



коренных магматитах, так и в аллювиальных отложениях. Установлены эруптивные брекчии, цемент которых представлен клинохлор-серпентин-флогопит-кальцит-диопсидовой ассоциацией. Минералы-спутники представлены хромдиопсидом, гроссуларом, коэситом, перовскитом, $Zn-Fe$ -шпинелью, платиной, а также содержащий оксид цинка хромистым магнетитом — спутником большинства алмазоносных месторождений мира. Реже встречаются пироп и пикроильменит. В ассоциации с изученными нами кимберлитами наблюдаются карбонаты, связанные общностью тер-

модинамического режима, сопутствующего алмазообразованию.

Литература

1. *Голдин Б. А., Пучков В. Н.* Тектоническая эволюция и вулканизм западного обрамления Уральской эвгеосинклинали на севере Урала // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974. № 1. С. 59—69. 2. *Голдин Б. А., Пучков В. Н.* Раннепалеозойский (рифтовый) магматизм западного склона Урала // Тр. Ин-та геологии и геохимии Урал. науч. центра АН СССР. Свердловск, 1978. С. 63—72. 3. *Голдин Б. А., Калинин Е. П.* Проявления кимберлитового магматизма и алмазоносности на Приполярном Урале //

Алмазоносность европейского севера России: Тр. XI геол. конф. Коми АССР. Сыктывкар, 1993. С. 103—107. 4. *Голдин Б. А., Пучков В. Н.* Формация щелочных базальтоидов Приполярного Урала и ее тектоническое положение // ДАН АН СССР, 1974. Т. 216. № 6. С. 1349—1352. 5. *Голдин Б. А., Калинин Е. П.* Минерагенция западного склона севера Урала. Сыктывкар, 2004. 196 с. (Коми научный центр УрО Российской АН). 6. *Голдин Б. А., Калинин Е. П.* Косью-Парнукский рудный район // Вестник Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2005. № 6. С. 6—8. 7. *Михеев В. Н.* Рентгенографический определитель минералов // Госгеолтехиздат, 1957.



РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА И ГОРНОГО ХРУСТАЛЯ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

К. з.-м. н. *Е. Н. Комова*
enkotova@geo.komisc.ru

Первые работы по изучению кварца Приполярного Урала методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были выполнены в 60—70-е гг. И. Л. Комовым, А. И. Новожиловым, М. И. Самойловичем, Л. Н. Хетчиковым, Л. И. Цинобером [2, 3 и др.]. Тогда главное внимание исследователи уделяли горному хрусталу (в нем были установлены основные парамагнитные центры и некоторые особенности их распределения внутри индивидов). Более детальное изучение и горного хрусталя, и жильного кварца позднее проведено В. П. Лютоевым [7]. Получены новые данные о собственных и примесных парамагнитных центрах в кварце, определены концентрации центров в основных типах жильного кварца и горного хрусталя, выявлены закономерности их распределения в пределах жил, отмечены некоторые эволюционные закономерности.

В настоящее время нами продолжено изучение примесных дефектов в жильном кварце и горном хрустале приполярноуральских месторождений. Задачей исследований являлась оценка содержания основных структурных элементов-примесей в промышленных и потенциально промышленных типах жильного кварца. К таковым относятся гигантозернистый молочно-белый и прозрачный жильный кварц, в том числе его высокопрозрачные разновидности, гранулированный кварц, первично-мелко-

зернистый кварц, а также горный хрусталь. В рабочую коллекцию было включено около сотни образцов кварца, отобранного на месторождениях (Желанное, Николайшор, Центральная Лапча, Центральный и Верхний Парнук) и некоторых кварцевожилых проявлениях Верхнекожимского района.

Исследования проводились методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на порошковых препаратах кварца (радиоспектрометр X-диапазона SE/X-2547). Содержание структурных примесей алюминия и германия в кварце оценивалось по стандартной методике на основе измерения концентраций связанных с ними парамагнитных центров [12]. Такие центры образуются при радиационном облучении кварца и обусловлены возникновением областей с локальным избытком электрического заряда при изоморфном замещении примесями алюминия и германия ионов кремния в структуре минерала. Предварительная подготовка проб включала дробление и отбор мономинеральных кварцевых фракций, промывку крупки в соляной кислоте и дистиллированной воде, сушку. Для активации примесных дефектов и перевода их в парамагнитное состояние применялась процедура радиационно-термического воздействия, включающая высокотемпературный отжиг проб с последующим гамма-облучением. Так,

выявление примесей алюминия в структуре кварца производилось следующим образом: пробы кварца отжигались в течение часа при температуре 500 °С и облучались дозой гамма-лучей в 30 Мрад. Такая процедура приводит к интенсивному захвату дефектами свободных электронов, или дырок и обеспечивает переход регулярных алюмощелочных комплексов в парамагнитные $[AlO_4]^{0-}$ -центры, их концентрация — C_1 . Кроме того, проводился высокотемпературный отжиг проб при температуре 1000 °С, в течение часа, с последующим облучением дозой 30 Мрад. Как отмечается в ряде работ, при этом в кварце происходит заметное возрастание содержания алюминиевых парамагнитных центров [1, 9, 10 и др.]. Активация германиевых парамагнитных центров осуществлялась отжигом проб при 500 °С с последующим низкодозовым γ -облучением (0.5 Мрад).

В таблице приведены результаты оценки содержания в различных типах жильного кварца и горного хрусталя структурных примесей алюминия и германия. Парамагнитные центры, регистрируемые в кварце после отжига при температуре 500 °С и высокодозового облучения, отвечающие алюмощелочным комплексам дефектов были установлены во всех пробах кварца. Содержание их варьируется в разных типах кварца от 1 до 119 усл. ед., достигая

максимальных значений в дымчато-цитриновых кристаллах кварца.

Концентрация алюминиевых центров (C_2), определенная после высокотемпературного отжига кварца, во всех случаях превышает концентрацию алюминиевых центров (C_1), причем наибольшие значения также характерны для кристаллов горного хрусталя. Менее загрязненным примесью алюминия, по нашим данным, оказался первично-мелкозернистый гранулированный кварц. Визуально более чистые (высокопрозрачные и полупрозрачные) разновидности жильного кварца содержат структурного алюминия больше, чем гигантозернистый молочно-белый слабопрозрачный кварц.

Большой интерес представляет природа возрастания алюминиевых центров при высокотемпературном отжиге проб. Ранее отмечалось, что это может быть связано либо с присутствием в кварце алюминия в неструктурной форме, который при высоких температурах входит в кристаллическую структуру, либо с присутствием структурного алюминия, остающегося в непарамагнитной форме при облучении отожженных при 500 °С проб [1, 9]. Нами рассчитаны коэффициенты термической активации алюминиевых центров $K_T = C_2/C_1$, отражающие степень их возрастания при высокотемпературном отжиге (см. таблицу). Величина K_T для различных типов жильного кварца колеблется от 1.1 до 3.8. Замечено, что чем больше общее содержание алюминиевых цен-

тров (C_2), тем выше значение K_T (рис. 1). Максимальный эффект возрастания этих центров в результате высокотемпературного отжига характерен для дымчато-цитриновых кристаллов. Эти же кристаллы, как известно, характеризуются наиболее сильным поглощением в инфракрасной области, указывающим на высокое содержание в них ОН-групп. Наиболее вероятной причиной возрастания содержания алюминиевых центров при высокотемпературном отжиге проб является распад алюмоводородных и других сложных дефектов, связанных с алюминием, и их переход в обычные парамагнитные $[AlO_4]^{0-}$ -центры, что отмечалось ранее В. П. Лютоевым [6]. На диаграмме соотношения содержания алюминиевых центров и коэффициента K_T фигуративные точки, отвечающие различным типам кварца распадаются на две области (рис. 1). В первой области мы наблюдаем прямую корреляционную зависимость между содержанием алюминиевых центров и K_T . Очевидно, что существенный вклад в содержание алюминиевых центров здесь вносят алюмоводородные разновидности дефектов, переходящие в парамагнитное состояние после высокотемпературного отжига и облучения. В эту область попадают околосредовой кварц и дымчато-цитриновые кристаллы. Для второй области точек характерен широкий диапазон значений K_T при относительно узкой вариации содержания алюминиевых центров и, следовательно, отсут-

ствии корреляционной зависимости между этими величинами. Общему содержанию алюминия во втором случае отвечают в основном алюмоселочные разновидности дефектов. В данную область попадают гигантозернистый молочно-белый, первичный мелкозернистый, стекловидный, гранулированный, высокопрозрачный реликтовый кварц и дымчатые кристаллы.

Содержание структурного германия в изученном кварце, представленного главным образом Ge/Li парамагнитными центрами, в среднем на два порядка ниже, чем алюминия. Наиболее низкое содержание Ge/Li-центров характерно для первично-мелкозернистого и гранулированного кварца: от ненаблюдаемых значений до 0.4 усл. ед. Немного более высокое содержание германиевых центров обнаружено в молочно-белом слабопрозрачном кварце секущих и согласных жил (0.03—0.49 усл. ед.). В дымчато-цитриновых кристаллах кварца отмечено самое большое содержание Ge/Li-центров (0.54—0.75 усл. ед.).

Во многих публикациях ранее отмечалась положительная зависимость между содержанием алюминиевых и германиевых центров в кварце различного генезиса, в том числе гидротермального [4 и др.]. Для кварца наших объектов она подтверждается и в целом по общей выборке, и особенно заметна для кристаллов горного хрусталя (рис. 2).

На рис. 3 показаны пределы вариаций и средние значения содержания алюминиевых (C_2) и германиевых центров в жильном кварце и горном хрустале в соответствии со временем их формирования. Согласно существующим представлениям, наиболее ранним является первично-мелкозернистый кварц, затем следует гигантозернистый молочно-белый и стекловидный кварц согласных жил [5]. Позднее гигантозернистый кварц подвергся грануляции. Далее следовал процесс образования гигантозернистого молочно-белого и слабопрозрачного кварца секущих жил. В качестве реликтов в основной массе такого кварца присутствуют участки высокопрозрачного кварца. Наиболее молодыми генерациями кварца являются околосредовой полупрозрачный кварц, дымчатые и дымчато-цитриновые кристаллы горного хрусталя.

Изменение содержания алюминиевых и германиевых центров в направлении от ранних генераций кварца к более поздним имеет сложный харак-

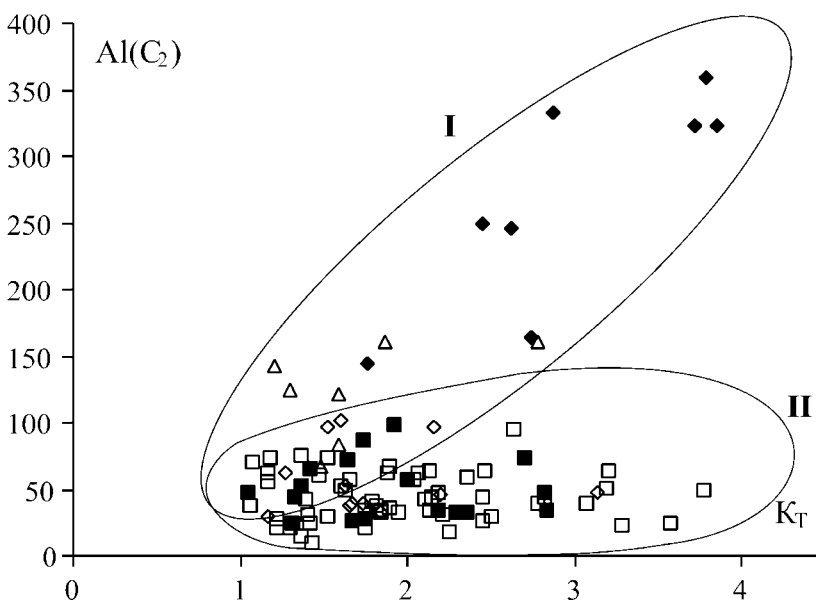


Рис. 1. Соотношение содержания $[AlO_4]^{0-}$ -центров в кварце и коэффициента термической активации ($K_T = C_2/C_1$) для различных типов жильного кварца: □ — гигантозернистый молочно-белый согласных жил, стекловидный, гранулированный, первично-мелкозернистый; ■ — гигантозернистый молочно-белый секущих жил, высокопрозрачный реликтовый; △ — околосредовой; ◇ — дымчатые кристаллы; ◆ — дымчато-цитриновые кристаллы

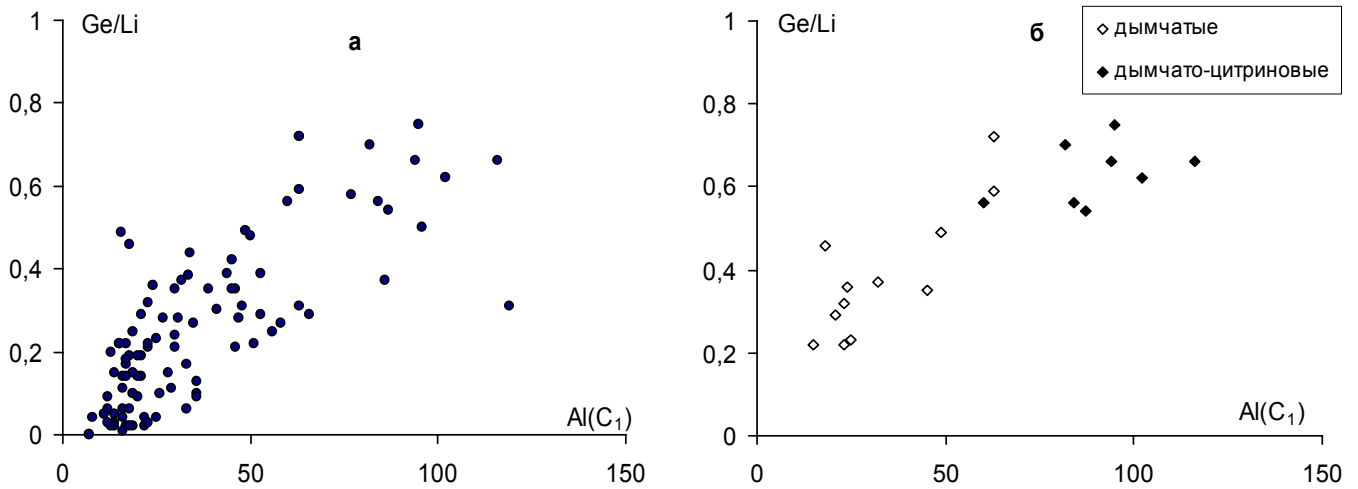


Рис. 2. Соотношение $[AlO_4]^{0-}$ и Ge/Li-центров в кварце:
а — общая выборка по всем типам кварца, *б* — кристаллы горного хрусталя

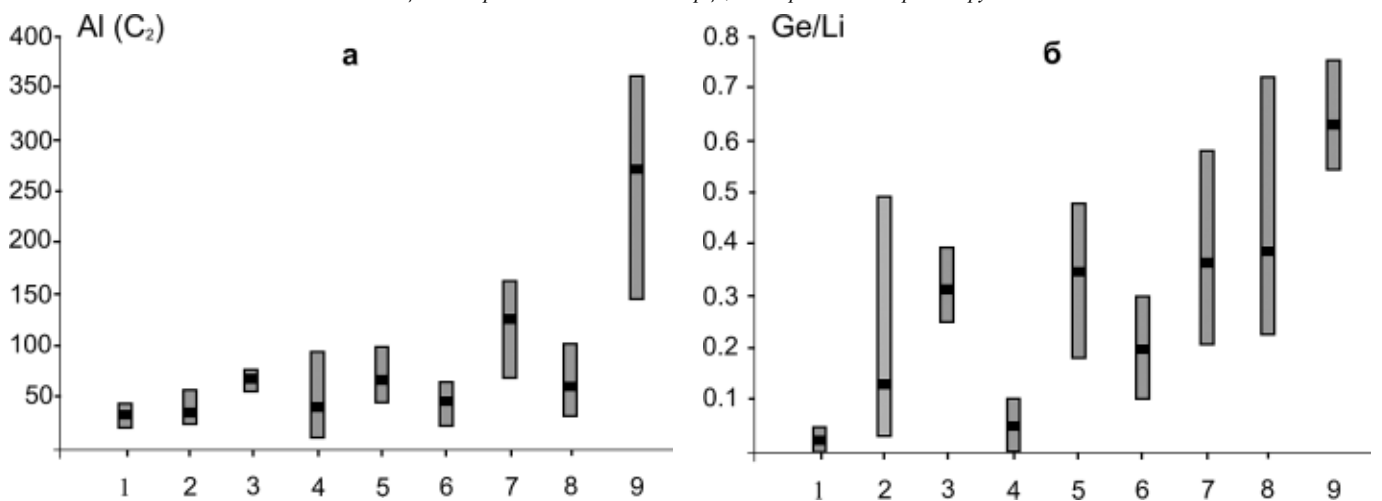


Рис. 3. Диапазоны вариаций и средние значения общего содержания алюминиевых (а) и Ge/Li-центров (б) в различных промышленных типах кварца:

1 — первично-мелкозернистый кварц, 2 — гигантозернистый молочно-белый (согласные жилы), 3 — гигантозернистый стекловидный, 4 — гранулированный жильный, 5 — высокопрозрачный реликтовый, 6 — гигантозернистый молочно-белый кварц (секущие жилы), 7 — околоснездовой, 8 — дымчатые кристаллы, 9 — дымчато-цитриновые кристаллы

тер. При переходе от первично-мелкозернистого кварца к гигантозернистому и стекловидному кварцу согласных жил содержание центров возрастает, а затем резко понижается при процессах грануляции. В более позднем гигантозернистом высокопрозрачном (реликтовом) кварце секущих жил содержание центров относительно высокое, но при развитии трещин и преобразовании прозрачного кварца в молочно-белый оно становится низким. Околоснездовой кварц, отвечающий началу хрусталеобразования, дымчатые и дымчато-цитриновые кристаллы характеризуются высокими значениями содержания алюминиевых и германиевых центров. В наиболее поздних дымчато-цитриновых кристаллах содержание центров самое высокое. Наши данные подтверждают существование тенденции возрастания содержания алюминиевых и германиевых центров при смене ранних генераций кварца поздними [4].

Данные о содержании структурных элементов-примесей в жильном кварце представляют большой интерес при оценке его качества как сырья для плавки стекла. К потенциально высококачественному, по нашим данным, можно отнести первично-мелкозернистый и гранулированный кварц. Это хорошо согласуется с результатами газохромографического анализа жильного кварца, свидетельствующими о незначительном содержании в данных типах кварца газово-жидких включений [11]. Однако для гранулированного и для первично-мелкозернистого кварца характерно большое количество минеральных примесей, удаление которых возможно путем обогащения сырья методами магнитной сепарации, кислотной обработки и др. В гигантозернистом молочно-белом слабопрозрачном кварце, близком по содержанию структурных примесей к гранулированному кварцу, присутству-

ет большое количество газово-жидких включений, вскрытие и удаление которых для обогатителей несколько проблематично.

Таким образом, проведенное методом ЭПР исследование основных промышленных типов жильного кварца и горного хрусталя приполярноуральских месторождений показало их дифференцированность по содержанию парамагнитных алюминиевых и германиевых центров. Средние значения и диапазоны вариаций содержания этих центров возрастают от ранее сформированного первично-мелкозернистого жильного кварца к более поздним генерациям дымчатых и дымчато-цитриновых кристаллов горного хрусталя. Полученные нами данные о содержании в кварце структурных примесей характеризуют также качество приполярноуральского кварца как сырья для плавки стекла. Менее загрязненным структурными примесями, а потому потенциально

Содержание структурных примесей в кварце по данным ЭПР

Характеристика кварца	Число проб	[AlO ₄] ⁰ -центры			Ge/Li, усл.ед.
		C ₁ , усл.ед.	C ₂ , усл.ед.	K _T	
Первично-мелкозернистый	11	7-23*	18-45	1.2-3.6	0-0.4
		13	32	2.5	0.19
Гигантозернистый молочно-белый слабопрозрачный (согласные жилы)	9	12-29	25-58	1.1-3.8	0.03-0.49
		17	35	1.9	0.13
Гигантозернистый стекловидный (высокопрозрачный)	7	30-66	55-76	1.1-2.1	0.25-0.39
		52	68	1.4	0.31
Гранулированный	15	1-36	10-95	1.4-3.2	0-0.1
		19	41	2.0	0.05
Гигантозернистый молочно-белый слабопрозрачный (секущие жилы)	22	13-41	22-64	1.3-2.8	0.10-0.3
		24	45	2.1	0.19
Гигантозернистый высокопрозрачный (реликты в слабопрозрачном кварце)	9	17-51	45-98	1.0-2.8	0.18-0.48
		39	65	1.8	0.35
Гигантозернистый полупрозрачный околонеэдровой	7	46-119	68-161	1.2-2.8	0.21-0.58
		76	123	1.7	0.36
Горный хрусталь (дымчатые кристаллы)	12	15-63	29-101	1.2-3.1	0.22-0.72
		33	57	1.8	0.39
Горный хрусталь (дымчато-цитриновые кристаллы)	8	60-116	144-359	1.8-3.8	0.54-0.75
		90	268	3.0	0.63

Примечание. Содержание алюминиевых центров в кварце после отжига 500 °С и облучения дозой 30 Мрад — C₁; после отжига 1000 °С и облучения дозой 30 Мрад — C₂; коэффициент термической активации алюминиевых центров (C₂/C₁) — K_T.

* В числителе — интервал, в знаменателе — среднее значение.

перспективным представляется первично-мелкозернистый и гранулированный жильный кварц, достаточно широко развитый в пределах приполярноуральской кварцевожильной провинции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ «Молодые кандидаты наук» МК-1044.2005.5.

Литература

1. Вахидов Ш. А., Гасанов З. М., Самойлович М. И., Яржулов У. Радиационные эффекты в кварце. Ташкент: ФАН, 1975. 188 с.
 2. Комов И. Л., Новожилов А. И. Электронный парамагнитный резонанс в облученных природных монокристаллах кварца (Приполярный Урал) // Геохимия. 1968. № 11. С. 1409—1411.
 3. Комов И. Л., Самойлович М. И., Хетчиков Л. Н., Цинобер Л. И. Электронный парамагнитный резонанс в природных кристаллах кварца // Физические исследования кварца. М.: ВНИИСИМС, 1975. С. 47—52.
 4. Кузнецов С. К., Лютоев В. П. Закономерности распределения примесных парамагнитных центров в кварце гидротермальных жил. Сыктывкар, 1993. 16 с. (Научные доклады / Коми НЦ УрО РАН; Вып. 309).
 5. Кузнецов С. К. Жильный кварц Приполярного Урала. СПб.: Наука, 1998. 203 с.
 6. Лютоев В. П. Особенности вхождения примесей алюминия в кристаллическую структуру минералов кремнезема // Материалы Междунар. семинара «Кварц, кремнезем». Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 28—31.
 7. Лютоев В. П. Парамагнитные центры в кварце хрусталоносных жил (Приполярный Урал): Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. Казань: Изд-во КГУ, 1991. 16 с.
 8. Матяш И. В., Брик А. Б., Заяц

А. П., Мазыкин В. В. Радиоспектроскопия кварца. Киев: «Наукова Думка», 1987. 167 с.
 9. Раков Л. Т. Поведение парамагнитных дефектов при термическом отжиге кварца // Кристаллография. 1983. Т. 34, вып. 1. С. 260—262.
 10. Раков Л. Т., Плескова М. А., Моисеев Б. М. Парамагнитный центр в термообработанном кварце // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289, № 4. С. 962—965.
 11. Шанина С. Н., Сокерина Н. В. Особенности выделения газов при нагревании жильного кварца месторождения Желанно-

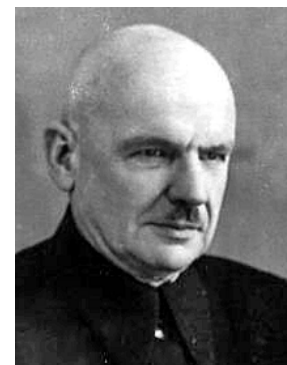
го // Материалы 12-й науч. конф. «Струтура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента». Сыктывкар: Геопринт, 2005. С. 292—295.
 12. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья: Методические рекомендации. М.: ВИМС, 1991.
 13. Weil J. A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // Phys. Chem. Minerals. 1984. V. 10. P. 149—165.

Чирков Иннокентий Николаевич родился в 1901 г.

В 1931 г. окончил геолого-разведочный факультет Московской горной академии и до 1941 г. работал начальником геологических партий в Закавказье, научным сотрудником во Всесоюзном институте минерального сырья и на Кольской базе АН СССР. С 1941 по 1943 г. работал в геологическом секторе Базы АН СССР в Коми АССР (в связи с эвакуацией в Сыктывкар части Кольской базы АН СССР) в должности и. о. старшего научного сотрудника.

И. Н. Чирков занимался изучением Шаньтин-Прилуцкого свинцово-цинкового месторождения на р. Илыч. Им в общих чертах были описаны геологическое строение района месторождения и свинцово-цинковые руды, приуроченные к силурийским карбонатным отложениям. По результатам исследований опубликована одна статья.

В январе исполнилось
115 лет со дня рождения



К. Г.-М. Н.

**Валентина Александровича
ТЕРЯЕВА,**

работавшего старшим научным сотрудником в геологическом секторе Базы АН СССР в трудные послевоенные годы.