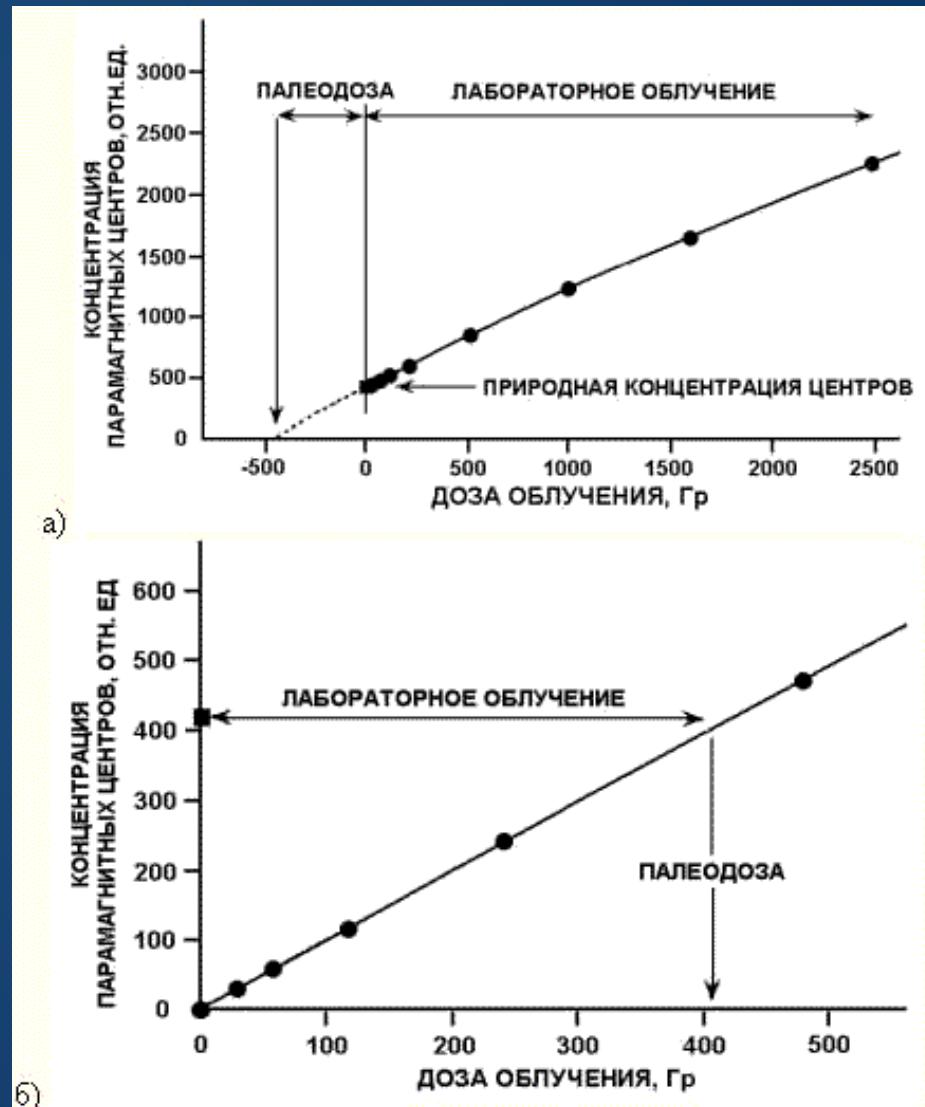
Для данных возрастов практически неприменимы методы радиоизотопного датирования, в том числе радиоуглеродного.

# ЭПР-датирования кварца

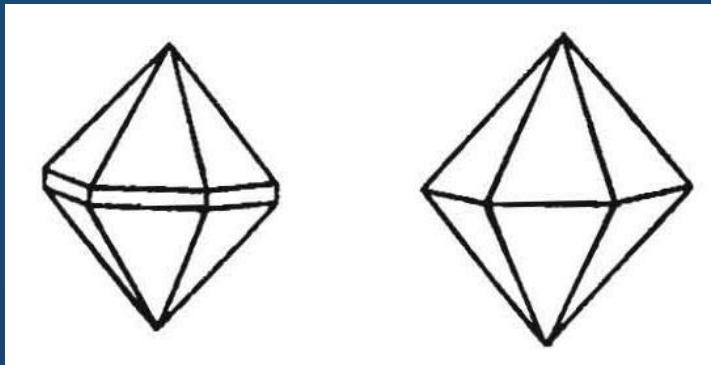
$t = \text{палеодоза}/\text{радиационный фон}$

Палеодоза  
определяется  
методами  
добавочных доз  
и регенерации.

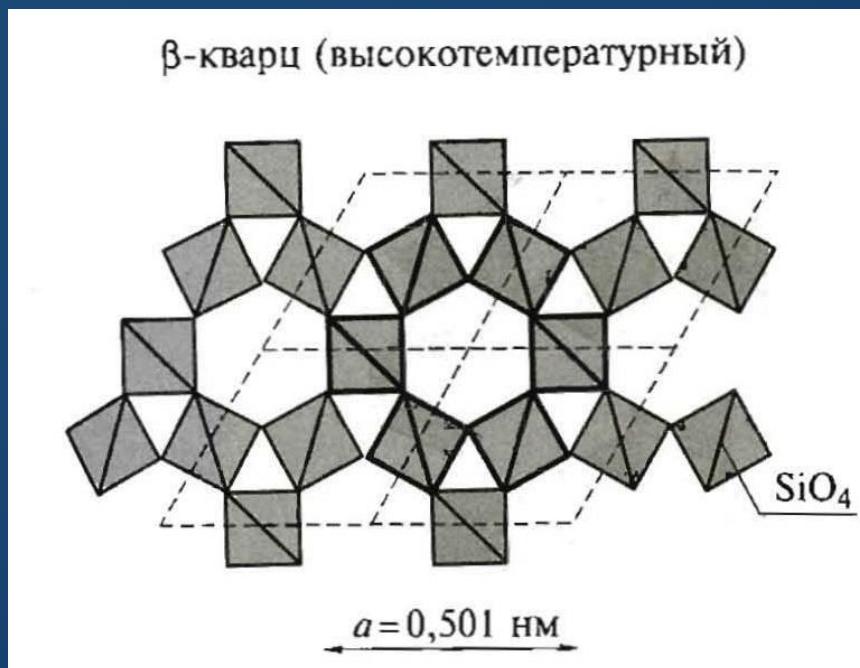
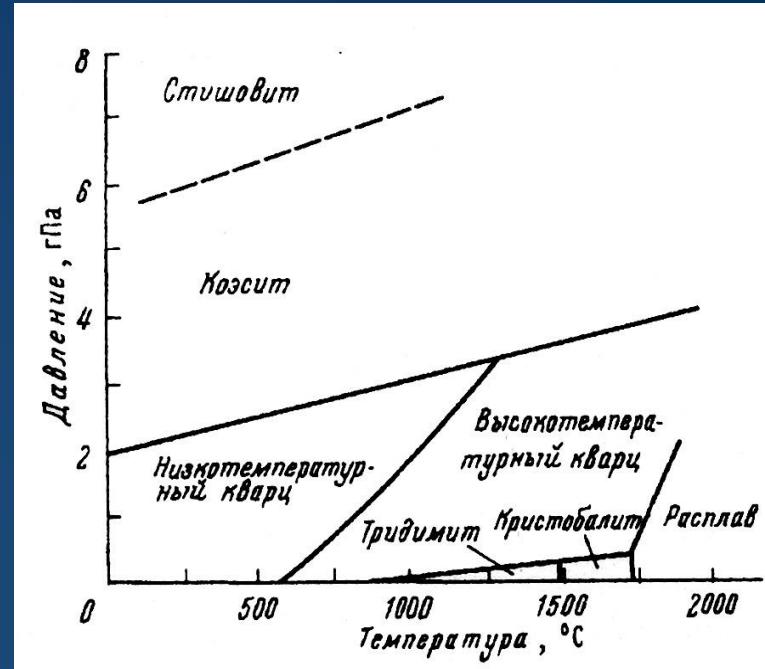
Данные Шабалина Р.В.



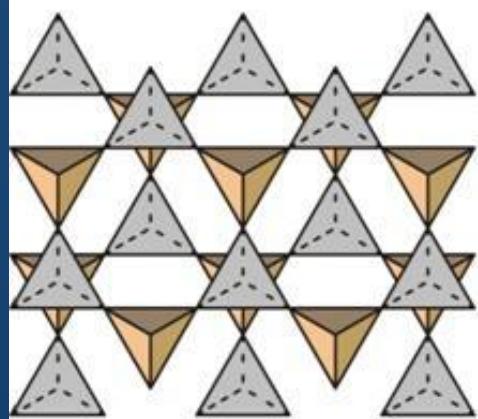
# β-кварц, гекс.



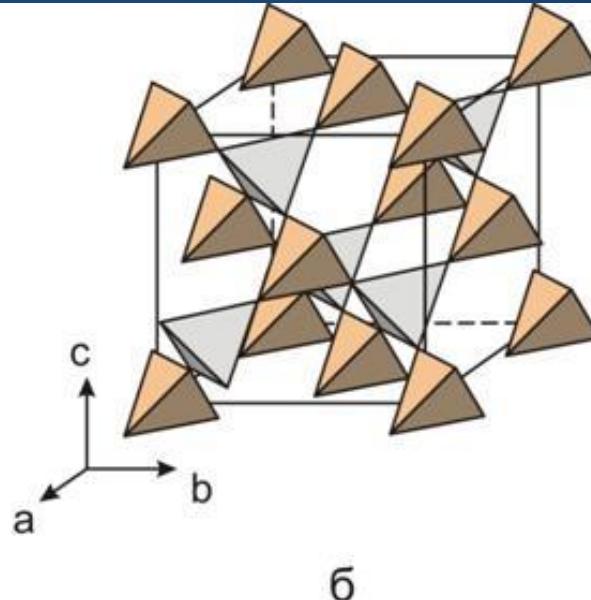
Параморфозы α-кварца по β-кварцу. Вкрапленники в риолитах.



# Кристобалит



а

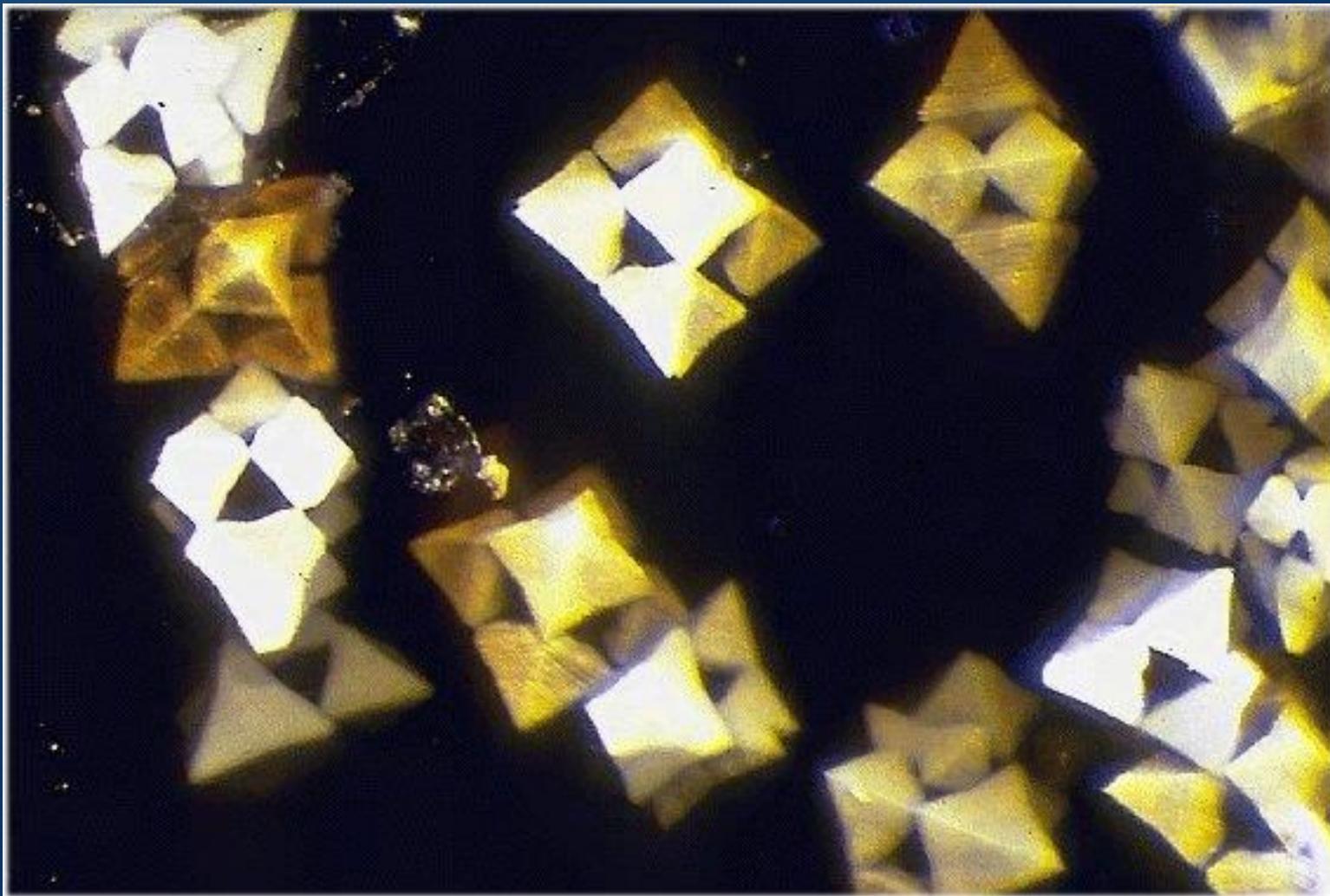


б

Известен в двух модификациях – кубический (высокий  $\beta$ -кристобалит) и тетрагональный (низкий  $\alpha$ -кристобалит).

Кубический кристобалит имеет каркасную структуру, образованную тридимитовыми сетками. В отличие от тридимита, соседние сетки смещены так, что под центром ячейки оказывается тетраэдр.

# Кристобалит



Сerro San Cristobal, Мексика

<https://www.mindat.org/>

# Кристобалит

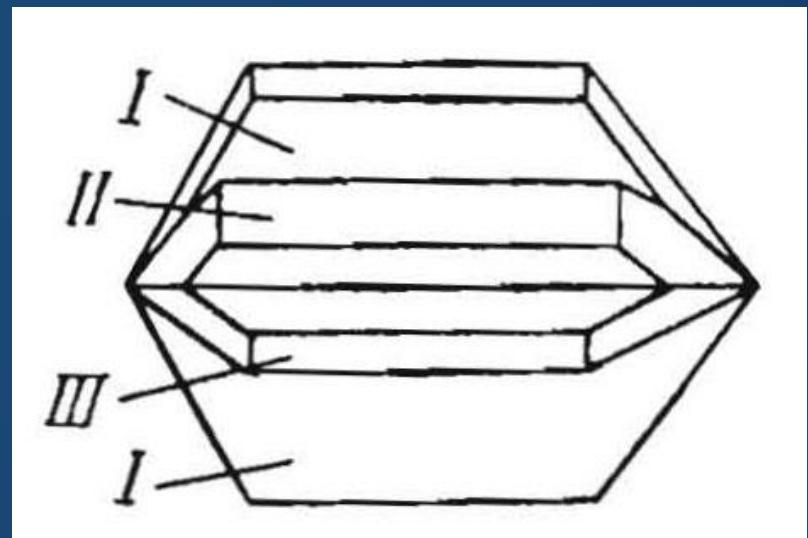
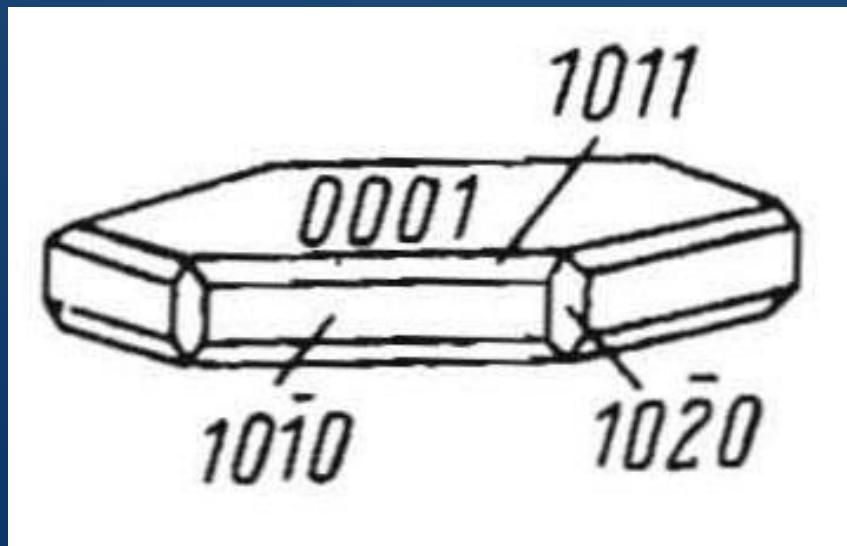


Минерал кислых  
эффузивов.

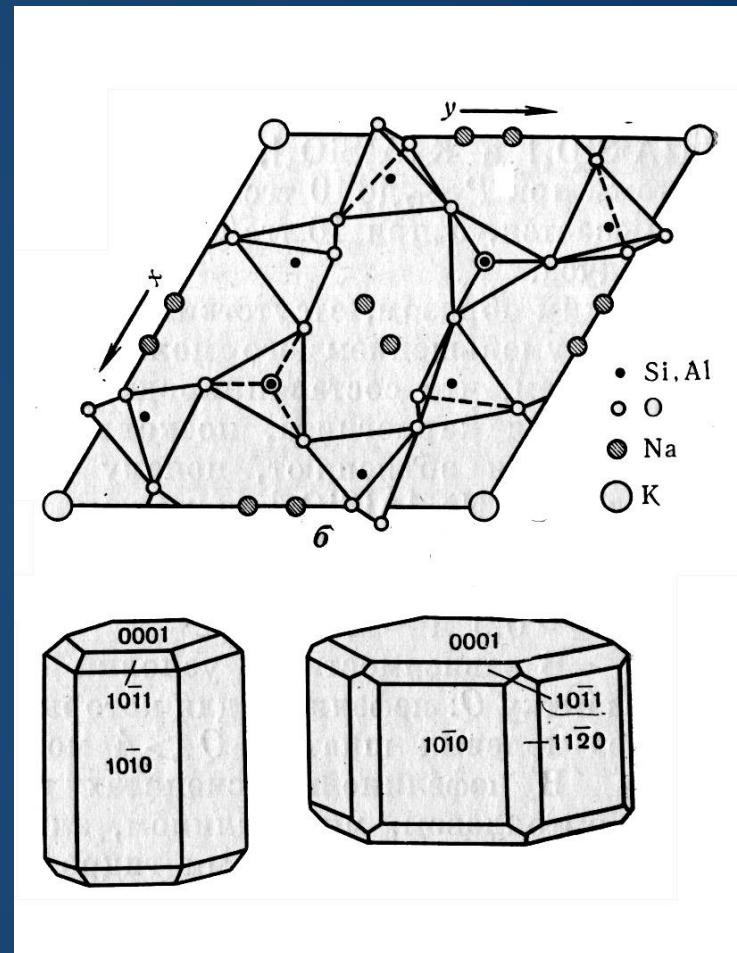
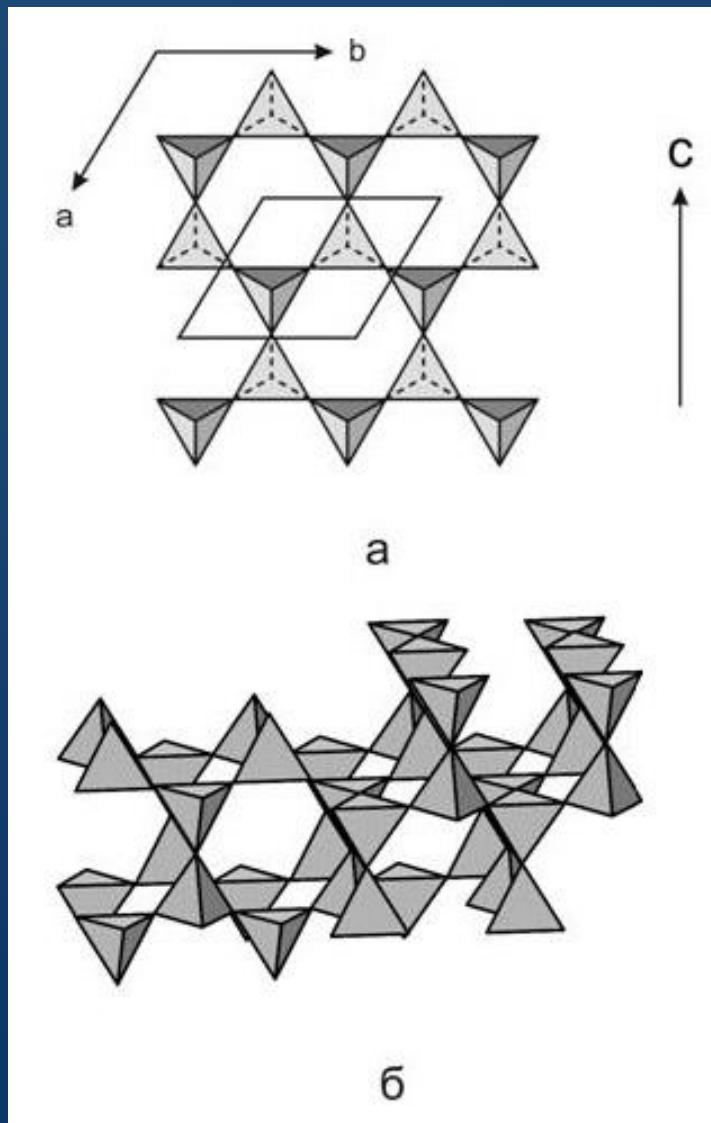
Может образовываться в  
метастабильных условиях  
- раскристаллизация  
стекол, опала  
(образование  
кристобалита в поле  
устойчивости  $\alpha$ -кварца  
объясняется близостью  
структуры кристобалита к  
изотропной «вязи»  
кремнекислородных  
тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в стекле).

# Тридимит

*от греческого «тридимос» - тройной, т.к. часто образует тройники*



# Кристаллическая структура тридимита



Кристаллическая структура тридимита

Кристаллическая структура нефелина

# Тридимит

Может наблюдаться разная степень беспорядка в ориентации тетраэдров и как следствие различная последовательность чередования слоев.  
Упорядоченный тридимит – гексагональный.

Крупные полости в структуре облегчают вхождение изоморфных примесей:

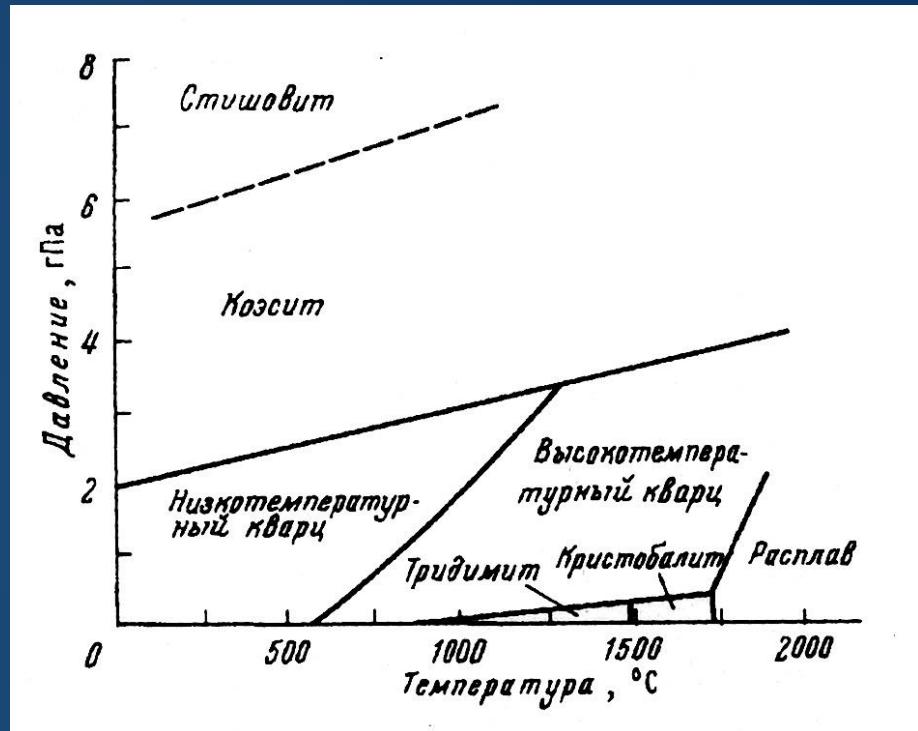
$\text{SiO}_2$  – 95-97 %, существенные примеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – до 2,7 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – до 3,2 %;  $\text{CaO}$  – до 1 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  – до 0,8 %;  $\text{K}_2\text{O}$  – до 0,7 %.

Наличие крупных полостей в структуре затрудняет переход тридимита в кварц.

# Тридимит



*Сросток кристаллов тридимита из полости в базальте, Германия*



Минерал кислых эфузивов. Образуется в метастабильных условиях – раскристаллизация стекол, опала.

# Моганит

Входит в состав многих халцедоновых конкреций и агатовых жеод, обычно как незначительная составляющая (редко - до 50-60%).



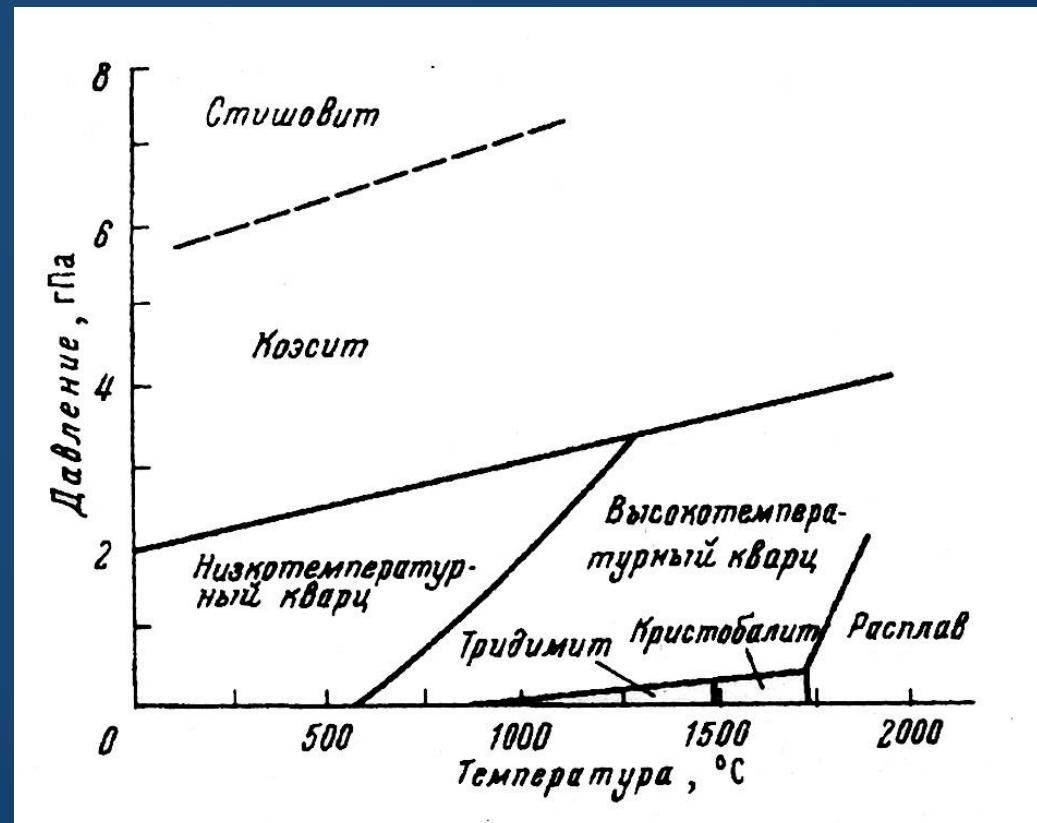
Mogán, Gran Canaria (Grand Canary), , Canary Islands, Spain  
[www.mindat.org](http://www.mindat.org)

*Моганит имеет структуру близкую а-кварцу; в структуре моганита ламели правого кварца перемежаются с ламелями левого на уровне элементарной ячейки. Эти ламели ограничены плоскостью[101] (Peter J. Heaney, 1993).*

Образуется при раскристаллизации опала и вулканического стекла. Первоначально был установлен в качестве неназванного минерала в 1976 г., а затем описан под названием моганит в 1984 г., но без одобрения IMA. Только в 1999 году был утверждён IMA как новый минеральный вид.

Коэсит и стишовит – минералы кремнезема высоких давлений. *Кварц* – минерал земной коры, *коэсит* – верней мантии, *стишовит* – нижней мантии.

Первоначально были синтезированы в лабораторных условиях. Названия были даны по именам исследователей (Лоринг Коэс, С.М. Стишов) впервые их синтезировавших.

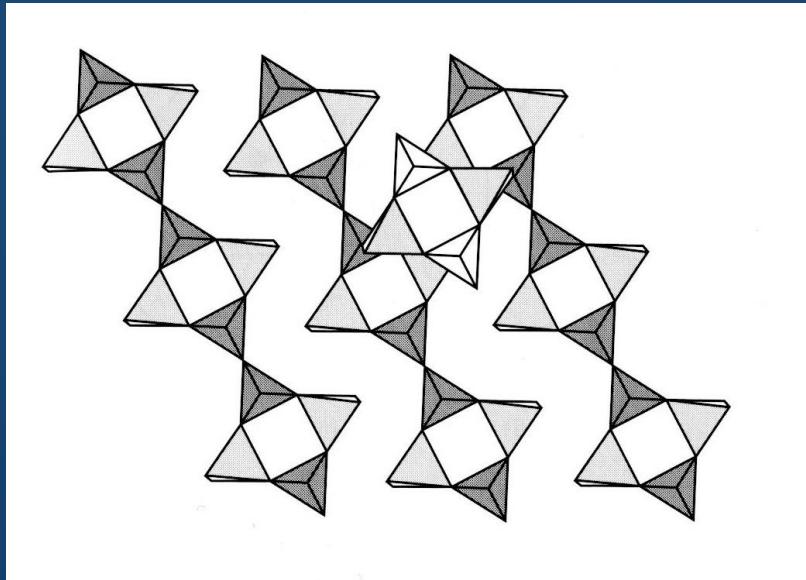


# Коэсит и стишовит

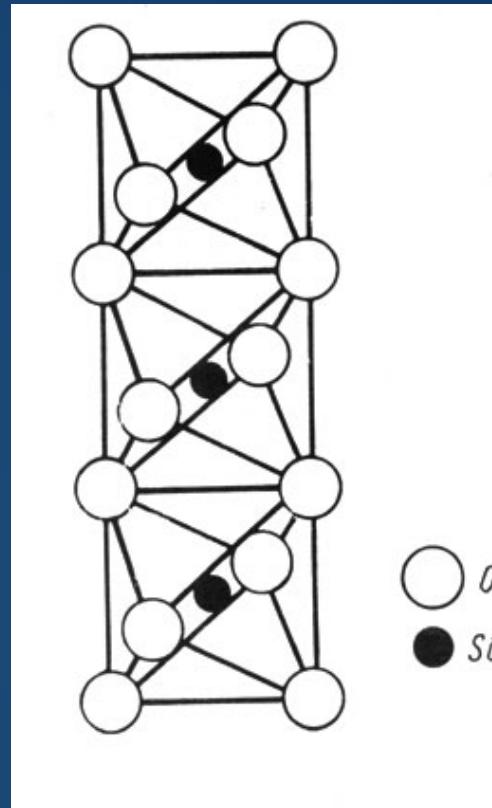


В природе впервые найдены в 1960 и 1962 гг в Аризонском метеоритном кратере. Образовались за счёт кварца песчаников при мгновенном повышении давления и температуры при падении метеорита.

# Коэсит и стишовит



Коэсит, мон.



Стишовит,  
тетр.  
Группа  
рутила

Основу каркаса коэсита составляют четырехчленные кольца, связанные в гофрированные ленты. Ленты сочленяются в противофазе, образуя каркас. Коэсит является фазой, образующейся при высоком Р. Дальнейшее повышение Р приведет к образованию ПГУ атомов О в структуре стишовита, в которой Si располагается в ОП (структурный тип рутила).

# Коэсит и стишовит

Коэсит, помимо ударных кратеров, известен в кимберлитах, в эклогитах и т.д. Одно из наиболее известных проявлений - ультраметаморфические пироповые кварциты массива Дора-Майра (западные Альпы). По физ.-хим. данным при метаморфизме этих пород достигалось давление, характерное для глубин  $\sim$ 130 км.

Переход коэсита в кварц происходит с увеличении объема. В условиях земной коры коэсит сохраняется в виде включений в пиропе, цирконе и т.д.

# Коэсит в пиропе (Дора-Майра, Италия)



## Сейферти

Природный ромбический полиморф кремнезема со структурой, аналогичной структуре  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>; КЧ<sub>Si</sub>=6.

Является одним из самых плотных полиморфов кремнезема.

*Сейферти существует при давлениях гораздо более высоких, чем стишиовит!*

Сейферти установлен в виде ламелей в зёрнах кварцевого стекла только в марсианинских и лунных метеоритах.

Предположительно, формируется из тридимита или кристобалита при ударных процессах при падении метеоритов в результате нагрева при минимальном давлении 35 ГПа.

Сейферти теоретически может также образовываться в земной мантии на глубинах более 1700 км при условии наличия свободного кремнезёма.

# Свойства минералов $\text{SiO}_2$

Название	Показатель преломления	Твердость по Моосу	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Тридимит	1,471-1,474	6	2,3
Кристобалит	1,484-1,487	7	2,3
Кварц	1,544-1,553	7	2,6
Коэсит	1,594-1,597	7,5	2,9
Стишовит	1,799-1,826	9	4,2

# Полиморфные превращения минералов $\text{SiO}_2$

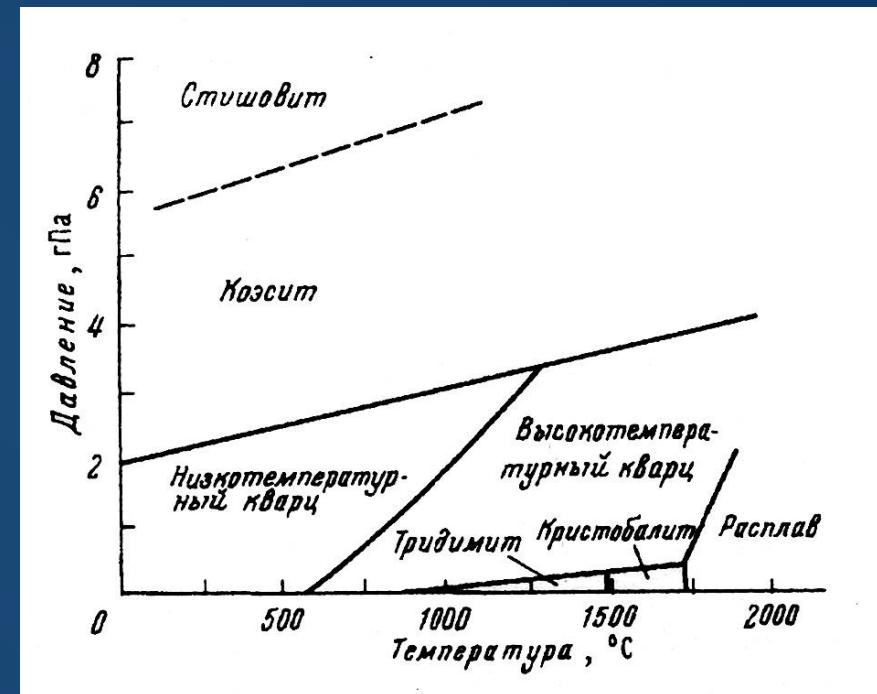
Типы полиморфных переходов:

а) реконструктивный переход с изменением структуры (изменение КП, КЧ, типа укладки КП)

переходы *кристоболит-тридимит-кварц-коэсит-стишовит*

б) переход искажения (поворот отдельных атомных групп друг относительно друга без разрыва основных связей)

переход  $\alpha$ - $\beta$  кварц,  $\alpha$ - $\beta$  кристобалит,  $\alpha$ - $\beta$  тридимит



# Полиморфные превращения минералов $\text{SiO}_2$

- Переход  $\alpha$ - $\beta$  кварца энантиотропный
- Температура перехода  $573^\circ\text{C}$  (зависит от наличия примесей и давления)

*Образование молочного, сотового кварца*

*Образование метасоматитов по кварцевым  
и безкварцевым породам*

*«Открытие» пегматитовых систем*

*Формирование ювелирного кварца*

# Опал $\text{SiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$

Опал состоит из глобулей  $\text{SiO}_2$ , размер которых обычно составляет сотни нм. Благодаря глобулярной структуре опал имеет большое количество микропор, соединяющиеся иногда в каналы. Следствием является низкая плотность (1,8 – 2,3 г/см<sup>3</sup>) и высокая адсорбционная способность.

Состав:  $\text{SiO}_2$  – 65-90 %,  $\text{H}_2\text{O}$  – 4-20 %.

В значительном количестве могут присутствовать Al, Fe, Mn, органические вещества и т.д.

Характерно самопроизвольное растрескивание!

# Опал $\text{SiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$

Формы выделения – корки, прожилки, натечные агрегаты, оолиты, скелеты морских организмов (губки, радиолярии и др.). Распространены псевдоморфозы по животным и растительным остаткам.

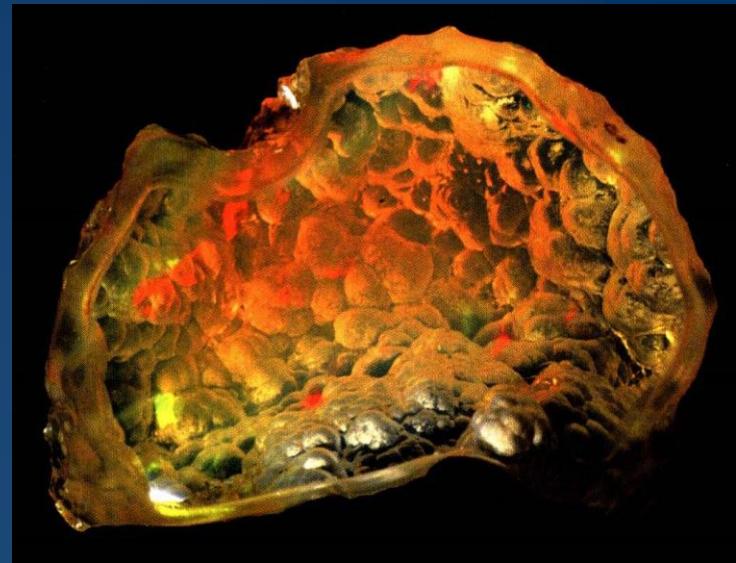
**РАЗНОВИДНОСТИ:**

**ПРОСТОЙ ОПАЛ, ПЕЙЗАЖНЫЙ  
ОПАЛ, ДЕНДРООПАЛ**

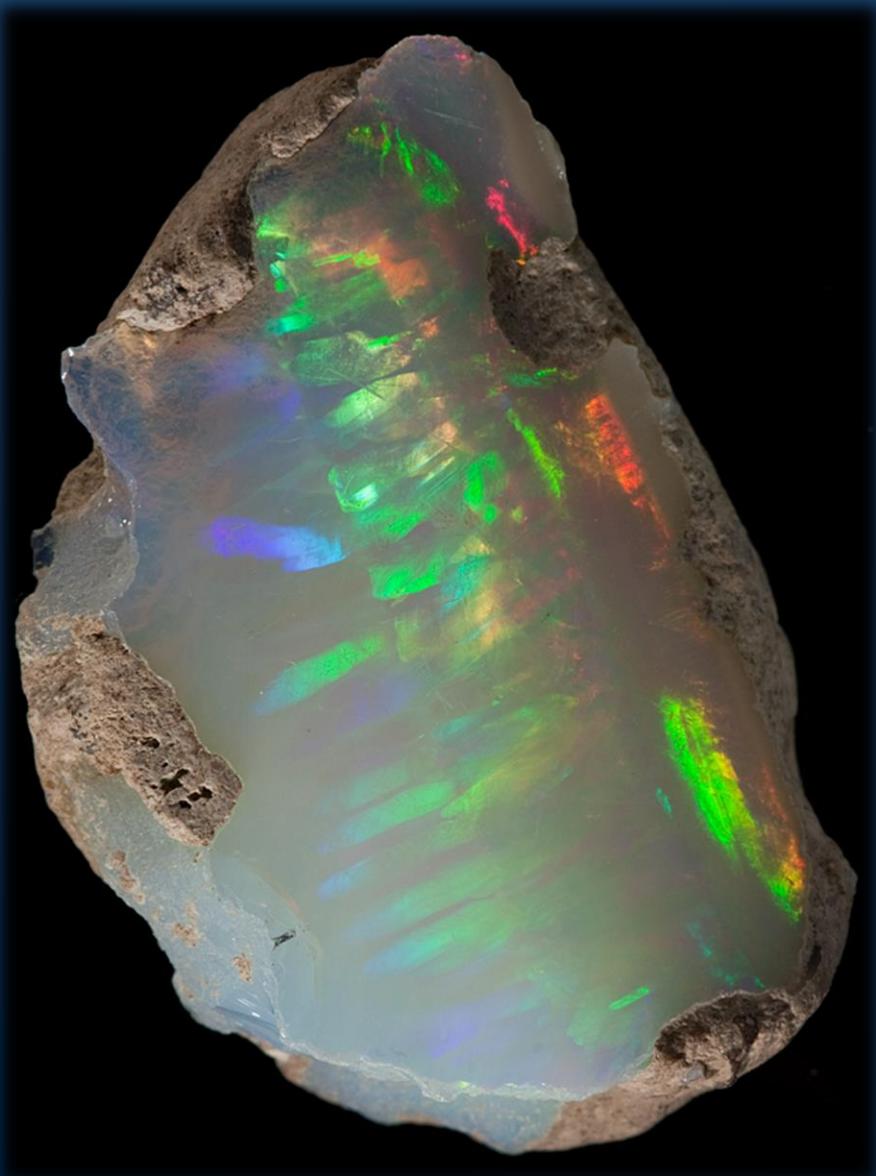
**ОГНЕННЫЙ ОПАЛ**

**БЛАГОРОДНЫЙ ОПАЛ**

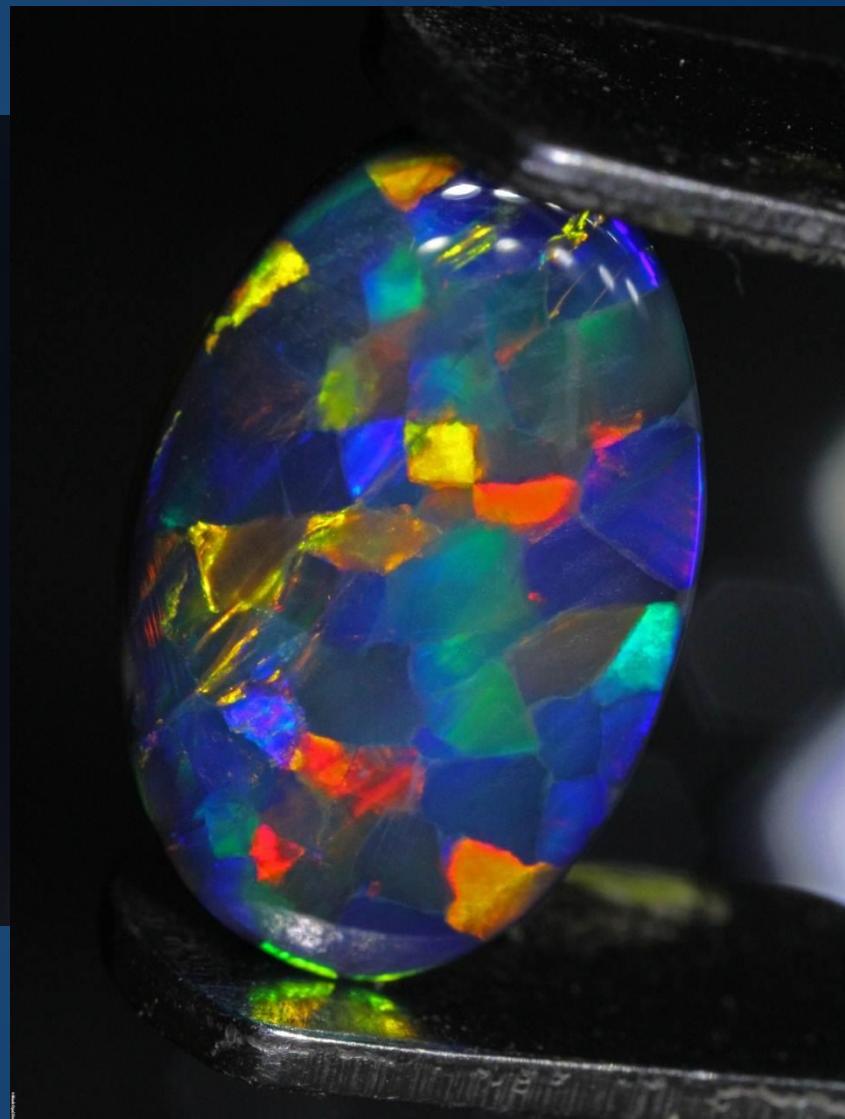
# Огненный опал



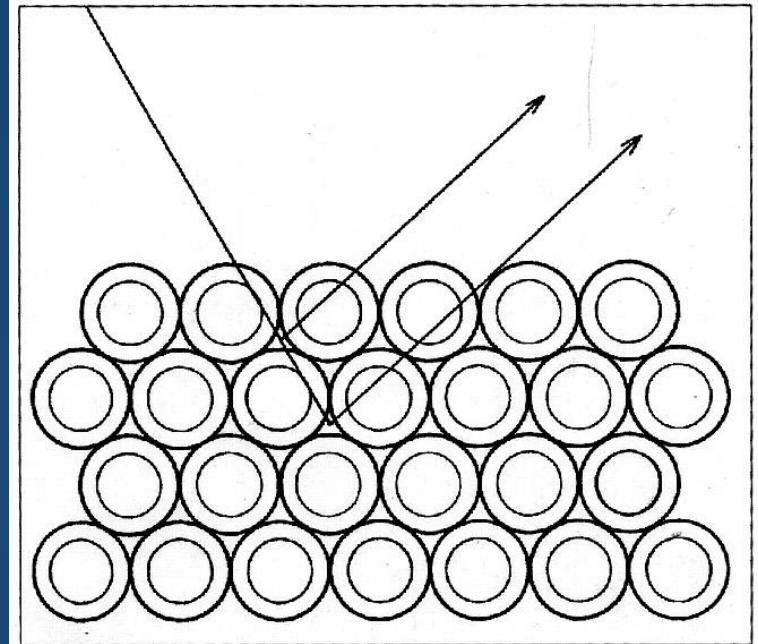
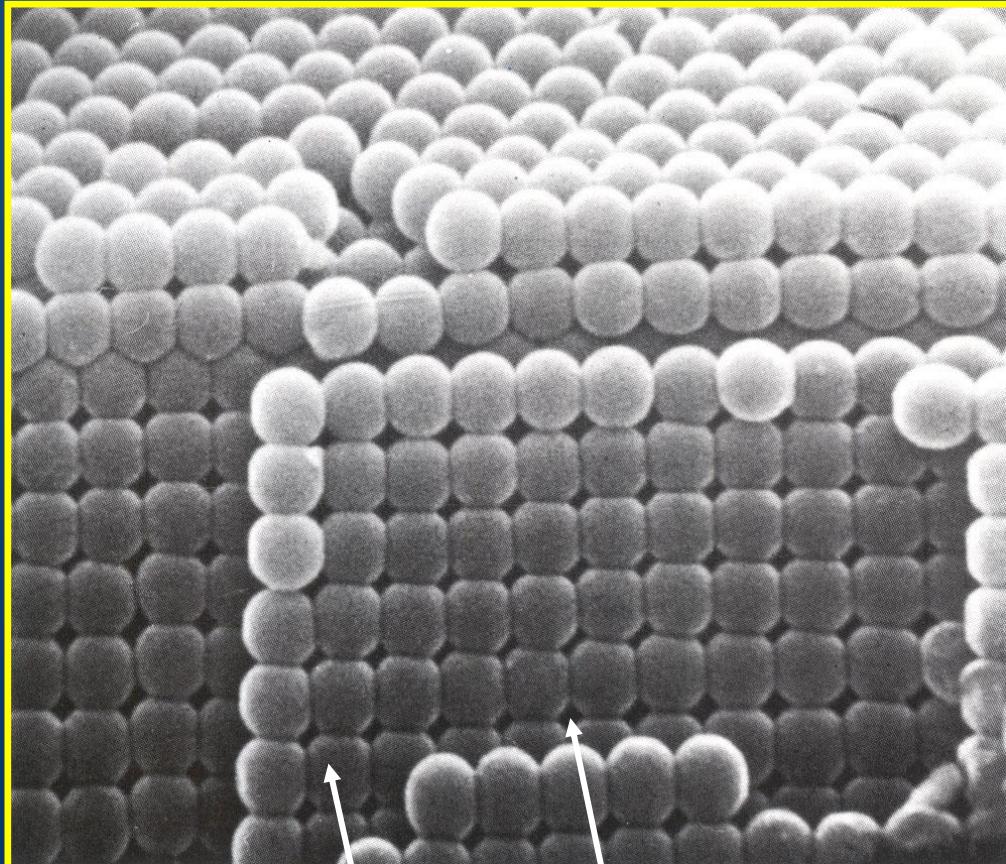
# Благородный опал



# Благородный опал



# Структура благородного опала – ПКУ или ГПУ глобулей кремнезема



Дифракция света в  
благородном опале

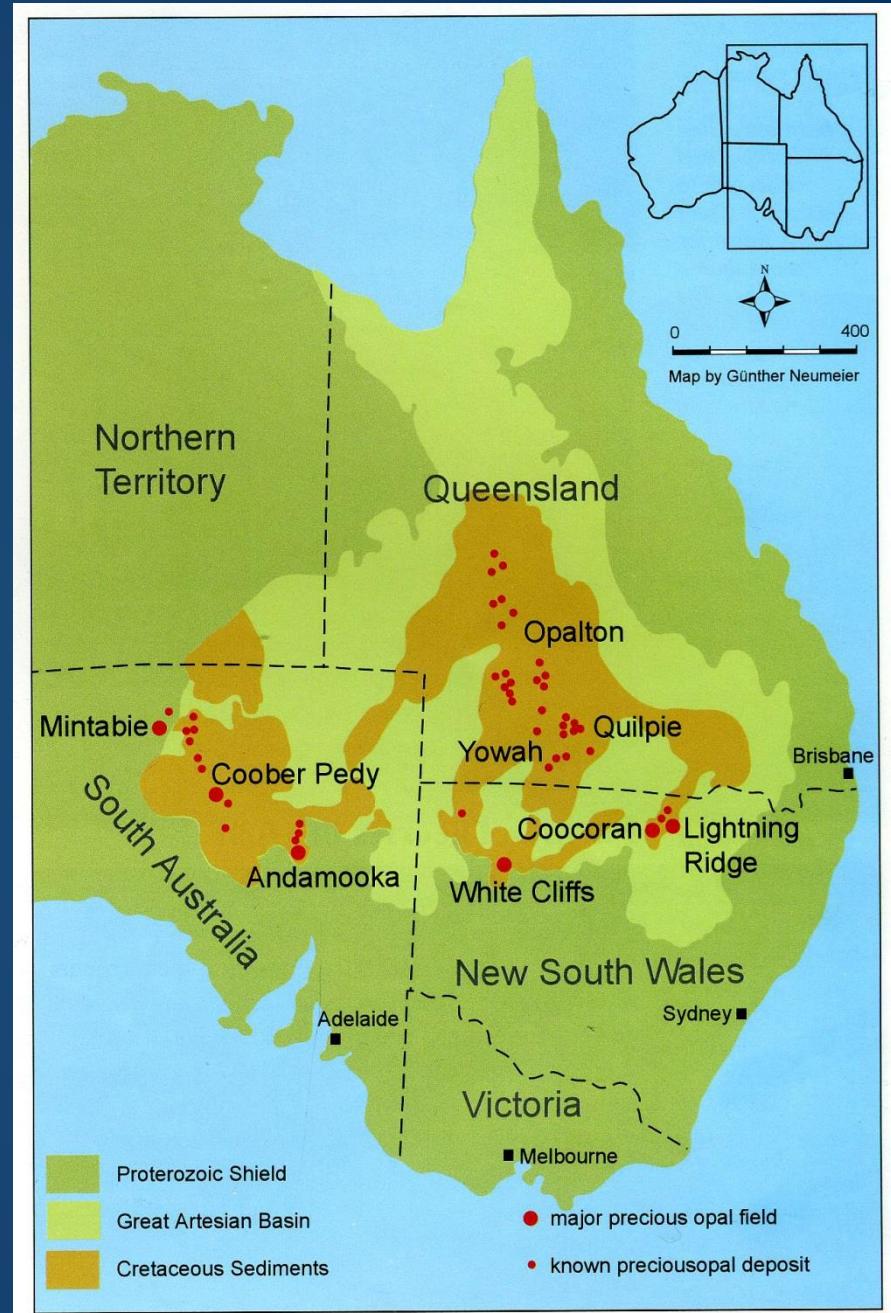
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

# Генезис опала

- Низкотемпературный (Т ниже 100-150°C) гидротермальный (гейзериты, часто в агатовых жеодах)
- Коры выветривания силикатных пород (Т 20-50°C)
- Осадочный (хемогенный и биогенный)

## Месторождения

*Австралии – обеспечивают до 95 % мировой добычи ювелирного благородного опала!*



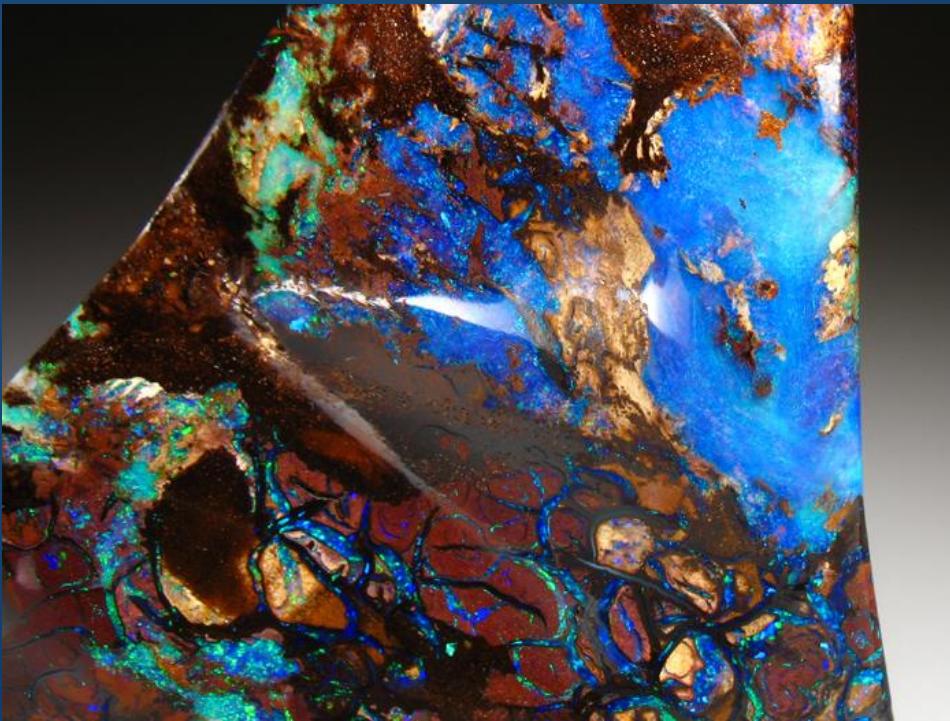
# Месторождения благородного опала Австралии



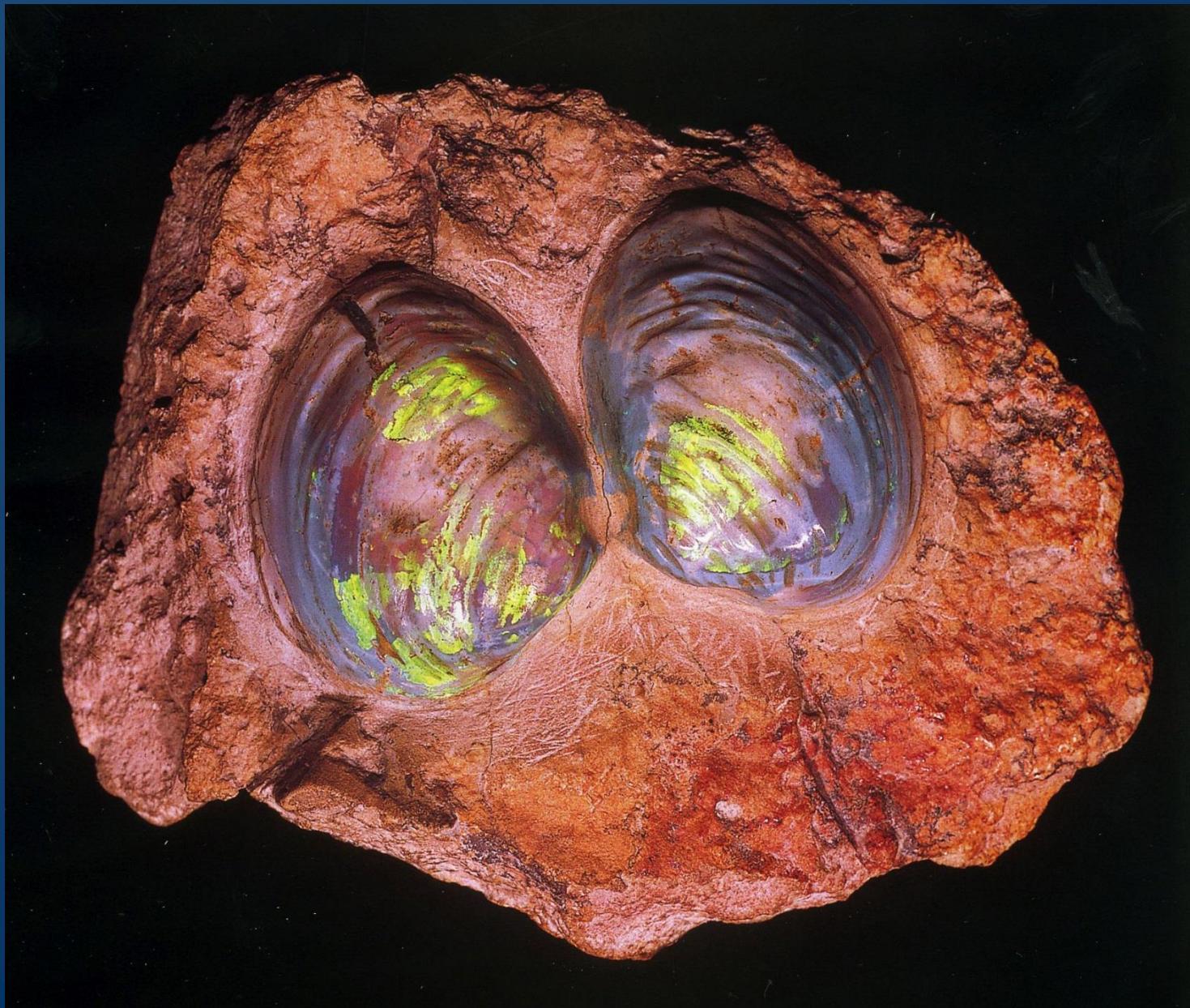
# Месторождения благородного опала Австралии



# Месторождения благородного опала Австралии



# Месторождения благородного опала Австралии



# Месторождения благородного опала Австралии

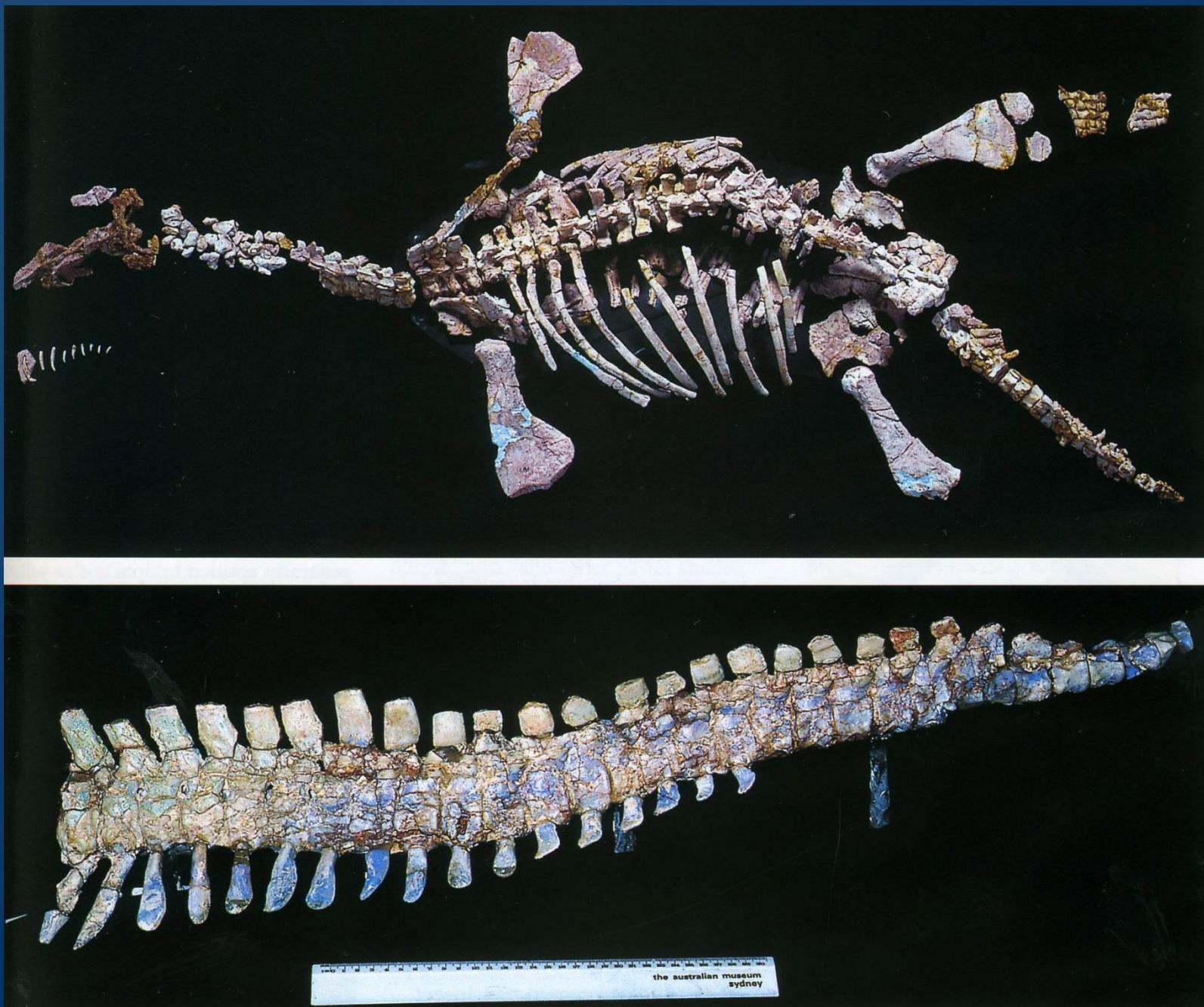


«Двойная»  
псевдоморфоза  
икаит-кальцит-  
опал

# Месторождения благородного опала Австралии



# Месторождения благородного опала Австралии



# Раскристилизация опала

## А-опал, К-опал, КТ-опал

В ходе «старения» опал замещается кристобалитом и тридимитом (структурно близки аморфному опалу), затем халцедоном и  $\alpha$ -кварцем.

