В. С. БАЛИЦКИЙ, И. Б. МАХИНА

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ КВАРЦА СТРУКТУРНОЙ ПРИМЕСИ ГАЛЛИЯ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 21 VI 1971)

В природных кристаллах кварца галлий встречается в весьма малых количествах, несмотря на то что в ассоциирующих с кварцем минералах (сульфидах и алюмосиликатах) может образовывать значительные концентрации. Данное явление связано с кристаллическими особенностями указанных минералов и галлия (²).

Нахождение галлия в одной подгруппе с алюминием и большая их химическая и геохимическая общность указывают на возможность изоморфного вхождения галлия в структуру кварца. Однако более крупный размер атомов и ионов галлия по сравнению с алюминием определяет различные возможности изоморфного вхождения их в кварц.

Валенчик (⁴), детально изучивший микропримеси в кристаллах кварца различного генезиса, показал, что содержание галлия в кварце порядка $n \cdot 10^{-5}$ вес. % и атомные отношения Ga/Al редко превышают $n \cdot 10^{-3}$. Исключение составляют только аметисты, содержащие до $23 \cdot 10^{-4}$ % галлия. Атомное отношение Ga/Al в них повышается в 1000 раз по сравнению с обычным кварцем.

Нами было определено содержание галлия в полизональных кристаллах кварца и аметистах из хрусталеносных пегматитов и гидротермальных жил различных районов Советского Союза (табл. 1 и 2). Для выявления зон пластинки из кристаллов кварца перед отбором проб для анализа предварительно подвергали γ -облучению (доза 10^7 р).

Определение галлия проводили по высокочувствительной флуориметрической методике. Точность метода $\pm 15-20$ отн. %.

Результаты анализов показали несколько более высокие содержания галлия в кристаллах кварца, чем приводятся в (⁴), но в целом не превышающие $n \cdot 10^{-5}$ %. Исключения составляют только аметисты, и особенно — густо окрашенные их разновидности. Содержание галлия в них достигает $2,1 \cdot 10^{-3}$ %. В кристаллах кварца с периодически меняющимися цитриновыми и дымчатыми зонами намечается как будто некоторое увеличение содержания галлия в цитриновых зонах, но проявлено оно значительно менее отчетливо, чем для алюминия, германия, натрия и лития (см. табл. 1). Вероятно, более определенно можно говорить о коррелятивной связи распределения галлия с железом в аметистах. Обработка растертых проб в кипящей HCl не изменила указанных соотношений, что свидетельствует о прочной связи железа и галлия в кристаллах аметиста.

Значительное увеличение содержания галлия в аметистах, как полагают (⁴), связано с относительно большей кислотностью минералообразующих растворов, поскольку осаждение гидроксида алюминия происходит при pH 4,1—10,6, а гидроксида галлия при pH 3,4—9,7. Избирательное концентрирование галлия в аметистах (по сравнению с другими разновидностями кварца) позволяет экспериментально выяснить, в каких именно растворах происходит захват его в структуру кварца.

Попытки введения галлия в кристаллы искусственного кварца при выращивании их в сильно щелочных растворах не привели к успеху

Таблица 1

Содержание элементов-примесей в аметистах из различных месторождений (%)

Место взятия пробы	№ обр.	Al	Fe	Mn	Mg	Cu	Ti	Ga
Алдан	500	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Урал, Ватиха	501	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
	502	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
	503	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Урал, Тальян	504	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	505	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Рудные горы	506	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Сибирь, Нижняя Тунгуска	507	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
	508	$3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Алдан, Нимгер, Урал	509	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Хасаварка	510	$7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	511	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

Распределение элементов-примесей в полизональном кристалле кварца из гидротермального месторождения на Алдане (%)

Элемент	Зоны кристалла						
	1	2	3	4	5	6	7
Al	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
Ga	не опр.	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Ge	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Na	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
K	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Li	$9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Зоны 1, 3, 5, 7—цитриновые; 2, 4, 6—дымчатые. Mn и Ti во всех зонах $< 1 \cdot 10^{-4}$; Cs, Pb, Sr, P не обнаружены.

(Л. И. Цинобер, устное сообщение). Нам не удалось также ввести структурный галлий в кварц при перекристаллизации его в щелочных средах. При этом было установлено, что галлий в таких растворах связывается в силикатную фазу $\text{NaGaSi}_3\text{O}_8$ и уходит из раствора. Р. Шнедт и Дж. Шнейдер⁽³⁾ отмечают, что в кристаллах кварца, выращенных в щелочных растворах в присутствии добавок галлия, вследствие присутствия Al-щелочных центров и малого количества галлия никаких измерений методом э.п.р. провести не удалось даже при температуре азота.

Введение галлия в кристаллы искусственного кварца мы осуществили при выращивании их в слабокислых растворах. Галлий вводили в систему в виде тонкокристаллической окиси. В результате опытов выяснилось, что добавление в указанные растворы галлия значительно снижает скорость роста кристаллов кварца, хотя облик кристаллов и аксессуарий роста различных граней остаются такими же, как и при выращивании кристаллов в отсутствие галлия. Содержание галлия в кристаллах кварца, выращенных при добавлении в систему в количестве 80 и 160 мг на 1 л раствора, составило соответственно $3 \cdot 10^{-2}$ и $3,6 \cdot 10^{-2}$ %. В кристаллах, выращенных при таких параметрах в растворах 0,5 M NaOH, определено только $1,6 \cdot 10^{-5}$ и $1,2 \cdot 10^{-4}$ % галлия. Выращенные кристаллы кварца при отжиге до 700° слегка мутнеют, что свидетельствует о наличии в них неструктурной примеси. Поэтому следует допустить, что некоторая доля

галлия находится в них в неструктурной форме. Вместе с этим были получены прямые доказательства структурного вхождения галлия в кристаллы кварца, выращенные в слабокислых растворах. Оказалось, что такие кристаллы под воздействием ионизирующей радиации (источник Co^{60} , доза $\sim 10^7$ р) окрашиваются в желто-коричневый цвет. Возникновение этой окраски вызывается, как показали исследования оптического спектра поглощения и спектра э.п.р., переходом Ga^{3+} под воздействием ионизирующего облучения в Ga^{4+} (¹). В отличие от Al (для которого роль поставщиков дополнительных электронов, необходимых для образования тетраэдрических связей и зарядовой компенсации в кварце, обычно играют ионы Na^+ и Li^+), для иона Ga^{4+} зарядовая компенсация нелокальна. Осуществление ее происходит, вероятно, в виде ОН-групп, присутствие которых фиксируется в Ga-содержащих кварцах по полосам и.-к. поглощения в области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (¹).

Приводимые данные однозначно доказывают изоморфное вхождение галлия в структуру кварца. Избирательность pH раствора, при которых галлий входит в структуру кварца, подтверждает представление о кристаллизации природных аметистов из относительно более кислых растворов, по сравнению с растворами, в которых формируются кристаллы дымчатого кварца.

Авторы выражают благодарность Е. И. Зубковой за определения галлия в кристаллах кварца.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтеза минерального сырья
г. Александров Владимирской обл.

Поступило
16 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Балицкий, М. И. Самойлович, Л. И. Цинобер, ДАН, 191, № 3 (1970). ² В. В. Иванов, Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях, М., 1966. ³ R. Schnadt, J. Schneider, Phys. kondens. Materie, 11 (1970). ⁴ Z. Walleniczak, Bul. Acad. Sci., Ser. geol., geogr., 4, № 2 (1968).