

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАМОРФОГЕННЫХ ЖИЛ ПРИПОЛЯРНОУРАЛЬСКОЙ ПРОВИНЦИИ

© 2012 г. С. К. Кузнецов, Е. Н. Светова, С. Н. Шанина, В. Н. Филиппов

Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН

167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54; enkotova@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.09.2010 г.

Принята к печати 02.08.2011 г.

Проведено изучение жильного кварца Приполярного Урала с использованием методов атомной эмиссионной спектроскопии, газовой хроматографии, электронного парамагнитного резонанса, электронной микроскопии. По данным атомно-эмиссионного анализа суммарное содержание Al, Fe, Mg, Ti, Ca, Na, K и других элементов-примесей в кварце колеблется от 8 до 47 ppm. Самое низкое содержание примесей характерно для гранулированного кварца. Гигантозернистый молочно-белый кварц отличается более высоким содержанием примесей, в частности, Na, K, Ca, что обусловлено присутствием газовой-жидких включений. В мелкозернистом кварце в связи с мельчайшими минеральными включениями устанавливаются повышенные содержания Ca, Fe, K, Mg, Ti. Методом хроматографии в составе газовой фазы, выделяющейся из кварца при его нагревании, фиксируются H₂O, CO₂ и другие компоненты. Содержание H₂O достигает 429 мкг/г, CO₂ – в большинстве случаев не превышает 20 мкг/г. Наиболее интенсивное газоотделение происходит в температурном интервале от 100 до 600°C при растрескивании газовой-жидких включений, что особенно характерно для гигантозернистого молочно-белого кварца. В высокотемпературной области до 1000°C газоотделение продолжается, но становится значительно слабее. При электронномикроскопическом изучении кварцевых зерен, прошедших кислотную обработку, на их поверхности наблюдаются каверны разной формы и величины, обусловленные частичным растворением кварца, вскрытием близповерхностных газовой-жидких и минеральных включений, однако их полного удаления не происходит. В кристаллической структуре кварца присутствуют Al, Ge, Na, Li, отмечаются Ti, Fe. Наиболее низкие содержания алюминиевых и германиевых парамагнитных центров характерны для гранулированного (перекристаллизованного) и мелкозернистого кварца. В гигантозернистом кварце, включая его прозрачные разновидности, и кристаллах кварца, особенно дымчато-цитриновых, содержание структурных примесей выше. Потенциально перспективным сырьем Приполярноуральской провинции для получения особо чистых кварцевых концентратов является гранулированный кварц. Качество слабопрозрачного крупно-гигантозернистого кварца, составляющего основную часть промышленных запасов, ограничивается присутствием газовой-жидких включений, что обуславливает необходимость глубокого обогащения исходного сырья.

Ключевые слова: кварц, горный хрусталь, элементы-примеси в кварце, гидротермально-метаморфогенные жилы, газовой-жидкие включения, атомно-эмиссионная спектроскопия, ЭПР, Приполярный Урал.

ВВЕДЕНИЕ

Гидротермально-метаморфогенные безрудные кварцевые жилы и связанные с ними хрусталеносные гнезда широко развиты в пределах складчатых областей и шитов. Их формирование вызвано, главным образом, процессами регионального метаморфизма, часто проявлявшимися неоднократно. Жильный кварц и горный хрусталь характеризуются широкими вариациями конституционных особенностей и свойств, обусловленными разнообразием геологических и физико-химических условий минералообразования. К числу основных кварцевожильных провинций, имеющих промышленное значение, относятся Припо-

лярноуральская, Южноуральская, Прибайкальская. Месторождения жильного кварца и горного хрусталя имеются также в Бразилии (район Минас Жераис), Индии, Мадагаскаре, США (район Аппалачей) и др. Жильный кварц и горный хрусталь представляют собой высококачественное сырье для синтеза монокристаллов и наплава кварцевого стекла. Бездефектные прозрачные моноблоки используются как пьезооптическое сырье.

В жильном кварце и горном хрустале присутствуют различные элементы-примеси, такие как Al, Ca, Fe, Mn, Cu, Mg, Na, K, Li и др. Содержание примесей отражает условия минералообразования и является важнейшим показателем качества

кварцевого сырья. Имеются обширные сведения об элементах примесей в жильном кварце и горном хрустале различных районов и месторождений, в том числе приполярноуральских, полученные в основном химико-спектральным методом, выполнены люминесцентные, спектроскопические и электронномикроскопические исследования [1–16 и др.]. Экспериментально установлена зависимость состава и содержания элементов-примесей в кварце от некоторых физико-химических параметров кристаллизации [17, 18 и др.]. Тем не менее, существует целый ряд вопросов, касающихся формы нахождения примесей в кварце, присутствия микровключений, соотношения структурных и неструктурных примесей и др. [19 и др.]. В последнее время изучение элементов-примесей в жильном кварце приобретает особую актуальность в связи с проблемой получения промышленных высококачественных кварцевых концентратов [20–22].

Целью настоящей работы является установление особенностей состава и содержания структурных и неструктурных элементов-примесей в основных типах жильного кварца приполярноуральских месторождений с использованием атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), методов электронной микроскопии, газовой хроматографии, электронного парамагнитного резонанса, выделение наиболее чистых разновидностей кварца.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КВАРЦЕВЫХ ЖИЛАХ

Приполярноуральская провинция жильного кварца и горного хрусталя находится в пределах Центральноуральского поднятия. Она охватывает западный и восточный склоны Приполярного Урала и протягивается с юга на север на расстояние около 150 км (рис. 1). Здесь выделяется складчато-надвиговая структура, хорошо известная как Ляпинский антиклинорий или Кожимское поперечное поднятие. В геологическом строении региона участвуют в разной степени дислоцированные и метаморфизованные осадочные, вулканогенные и интрузивные образования. В пределах провинции известно около 200 кварцевожильно-хрусталеносных проявлений и месторождений. К

наиболее крупным из них относятся Желанное, Додо, Пуйва, Омегашор, Николайшор и др.

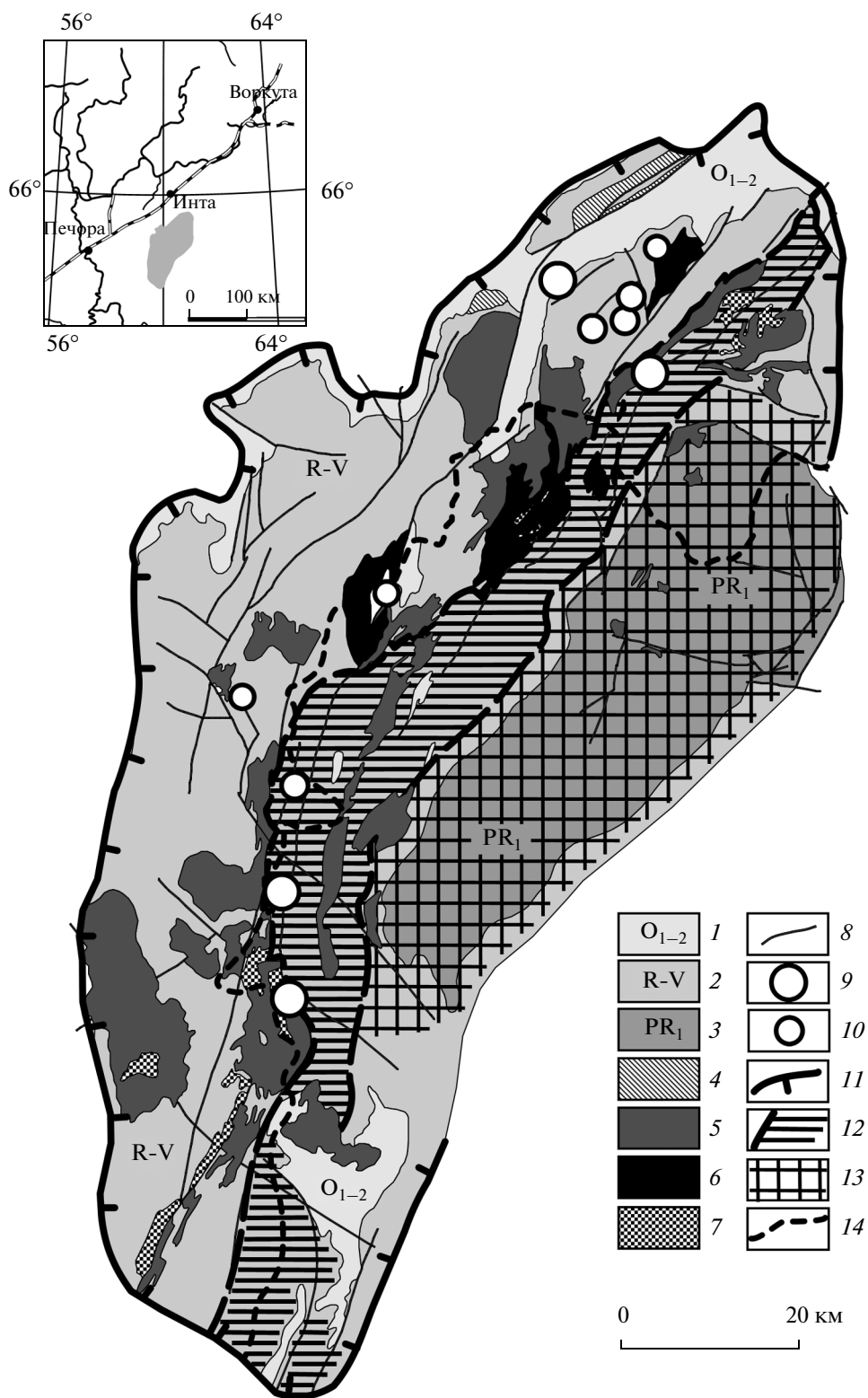
Кварцевые жилы Приполярного Урала разнообразны по условиям залегания, форме, строению и минеральному составу [23–25 и др.]. По отношению к сланцеватости вмещающих пород они делятся на согласные и секущие. Форма жил бывает линзовидной, плитовидной, сетчатой. Многие жилы имеют сложную форму из-за изгибов, ступеней, раздувов, апофиз. Мощность жил колеблется в очень широких пределах, достигая нескольких десятков метров. Наиболее мощные жилы характерны для массивных пород, в частности, кварцитов. Контакты жил с вмещающими породами, как правило, резкие. Породы около согласных жил часто интенсивно рассланцованы, а сами контакты нарушены. В зальбандах наблюдаются борозды скольжения. Многие кварцевые жилы хрусталеносны. Хрусталеносные гнезда чаще всего наложены на жилы, занимающие секущее положение относительно сланцеватости вмещающих пород. Местоположение хрусталеносных гнезд контролируется трещинами, зонами дробления. Они располагаются как внутри, так и в зальбандах жил на контакте с вмещающими породами.

Жильный кварц неоднороден по текстурно-структурным особенностям и прозрачности. Выделяется несколько его разновидностей или типов. Прежде всего, это крупно-гигантозернистый кварц, который может быть как молочно-белым, слабопрозрачным, так и высокопрозрачным, подобным горному хрусталу. Выделяются также гранулированный кварц и первично мелкозернистый кварц. В настоящее время промышленное значение имеют крупно-гигантозернистый прозрачный кварц и горный хрусталь, запасы которых оценены на ряде месторождений.

Крупно-гигантозернистым молочно-белым или слабопрозрачным кварцем сложено большинство жил, залегающих в породах разного состава и возраста, занимающих как согласное, так и секущее положение относительно структур сланцеватости. Это типичные жилы выполнения. В основной массе молочно-белого кварца почти всегда присутствуют реликтовые прозрачные участки, лишенные минеральных и газовой-жид-

Рис. 1. Схема геологического строения и размещение основных кварцевожильно-хрусталеносных месторождений Приполярноуральской провинции.

1 – ордовикские отложения: кожимская, саледская, обеизская свиты (известняки, серицит-хлорит-кварцевые сланцы, песчаники, кварцито-песчаники, гравелиты, конгломераты); 2 – рифей-вендские отложения: маньхобеинская, шокуринская, пуйвинская, хобеинская, мороинская, саблегорская, лаптопайская свиты (гранат-мусковит-альбит-кварцевые, мусковит-хлорит-кварцевые, филлитовидные сланцы, прослои и линзы кварцитов, мраморов, кислые и основные эффузивы, туфы); 3 – нижнепротерозойский няртинский гнейсо-мигматитовый комплекс; 4 – риолиты; 5 – граниты; 6 – гранодиориты; 7 – габброиды; 8 – разрывные нарушения; 9 – кварцевожильно-хрусталеносные месторождения; 10 – основные кварцевожильно-хрусталеносные проявления; 11 – контуры кварцевожильной провинции; 12 – площадь развития крупно-гигантозернистого жильного кварца; 13 – площадь развития гранулового кварца; 14 – граница западного и восточного склонов Приполярного Урала.



ких включений. Форма их в срезах линзовидная, изометричная, сложная. Величина достигает 10–15 см. Распределение прозрачных участков в пределах жил неравномерное. В одних случаях они распределены хаотично, в других — тяготеют к центральным частям жил или наоборот — к зальбандам. В сланцевых толщах встречаются согласные жилы линзовидной формы с прозрачным крупно-гигантозернистым часто слабодымчатым кварцем (такой кварц обычно называется стекловидным), который занимает значительную часть их объема, а некоторые жилы сложены им полностью.

Преимущественно в пределах высокометаморфизованного нижнепротерозойского няртинского комплекса и его ближнего сланцевого обрамления, развиты согласные жилы с гранулированным кварцем. Грануляция обусловлена проявлением процессов метаморфизма и развивается по крупно-гигантозернистому пластически сильно деформированному кварцу. В разных породах, особенно в серицит-хлорит-кварцевых сланцах рифея, а также в кристаллических сланцах и гнейсах раннего протерозоя, часто наблюдаются многочисленные небольшие согласные слоистости пород (иногда не совпадающей со сланцеватостью) жилы и прожилки, сложенные мелкозернистым серым кварцем, образование которых обычно связывается с процессами метаморфической дифференциации пород.

В гранулированном и, особенно, первично мелкозернистом кварце присутствует довольно большое количество минеральных примесей, представленных мусковитом, хлоритом, полевым шпатом, кальцитом, гематитом, ильменитом, пиритом и др. Они располагаются между кварцевыми зернами, но иногда находятся внутри них. В жилах, сложенных крупно-гигантозернистым кварцем, минеральных примесей значительно меньше.

Горный хрусталь представляет собой прозрачные хорошо ограненные кристаллы кварца, детально описанные в ряде работ [3 и др.]. В крупных гнездах встречаются индивиды массой до нескольких сотен килограммов. В естественном состоянии они бесцветны, либо обладают радиационной дымчатой, цитриновой, аметистовой окраской. После искусственного облучения бесцветные кристаллы кварца окрашиваются, а плотность естественной окраски возрастает. В зависимости от радиационной окраски выделяются дымчатые, дымчато-цитриновые кристаллы и аметист, различающиеся по форме, строению, составу, свойствам. В хрусталоносных гнездах в большом количестве присутствуют хлорит, серицит, часто отмечаются карбонаты, турмалин, рутил, гематит и многие другие минералы. Нередко они наблюдаются в кристаллах кварца в виде включений, захваченных во время кристаллизации.

Формирование кварцевых жил приполярно-уральских месторождений происходило на разных этапах геологического развития региона в связи с проявлением гидротермально-метаморфогенных процессов в позднем докембрии и палеозое [3, 25 и др.]. К наиболее древним можно отнести жилы мелкозернистого кварца. Затем сформировались жилы, сложенные гигантозернистым кварцем, согласные сланцеватости пород. Под действием процессов метаморфизма в пределах няртинского комплекса и его обрамления гигантозернистый кварц был в значительной степени гранулирован. Самыми молодыми являются хрусталоносные кварцевые жилы, занимающие секущее положение по отношению к сланцеватости пород и часто пересекающие другие типы жил. Вначале произошло образование жил, а позднее — хрусталоносных гнезд, возраст которых по изотопно-геохронологическим данным составляет около 240 млн. лет, что соответствует перми-триасу. Этому времени отвечает региональный метаморфизм зеленосланцевой фации, которым были охвачены все породы региона.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований использовались пробы жильного кварца и горного хрусталя массой от 0.5 до 3 кг, отобранные авторами с различных месторождений Приполярного Урала (Желанное, Николай-Шор, Иг-Шор, Хасаварка, Центральный Парнук, Додо, Пуйва и др.). Пробы дробились в металлической дробилке, отсеивалась крупка фракции 0.5–0.25 мм. Методом ICP-AES (спектрометр VISTA-PRO) в пробах основных типов жильного кварца (гигантозернистом слабопрозрачном, прозрачном реликтовом, стекловидном, гранулированном, мелкозернистом и в горном хрустале) определялось валовое содержание элементов-примесей: Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ti (ОАО Полярный кварц, Москва). Анализировалась исходная крупка жильного кварца и горного хрусталя, полученная при дроблении и просеивании, и та же крупка, последовательно подвергшаяся магнитной сепарации и кислотной обработке. Проводилась пятикратная магнитная сепарация проб. Затем пробы подвергались двойному выщелачиванию в 26% плавиковой кислоте при 95°C (в течении часа), промывались в дистиллированной воде до нейтральной реакции и высушивались. Чувствительность определения содержания элементов-примесей достигала 0.001 ppm, погрешность измерений — 30%. Использовались международные стандарты R404 BCS-SRM-313/1, а также внутренние лабораторные стандарты (кварцевая крупка Iota-4 и др.). Внешний контроль осуществлялся лабораториями Toshiba Ceramics, Japan Super Quartz и др. Методом газовой хроматографии оценивалось содержание газов,

выделяющихся из кварцевой крупки при ее нагревании. Измерения выполнены на хроматографе Цвет-800, оснащенный пиролизической приставкой. Пиролиз образцов проводили в кварцевом реакторе [26] при поинтервальном (100–600 и 600–1000°C) нагреве навески массой 500 мг, предварительно промытой в дистиллированной воде. В качестве газа носителя использовался гелий. На начальном этапе анализа навески образцов, помещенные в кварцевый реактор, продувались в токе гелия при 100°C в течение 30 мин для удаления воздуха и воды, сорбированных стенками пробирки и поверхностью кварцевых зерен. Для количественных определений использовались стандартные газовые смеси с известной концентрацией газов, относительная погрешность измерений составила 16%. Обработка хроматограмм осуществлялась с помощью программы TWS–*MaxiChrom*. С целью выявления микровключений кварцевая крупка просматривалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с возможностью увеличений от 10 до 300000 раз, оснащенным энергодисперсионным спектрометром фирмы “Link”. Изучение структурных примесей проводилось методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Оценивалось содержание алюминиевых и германиевых парамагнитных центров [27]. Учитывая имеющиеся методические рекомендации, активация парамагнитных состояний дефектов осуществлялась путем предварительного термического и радиационного воздействия на кварц [27, 13 и др.]. Образцы кварца отжигались в печи трубчатой конструкции с автоматической регулировкой температуры. Облучение производилось в СПбГТИ(ТУ) на установке МРХ-γ-20, изотоп – ⁶⁰Со. Для выявления алюминиевых центров кварцевая крупка отжигалась в течение часа при 500 и 1000°C, а затем облучалась гамма лучами дозой 30 Мрад. Для активации германиевых центров пробы прогревались в течение часа при 500°C и облучались дозой 0.5 Мрад. Спектры ЭПР алюминиевых и германиевых центров регистрировались на серийном спектрометре X-диапазона SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) в порошковых препаратах кварца навеской 100–200 мг при температуре 77 и 300 К, соответственно. Оценка содержаний парамагнитных центров (спин/г) производилась с использованием отраслевых кварцевых эталонов (ВИМС). Погрешность измерений составляет около 20%.

СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ

В табл. 1 приведены полученные нами результаты ICP-AES анализа проб основных типов жильного кварца и горного хрусталя. Во всех пробах исходного кварца доминирует Fe, что в значительной мере обусловлено их техногенным загрязнением при дроблении. Наиболее загрязнен-

ными элементами-примесями, особенно Fe, Al, Mg, Ti, Ca, Na, K, является мелкозернистый кварц, содержащий большое количество визуально наблюдающихся минеральных включений: кальцита, гематита, ильменита, полевых шпатов, слюд и др. Они находятся между кварцевыми зернами, в сростаниях с ними или внутри них. В других типах кварца содержание элементов-примесей значительно ниже. Преобладают техногенное Fe и Al. Для гигантозернистого молочно-белого кварца характерно относительно высокое содержание Na. Это связано с многочисленными газовой-жидкими включениями. В прозрачных разностях гигантозернистого кварца и горном хрустале, для которых газовой-жидкие включения менее характерны, содержание Na значительно ниже.

Магнитная сепарация приводит к заметному снижению содержания практически всех примесей в кварце. В десятки раз падает содержание Fe в связи с удалением техногенных металлических частиц, гематита и других магнитных минералов. Наблюдается также уменьшение содержания Ti, Ca, Cr, Cu, Mn. Вероятно, вместе с гематитом и другими магнитными частицами удаляются, находящиеся в сростках с ними кальцит, ильменит, пирит и другие минералы. В то же время, существенного понижения содержания Al, Na, K, Li не происходит.

Кислотная обработка проб, выполненная после магнитной сепарации, ведет к дальнейшему снижению содержания всех элементов примесей. Сильно понижается содержание Fe, Ca, Cu, K, Na и других примесей. Очевидно, что под действием кислотной обработки происходит удаление не только минеральных, но и части газовой-жидких включений за счет растворения кварца вдоль трещин, к которым они часто приурочены. Обращает на себя внимание Li, содержание которого во всех типах кварца в ходе магнитной сепарации и кислотной обработки проб остается почти неизменным. При этом наиболее высокое содержание Li характерно для горного хрусталя. Можно полагать, что Li в кварце находится преимущественно в структурной форме.

Минимальным содержанием элементов-примесей характеризуется гранулированный (перекристаллизованный) кварц. Суммарное содержание примесей в таком кварце после магнитной сепарации и кислотной обработки составляет около 8 ppm. Низкое содержание примесей свойственно также прозрачным разностям жильного кварца и горному хрусталу. В гигантозернистом молочно-белом кварце остается довольно высоким содержание Na и K, вероятно, за счет мельчайших газовой-жидких включений, находящихся в глубине зерен. Мелкозернистый кварц по сравнению с другими типами кварца даже после кислотной об-

Таблица 1. Элементы примеси в основных типах жильного кварца Приполярного Урала, ppm

| Номер проб | Al | B | Ca | Cr | Cu | Fe | K | Li | Mg | Mn | Na | Ti | Zr | сумма |
|--|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| <i>Исходная проба</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| 2215 | 23 | 0.27 | 3.66 | 0.12 | 1.3 | 141 | 4.4 | 0.97 | 0.31 | 1.06 | 16 | 0.63 | 0.02 | 193 |
| 3095 | 23 | 0.15 | 1.03 | 0.19 | 1.1 | 187 | 1.2 | 1.31 | 0.21 | 1.32 | 4.1 | 0.77 | 0.02 | 221 |
| 3102 | 39 | 0.13 | 6 | 0.19 | 154 | 197 | 9.5 | 1.33 | 3 | 1.91 | 3.1 | 1.7 | 0.06 | 417 |
| 3105 | 25 | 0.17 | 6.2 | 0.14 | 1.40 | 132 | 5.41 | 0.26 | 2.4 | 1.0 | 1.5 | 1.1 | 0.04 | 177 |
| 24/86a | 195 | 0.84 | 2620 | 0.84 | 2.94 | 872 | 158 | 0.3 | 46 | 75 | 435 | 96 | 0.76 | 4503 |
| 2234 | 16 | 0.1 | 2.44 | 0.16 | 1.58 | 172 | 0.58 | 1.81 | 0.30 | 1.31 | 1.6 | 0.45 | 0.01 | 198 |
| <i>После магнитной сепарации</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| 2215 | 22 | 0.32 | 2.54 | 0.04 | 0.60 | 7.0 | 3.77 | 0.89 | 0.26 | 0.14 | 16 | 0.52 | 0.01 | 54 |
| 3095 | 16 | 0.11 | 0.14 | 0.09 | 0.50 | 2.25 | 0.78 | 1.27 | 0.05 | 0.04 | 3.81 | 0.66 | 0.01 | 26 |
| 3102 | 13 | 0.1 | 24 | 0.03 | 0.62 | 4.3 | 0.48 | 1.22 | 0.15 | 0.15 | 1.65 | 0.68 | 0 | 46 |
| 3105 | 10 | 0.18 | 5.1 | 0.04 | 0.49 | 4.6 | 2.68 | 0.22 | 0.58 | 0.09 | 1.09 | 0.76 | 0.01 | 26 |
| 24/86a | 194 | 0.15 | 150 | 0.07 | 0.73 | 101 | 25 | 0.19 | 2.64 | 10.3 | 490 | 9.1 | 0.3 | 983 |
| 2234 | 14 | 0.05 | 0.49 | 0.07 | 0.63 | 4.75 | 0.29 | 1.78 | 0.07 | 0.07 | 0.87 | 0.40 | 0.03 | 24 |
| <i>После магнитной сепарации и кислотной обработки</i> | | | | | | | | | | | | | | |
| 2215 | 18 | 0.15 | 0.61 | 0 | 0.01 | 0.17 | 2.01 | 0.81 | 0.06 | 0.03 | 6.11 | 0.45 | 0 | 28 |
| 3095 | 13 | 0.09 | 0.01 | 0.01 | 0 | 0.13 | 0.26 | 1.23 | 0 | 0 | 2.57 | 0.54 | 0 | 18 |
| 3102 | 10 | 0.09 | 0.02 | 0 | 0 | 0.02 | 0.07 | 1.18 | 0 | 0 | 0.54 | 0.64 | 0 | 13 |
| 3105 | 5.2 | 0.14 | 0.62 | 0 | 0 | 0.16 | 0.57 | 0.19 | 0.12 | 0.01 | 0.31 | 0.62 | 0 | 8 |
| 24/86a | 16 | 0.12 | 15 | 0.01 | 0.15 | 7.6 | 3.0 | 0.17 | 1.32 | 0.47 | 1.7 | 1.3 | 0.04 | 47 |
| 2234 | 9.8 | 0.04 | 0.14 | 0.01 | 0.01 | 0.1 | 0.02 | 1.58 | 0.03 | 0 | 0.09 | 0.36 | 0 | 12 |

Примечание. Характеристика кварца: 2215 – гигантозернистый слабопрозрачный (м-е Желанное); 3095 – прозрачный реликтовый (м-е Желанное); 3102 – стекловидный (м-е Игшор-Николайшор); 3105 – гранулированный (проявление Нижне-николайшор); 24/86a – мелкозернистый (Верхнекожымский р-н); 2234 – горный хрусталь (м-е Желанное). Анализы выполнены методом ICP-AES в ОАО “Полярный кварц”, г. Москва. Параметры кислотной обработки: HF 26%, 95°C, 1 час + промывка в дистиллированной воде + HF 26%, 95°C, 1 час + промывка в дистиллированной воде.

работки отличается наиболее высоким содержанием примесей, в частности, Ca, Fe, K, Mg, Ti.

На рис. 2 показано соотношение содержаний элементов-примесей в жильном кварце после магнитной сепарации и кислотной обработки проб. Отсутствие четких зависимостей, на наш взгляд, объясняется различной природой и формой нахождения примесей в разных типах кварца. Вместе с этим можно заметить, что в гигантозернистом кварце и горном хрустале такие примеси как Al и Na, а также Ca и Na, Na и K связаны друг с другом. Положение Al в кварце здесь оценить трудно, а Na, Ca и K являются компонентами газовой-жидких включений и содержание их тем выше, чем выше содержание этих включений и ниже прозрачность кварца.

В табл. 2 приведены данные о химической чистоте наиболее качественных промышленных кварцевых концентратов, производящихся фирмой ЮНИМИН (США), которые можно рассматривать как эталонные. Гигантозернистый кварц приполярноуральских месторождений

близок к кварцу сорта Iota-std, но отличается от него повышенным содержанием Na и K. Гранулированный кварц по содержанию большинства элементов-примесей соответствует высокосортному кварцу Iota-6 и Iota-4.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В жильном кварце и горном хрустале всегда присутствуют газовой-жидкие включения. Располагаются они в основном в залеченных трещинах, в виде цепочек, иногда обособленно. В кристаллах кварца включения находятся в трещинах, на границах мозаичных блоков, зон и пирамид роста. Форма включений бывает изометричной, трубчатой, линзовидной, неправильной, размер достигает 0.5–0.8 мм. Обычно включения двухфазные: жидкость+газ, иногда в них наблюдается дополнительная жидкая фаза, представленная углекислотой. По данным анализа водных вытяжек в состав включений входят H_2O , HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- . В зависимости от содержания и со-

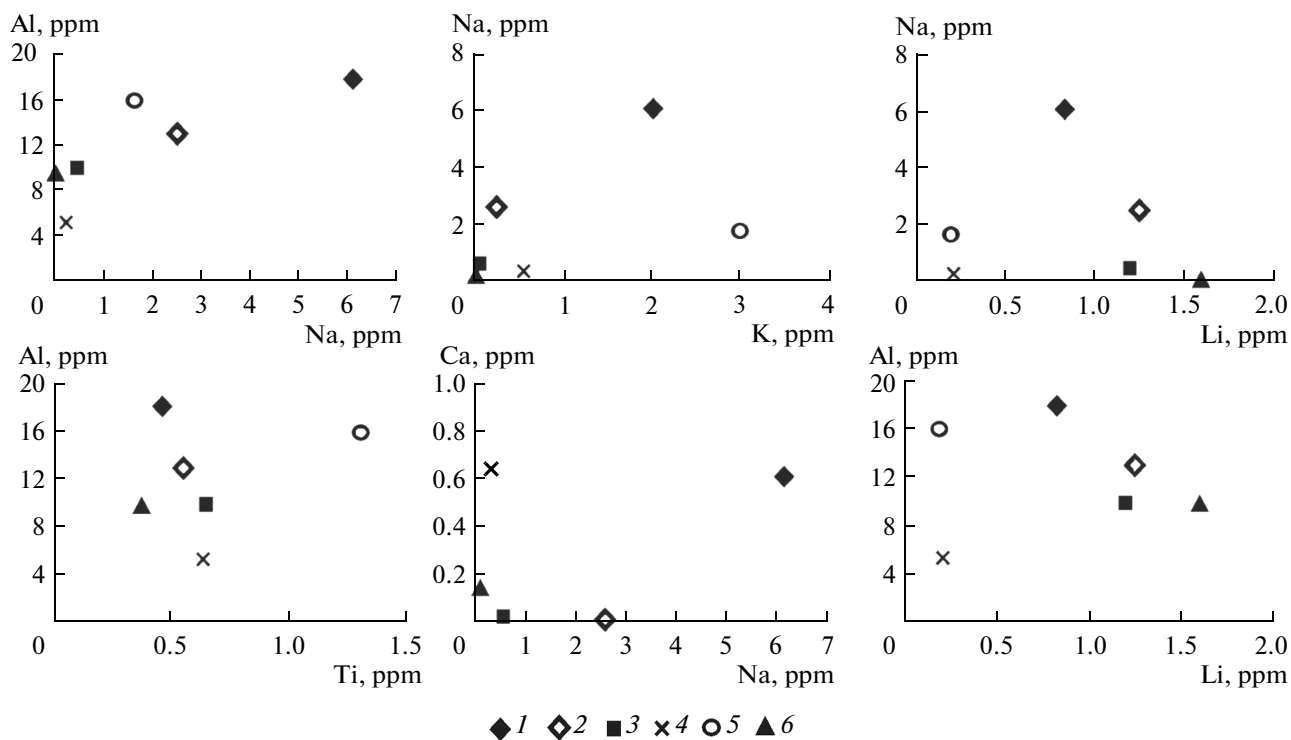


Рис. 2. Соотношение элементов примесей в различных типах кварца после магнитной сепарации и кислотной обработки проб по данным ICP-AES анализа. 1 – гигантозернистый слабопрозрачный кварц; 2 – прозрачный кварц; 3 – стекловидный кварц; 4 – гранулированный кварц; 5 – мелкозернистый кварц; 6 – горный хрусталь.

отношения основных компонентов они отвечают хлоридно-бикарбонатно-натриевому, бикарбонатно-хлоридно-кальциевому типам.

По данным хроматографии основными составляющими выделяющейся из кварца газовой фазы являются H_2O , CO_2 , CO (табл. 3). В меньшем количестве присутствуют N_2 , H_2 и углеводородные соединения. Большая часть газов выделяется в области $100-600^\circ C$ в связи с растрескиванием газовой-жидких включений. В высокотемпературной области газоотделение заметно снижается. В этой области, вероятно, происходит вскрытие мельчайших газовой-жидких включений, а так же удаление структурно-связанной воды [28]. Исключения составляют CO и H_2 , большая часть которых выделяется в области высоких температур. Вероятнее всего, отделение CO в высокотемператур-

ной области связано с разложением примесей органического вещества в кварце, а не с вскрытием газовой-жидких включений. Среди углеводородных газов во включениях доминирует метан (до 0.4 мкг/г в мелкозернистом кварце), в незначительном количестве присутствуют углеводороды состава C_2-C_4 . Обращает на себя внимание то, что их выделение происходит лишь в низкотемпературной области нагрева, далее оно прекращается или становится минимальным.

Более всего флюидонасыщен слабопрозрачный гигантозернистый кварц – общее содержание газов, выделившихся до $1000^\circ C$ варьирует от 190 до 476 мкг/г. Далее следуют мелкозернистый и гранулированный кварц. Особенностью мелкозернистого кварца является значительное выделение CO_2 в высокотемпературной области, вероятно, за

Таблица 2. Содержание химических примесей кварцевого сырья фирмы Unimim (США), ppm

| Сорта | Al | B | Ca | Cr | Cu | Fe | K | Li | Mg | Mn | Na | Ti | Zr |
|----------|------|-------|-----|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----|------|
| Iota-std | 16.2 | 0.08 | 0.5 | <0.05 | <0.05 | 0.23 | 0.6 | 0.9 | <0.05 | <0.05 | 0.9 | 1.3 | 1.3 |
| Iota-4 | 8 | 0.04 | 0.6 | <0.05 | <0.05 | 0.3 | 0.35 | 0.15 | <0.05 | <0.05 | 0.9 | 1.4 | 0.1 |
| Iota-6 | 8 | 0.04 | 0.6 | <0.05 | <0.05 | 0.15 | 0.07 | 0.15 | <0.05 | <0.05 | 0.08 | 1.4 | <0.1 |
| Iota-8 | 7 | <0.04 | 0.5 | <0.003 | <0.002 | <0.03 | <0.04 | <0.02 | <0.02 | <0.02 | 0.03 | 1.2 | <0.1 |

Источник: <http://www.iotaquartz.com/world.html>.

Таблица 3. Содержание газов выделившихся из кварца при нагревании до 1000°C, мкг/г

| Характеристика кварца, место отбора проб | Число проб | Интервал нагрева, °С | H ₂ O | CO ₂ | CO | N ₂ | Сумма |
|---|---------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Гигантозернистый слабопрозрачный | 16 | 100–600 | $\frac{150-429}{267}$ | $\frac{5-22}{11}$ | $\frac{0.4-2}{1}$ | $\frac{0.8-4.3}{1.9}$ | $\frac{162-445}{281}$ |
| | | 600–1000 | $\frac{17-44}{27}$ | $\frac{0.6-17}{3}$ | $\frac{1-10}{4}$ | $\frac{0-2}{0.4}$ | $\frac{22-49}{35}$ |
| Гигантозернистый прозрачный (реликты в слабопрозрачном кварце) | 5 | 100–600 | $\frac{57-183}{120}$ | $\frac{2-13}{7}$ | $\frac{0.6-1.8}{1.2}$ | $\frac{0-0.3}{0.6}$ | $\frac{60-198}{129}$ |
| | | 600–1000 | $\frac{13-53}{32}$ | $\frac{1-6}{3}$ | $\frac{2-17}{9.3}$ | $\frac{0-1.6}{0.6}$ | $\frac{17-75}{45}$ |
| Гигантозернистый стекловидный | 4 | 100–600 | $\frac{30-75}{50}$ | $\frac{1-6}{3}$ | $\frac{0.5-1.1}{0.8}$ | $\frac{0-0.08}{0.03}$ | $\frac{33-83}{54}$ |
| | | 600–1000 | $\frac{18-32}{24}$ | $\frac{0.6-3.8}{1.5}$ | $\frac{1.8-4.3}{3.3}$ | $\frac{0-0.3}{0.1}$ | $\frac{21-37}{29}$ |
| Гранулированный | 5 | 100–600 | $\frac{67-125}{101}$ | $\frac{1-8}{4}$ | $\frac{0.1-1.5}{0.8}$ | $\frac{0-0.4}{0.2}$ | $\frac{72-131}{107}$ |
| | | 600–1000 | $\frac{10-31}{22}$ | $\frac{0.6-5.6}{3.2}$ | $\frac{1.5-9}{4.2}$ | $\frac{0-0.4}{0.1}$ | $\frac{14-43}{30}$ |
| Мелкозернистый | 4 | 100–600 | $\frac{102-133}{117}$ | $\frac{5-22}{12}$ | $\frac{0.4-1.8}{1.4}$ | $\frac{0-0.4}{0.3}$ | $\frac{116-144}{131}$ |
| | | 600–1000 | $\frac{21-37}{28}$ | $\frac{6-142}{55}$ | $\frac{1.2-18}{9}$ | $\frac{0-0.8}{0.3}$ | $\frac{52-183}{93}$ |
| Дымчатые кристаллы | 4 | 100–600 | $\frac{57-73}{66}$ | $\frac{0.7-3.7}{1.9}$ | $\frac{0-1.2}{0.6}$ | $\frac{0-0.08}{0.02}$ | $\frac{59-76}{68}$ |
| | | 600–1000 | $\frac{8-18}{14}$ | $\frac{0.3-1.0}{0.5}$ | $\frac{1.1-2.1}{1.7}$ | $\frac{0-1.6}{0.5}$ | $\frac{10-20}{17}$ |
| Дымчато-цитриновые кристаллы | 3 | 100–600 | $\frac{59-74}{69}$ | $\frac{1.8-4.4}{2.9}$ | $\frac{0.5-0.9}{0.6}$ | $\frac{0-0.3}{0.2}$ | $\frac{63-80}{73}$ |
| | | 600–1000 | $\frac{6-16}{12}$ | $\frac{0.9-4.3}{2.5}$ | $\frac{1.5-2.7}{2.1}$ | $\frac{0.2-1.5}{0.7}$ | $\frac{12-20}{17}$ |
| Аметист | 3 | 100–600 | $\frac{61-87}{71}$ | $\frac{1.5-6.9}{3.7}$ | $\frac{0.5-1.8}{1.0}$ | $\frac{0-0.2}{0.1}$ | $\frac{69-90}{77}$ |
| | | 600–1000 | $\frac{1-33}{18}$ | $\frac{0.7-1.4}{1.0}$ | $\frac{1.2-3.4}{2.4}$ | $\frac{0-0.9}{0.3}$ | $\frac{6-38}{23}$ |

Примечание. В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – среднее значение.

счет разложения микровключений карбонатов. В визуально высокопрозрачных разностях кварца содержание выделившихся газов наиболее низкое: в стекловидном – 70–109, в кристаллах горного хрусталя – 81–114 мкг/г. Существенное различие в количестве выделившихся газов в области 100–600°C для разных типов кварца с переходом в

область высоких температур сглаживается. На рис. 3, 4 показано соотношение содержаний CO₂ и H₂O, выделяющихся из кварцевой крупки при ее нагревании до 1000°C и поинтервальном нагревании до 600 и от 600 до 1000°C. Как видно, эти компоненты, особенно в области низких температур, прямо связаны друг с другом. Хотя в дым-

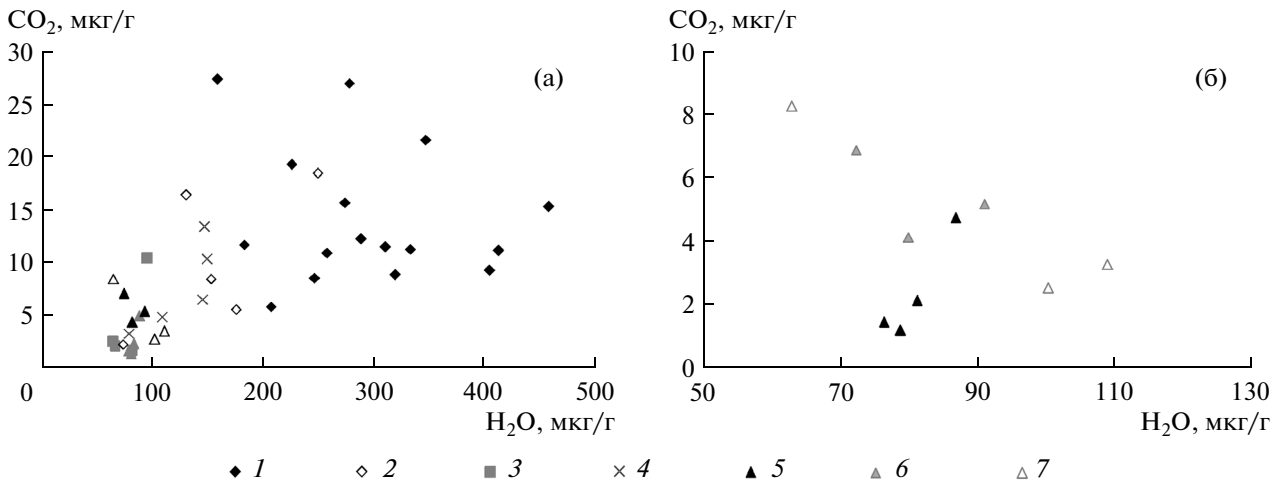


Рис. 3. Соотношения содержаний CO_2 и H_2O выделившихся из кварца при нагреве до 1000°C : (а) – общая выборка, (б) – кристаллы кварца.

1 – гигантозернистый слабопрозрачный кварц; 2 – прозрачный кварц; 3 – стекловидный кварц; 4 – гранулированный кварц; 5 – дымчатые кристаллы; 6 – дымчато-цитриновые кристаллы; 7 – аметист.

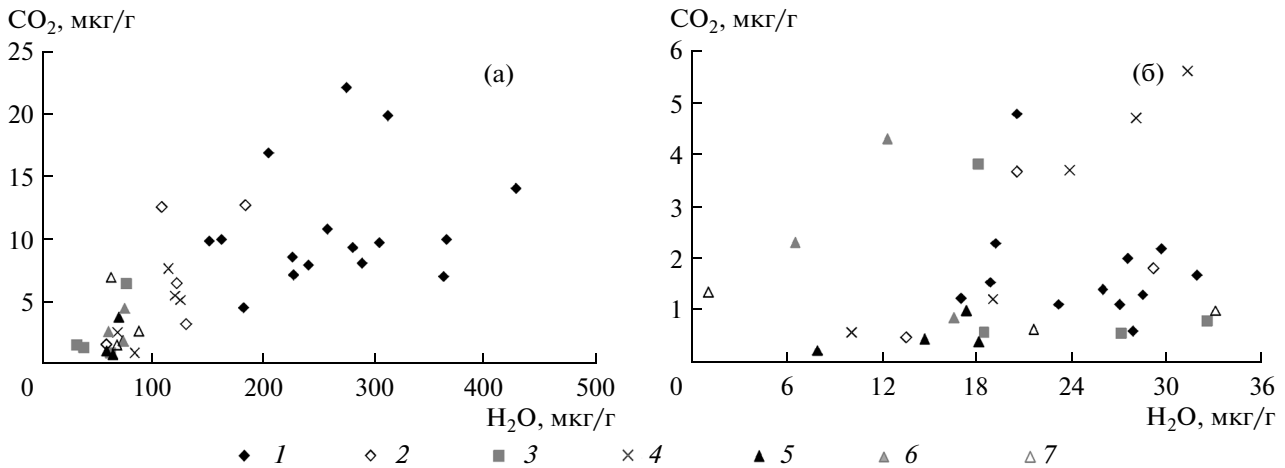


Рис. 4. Соотношение содержания CO_2 и H_2O , выделившихся из кварца (а) – в низкотемпературном интервале ($100\text{--}600^\circ\text{C}$), (б) – в высокотемпературном интервале ($600\text{--}1000^\circ\text{C}$). 1 – гигантозернистый слабопрозрачный кварц; 2 – прозрачный кварц; 3 – стекловидный кварц; 4 – гранулированный кварц; 5 – дымчатые кристаллы; 6 – дымчато-цитриновые кристаллы; 7 – аметист.

чато-цитриновых кристаллах и аметисте соотношение H_2O и CO_2 обратное. Это согласуется с тем, что в поздних генерациях горного хрусталя и аметисте нередко наблюдаются трехфазные газожидкие включения с углекислотой.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

С целью выявления микроминеральных включений и поверхностных особенностей кварцевых зерен нами проведено их изучение под электронным микроскопом при разных увеличениях. Крупка крупнозернистого слабопрозрачного кварца представлена относительно изометричными зер-

нами с ровной, местами сильно шероховатой бугорчатой, ступенчатой поверхностью (рис. 5). На сколах наблюдаются множественные следы от вскрытых газожидких включений в виде пор с находящимися около них мельчайшими осколками кварца. На поверхности зерен часто обнаруживаются выделения хлоридов натрия и калия, связанных с кристаллизацией содержимого газожидких включений.

После обработки кислотой поверхность зерен становится чистой, но сильно протравленной (рис. 6). Каверны растворения часто имеют очень сложную форму и располагаются в виде линей-

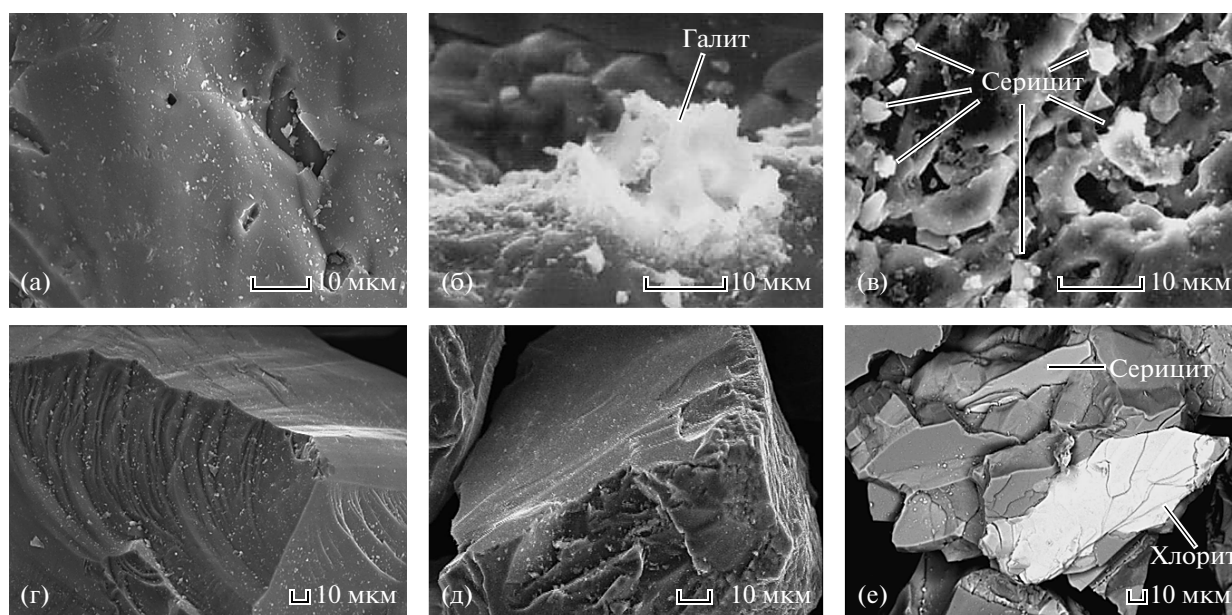


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения в режиме вторичных электронов исходных зерен кварца: микропоры (а), выделение галита (б) и чешуйки серицита с кавернами на поверхности сколов слабопрозрачного кварца; детали поверхности стекловидного (г) и гранулированного (д) кварца; зерно мелкозернистого кварца в сростке с хлоритом и серицитом (е).

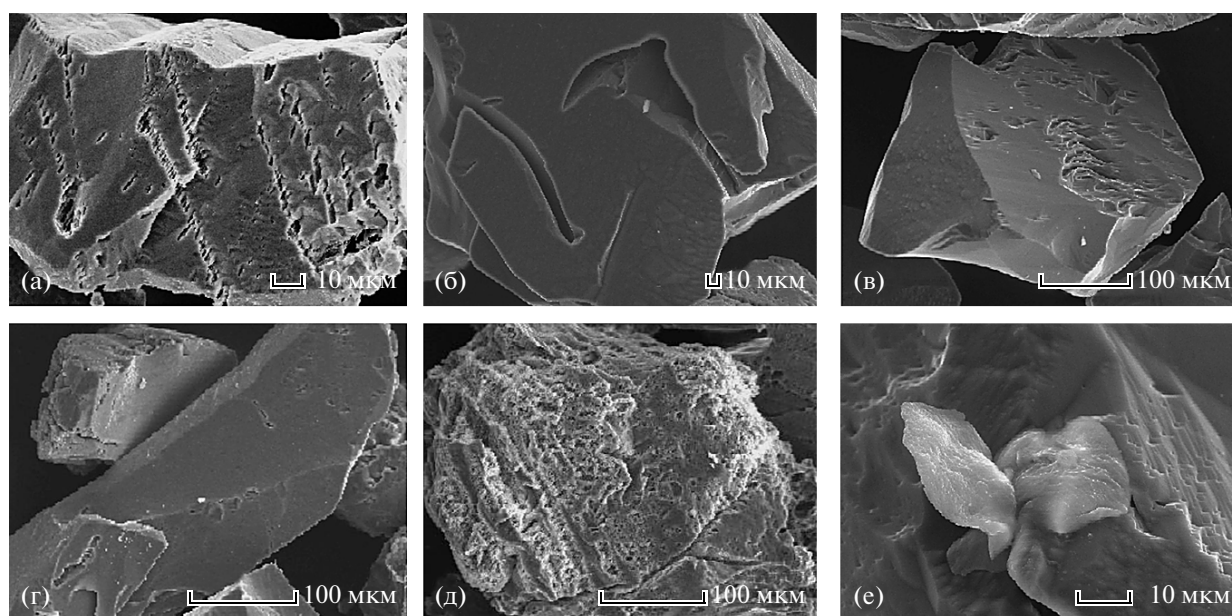


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения в режиме вторичных электронов обработанных плавиковой кислотой зерен кварца: а – цепочечные ямки травления на зерне слабопрозрачного кварца; б – следы от высвободившихся пластинчатых включений на зерне стекловидного кварца; в – зерно горного хрусталя; г – зерно гранулированного кварца; д – зерно мелкозернистого кварца; е – лепестковидное солевое выделение на зерне прозрачного кварца.

ных зон, пересекающих кварцевые зерна. Очевидно, что растворение зерен происходило преимущественно около газо-жидких включений, вдоль залеченных трещин, содержащих эти включения, около микротрещин и в напряженных участках.

Зерна прозрачного реликтового, стекловидного кварца и горного хрусталя в отличие от молочно-белого кварца часто имеют остроугольную вытянутую форму. Сколы ровные, иногда раковистые, ступенчатые. Такие поверхности весьма характерны для моноблоков, лишенных включе-

ний, трещин и других дефектов. Иногда видна сложная штриховка, обусловленная, вероятно, границами двойников и мозаичных блоков. После кислотного травления появляются каверны сложной, щелевидной формы.

Интересно, что на поверхности уже промытой в кислоте крупки крупно-гигантозернистого кварца около каверн иногда устанавливаются выделения хлоридов калия и натрия. Можно предполагать, что их появление связано с кристаллизацией содержащего газовой-жидких включений, которые находились около поверхности зерен, а затем вскрывшихся в условиях вакуума при напылении образцов электропроводящим слоем.

На зернах в целом чистого гранулированного кварца наряду с гладкими поверхностями иногда наблюдаются места с неровным бугорчатым рельефом, обусловленным процессами роста или растворения. Вероятно, такие участки отвечают естественным поверхностям гранул. Под действием кислотной обработки на зернах гранулированного кварца появляются каверны растворения, хотя многие сколы остаются ровными. В единичных случаях устанавливаются мелкие минеральные включения, в частности, включения магнетита.

Первично-мелкозернистый кварц, являющийся по нашим данным наиболее загрязненным различными элементами-примесями, отличается присутствием большого количества минеральных включений, в частности, хлорита, мусковита. Во многих случаях на зернах исходного кварца наблюдаются глубокие поры или каналы. Местами зерна несут следы природного растворения, с образованием глобулярных неровностей. В таких областях обнаруживаются тончайшие корочки, толщиной около 1 мкм, в состав которых входят железо, марганец, алюминий. Мелкозернистый кварц наиболее сильно подвержен воздействию кислоты. Обработанные кислотой зерна сплошь покрыты кавернами и бороздами травления, что обусловлено исходной неоднородностью кварца, высвобождением минеральных включений.

СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ

Методами люминесценции и спектроскопии в жильном кварце и горном хрустале приполярно-уральских месторождений ранее установлены различные элементы-примеси [3, 9–11, 13, 29, 30 и др.]. В частности, методом ЭПР в радиационно облученном кварце всегда устанавливаются $[AlO_4]^{0-}$ -центры, являющиеся центрами дымчатой окраски. При образовании таких центров и замещении кремния алюминием в качестве иона-компенсатора выступает натрий, который отходит от них под действием облучения. Наряду с $[AlO_4]^{0-}$ -центрами в кварце, как правило, присут-

ствуют в небольших концентрациях другие разновидности алюминиевых парамагнитных центров. Так, в кварце с цитриновой окраской отмечаются центры, в которых рядом с ионами алюминия располагаются Li-H комплексы [2]. Вместе с алюминиевыми центрами в кварце всегда устанавливаются германиевые, в основном $[GeO_4/Li^+]^{0-}$ -центры [31]. Кроме алюминиевых и германиевых центров, являющихся основными, в кварце, особенно в дымчато-цитриновых кристаллах, обнаруживаются центры с титаном, а в аметисте всегда присутствуют центры с железом, обуславливающие его фиолетовую окраску. Следует заметить, что в кварце могут находиться структурные элементы-примеси, не фиксирующиеся методом ЭПР, в частности, алюминиевые дефекты с протонным компенсатором, не трансформирующиеся при радиационном воздействии в парамагнитные центры [17].

В табл. 4 представлены полученные нами данные о содержании алюминиевых и германиевых центров в различных типах жильного кварца и горном хрустале. Содержание $[AlO_4]^{0-}$ -центров в пробах жильного кварца, отожженных при 500°C и облученных дозой 30 Мрад, варьирует от 1 до 66 усл. ед. Наиболее высокие содержания центров характерны для крупно-гигантозернистого кварца, особенно его прозрачных разновидностей. В первично мелкозернистом и гранулированном кварце содержание алюминиевых центров ниже. В дымчатых кристаллах их содержание приблизительно такое же, как в прозрачном жильном кварце. В кристаллах с дымчато-цитриновой окраской оно обычно выше и достигает 116 усл. ед. Встречаются кристаллы с очень низким содержанием алюминиевых центров. Они отличаются слабой радиационной окраской или вовсе не окрашиваются при облучении.

Следует заметить, что распределение алюминиевых центров в пределах отдельных индивидов кварца крайне неравномерное [3, 30 и др.]. В кристаллах кварца это выражается в зонально-секториальном распределении радиационной окраски. В пирамидах роста граней основных ромбоэдров содержание их обычно значительно выше, чем в пирамидах роста граней гексагональной призмы. В направлении роста индивидов оно может повышаться, понижаться или периодически колебаться. В аметисте, для которого характерны центры с железом, алюминиевые центры в небольшом количестве устанавливаются всегда. Содержание их незначительное и приблизительно одинаковое в пирамидах роста граней основных ромбоэдров и гексагональной призмы. Вместе с этим, во многих кристаллах аметиста в пирамидах роста различных граней присутствуют густоокрашенные дымчатые зоны, отличающиеся очень высоким содержанием алюминиевых центров.

Таблица 4. Содержание примесных парамагнитных центров в жильном кварце и горном хрустале Приполярного Урала

| Характеристика кварца | Число проб | [AlO ₄] ⁰ , усл.ед. | | [GeO ₄ /Li ⁺] ⁰ , усл. ед. |
|--|------------|--|-----------------------|--|
| | | C ₁ | C ₂ | |
| Гигантозернистый слабопрозрачный | 31 | $\frac{12-41}{22}$ | $\frac{22-64}{42}$ | $\frac{0.03-0.5}{0.2}$ |
| Гигантозернистый прозрачный (реликты в слабопрозрачном кварце) | 9 | $\frac{17-51}{39}$ | $\frac{45-98}{65}$ | $\frac{0.2-0.5}{0.4}$ |
| Гигантозернистый стекловидный | 7 | $\frac{30-66}{52}$ | $\frac{55-76}{68}$ | $\frac{0.3-0.4}{0.3}$ |
| Гранулированный | 15 | $\frac{1-36}{19}$ | $\frac{10-95}{41}$ | $\frac{0-0.1}{0.05}$ |
| Мелкозернистый | 11 | $\frac{7-23}{13}$ | $\frac{18-45}{32}$ | $\frac{0-0.4}{0.2}$ |
| Дымчатые кристаллы | 12 | $\frac{15-63}{33}$ | $\frac{29-101}{57}$ | $\frac{0.2-0.7}{0.4}$ |
| Дымчато-цитриновые кристаллы | 8 | $\frac{60-116}{90}$ | $\frac{144-359}{268}$ | $\frac{0.54-0.75}{0.63}$ |
| Аметист | 3 | $\frac{12-70}{41}$ | $\frac{26-75}{49}$ | $\frac{0.2-0.4}{0.3}$ |

Примечание. C₁ – содержание алюминиевых центров в кварце, измеренное в пробах после отжига 500°C и облучения дозой 30 Мрад; C₂ – содержание алюминиевых центров в кварце, измеренное в пробах после отжига 1000°C и облучения дозой 30 Мрад; В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – среднее значение. 1 усл. ед равна 10¹⁶ сп/г.

В пробах, отожженных при 1000°C, содержание алюминиевых парамагнитных центров во всех типах кварца возрастает. 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, образующего парамагнитные центры лишь при высокотемпературном отжиге [32 и др.]. На рис. 7 показано соотношение между содержанием [AlO₄]⁰-парамагнитных центров в кварце, отожженном при 500°C, и содержанием центров, образовавшихся дополнительно при высокотемпературном отжиге проб. Максимальный эффект возрастания этих центров в результате высокотемпературного отжига характерен для дымчато-цитриновых кристаллов. Эти же кристаллы характеризуются наиболее сильным поглощением в инфракрасной области, указывающим на высокое содержание в них ОН-групп. Можно предполагать, что 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 [AlO₄]⁰-центры.

Содержание германиевых центров в среднем на два порядка ниже, чем алюминиевых центров. Наиболее низкие содержания [GeO₄/Li⁺]⁰-центров характерны для первично-мелкозернистого и гранулированного кварца: от ненаблюдаемых значений до 0.4 усл.ед. Немногим более высокое содержание германиевых центров обнаружено в молочно-белом слабопрозрачном кварце секущих и согласных жил. В дымчато-цитриновых кристаллах оно достигает максимальных значений – 0.5–0.7 усл. ед. Между содержанием в кварце германиевых и алюминиевых центров существует положительная корреляция. Она проявляется в целом по общей выборке, но особенно заметна для кристаллов горного хрусталя (рис. 8).

На рис. 9 показано соотношение содержания алюминия в разных типах кварца по данным ICP-AES анализа и содержанием [AlO₄]⁰-парамагнитных центров. Отсутствие линейной зависимости, на наш взгляд, свидетельствует о разном соотношении структурного и неструктурного алюминия в разных типах кварца, хотя можно предполагать, что в гранулированном кварце, высокопрозрачном крупно-гигантозернистом кварце и горном хрустале основная часть алюминия находится в кристаллической структуре.

Как известно, присутствие в жильном кварце структурных элементов-примесей зависит от таких физико-химических параметров кристаллизации, как температура, состав, щелочность и пересыщение растворов кремнеземом [3, 17.18 и др.]. Оценить роль отдельных факторов довольно трудно, поскольку формирование кварца происходило с перерывами во времени, в разных растворах, в условиях колебания температуры, давления, влияющих, в свою очередь, на пересыщение, щелочность растворов. Можно отметить, что формирование жильного кварца, часто отличающегося от горного хрусталя низким содержанием структурного алюминия, происходило при более высоких температуре и пересыщении растворов кремнеземом.

Существенное влияние на содержание структурных примесей в жильном кварце оказывают отмечавшиеся выше процессы грануляции [33, 34 и др.]. Вследствие грануляции и сопровождающих ее механохимических процессов, содержание структурного алюминия в гранулированном кварце становится ниже, чем в первичном гигантозернистом. Более того, понижение в кварце структурного алюминия происходит не только при грануляции кварца, но и при развитии хрупких и пластических деформаций. Механизмы миграции структурных примесей не совсем ясны. Можно предположить, что основную роль здесь играют дислокации, движение которых способствует выносу алюминия и других примесей.

Большой интерес представляет выявление закономерностей изменения состава и содержания структурных элементов-примесей в кварце в связи с разновозрастностью жил и эволюцией минералообразования, рассматривавшиеся ранее на примере гидротермального кварца других регионов [35]. На рис. 10 показаны пределы вариаций и средние значения содержания алюминиевых центров в различных типах жильного кварца и горном хрустале приполярноуральских месторождений в соответствии с последовательностью их формирования. При переходе от первично мелкозернистого кварца к крупно-гигантозернистому молочно-белому и стекловидному кварцу согласных жил содержание примесных центров возрастает, а затем понижается в связи с грануляцией. В более позднем крупно-гигантозернистом кварце секущих жил содержание центров вновь становится высоким. Окологнездовый кварц, отвечающий началу хрусталеобразования, дымчатые и, особенно, дымчато-цитриновые кристаллы характеризуются еще более высоким содержанием алюминиевых центров, присутствием центров с германием, титаном, возрастом роли лития. В завершающем процесс хрусталеобразования аметисте содержание структурных примесей понижается, но появляются не отмечающиеся в других типах кварца, центры с железом. Такое распределение

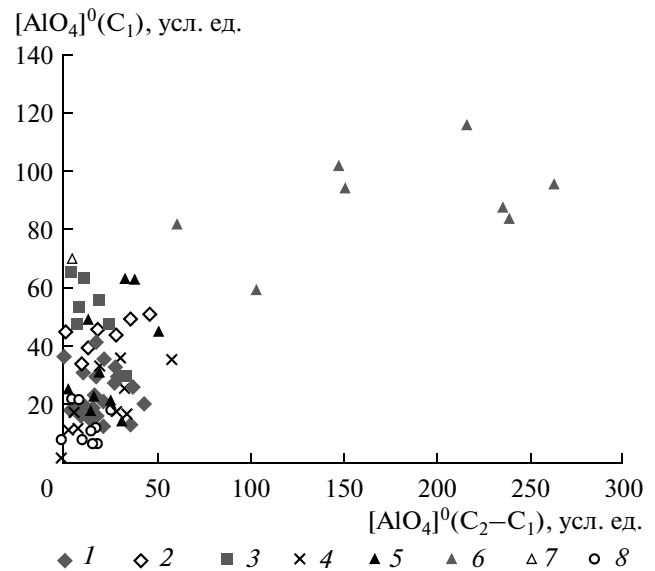


Рис. 7. Соотношение содержаний алюминиевых парамагнитных центров в жильном кварце, отожженном при 500°C и алюминиевых парамагнитных центров, возникших при высокотемпературном отжиге проб (C_2-C_1). 1 – гигантозернистый слабопрозрачный кварц; 2 – прозрачный кварц; 3 – стекловидный кварц; 4 – гранулированный кварц; 5 – дымчатые кристаллы; 6 – дымчато-цитриновые кристаллы; 7 – аметист; 8 – мелкозернистый кварц.

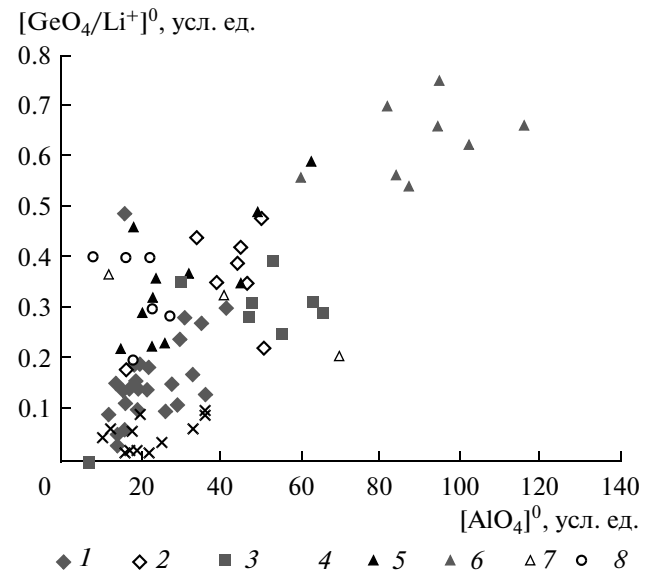


Рис. 8. Соотношение содержания алюминиевых и германиевых парамагнитных центров в различных типах кварца. 1 – гигантозернистый слабопрозрачный кварц; 2 – прозрачный кварц; 3 – стекловидный кварц; 4 – гранулированный кварц; 5 – дымчатые кристаллы; 6 – дымчато-цитриновые кристаллы; 7 – аметист; 8 – мелкозернистый кварц.

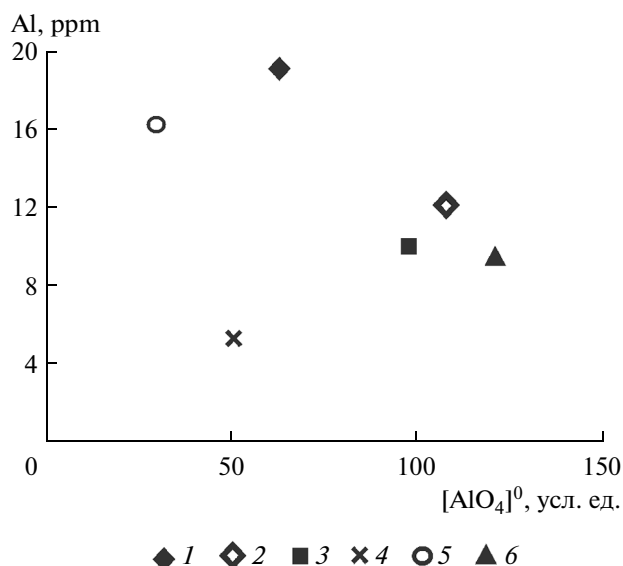


Рис. 9. Соотношение содержания алюминия в кварце, измеренного методом ICP-AES после кислотной обработки и содержания $[AlO_4]^0$ -центров по данным ЭПР. 1 – гигантозернистый слабопрозрачный кварц; 2 – прозрачный кварц; 3 – стекловидный кварц; 4 – гранулированный кварц; 5 – мелкозернистый кварц; 6 – горный хрусталь.

примесных центров в кварце разновозрастных жил связано с действием разных факторов. При последовательной смене одних жил другими происходило понижение температуры кристаллиза-

ции и степени пересыщения растворов кремнезёмом. Наиболее древние жилы претерпели проявление процессов регионального метаморфизма, обусловивших прекристаллизацию кварца.

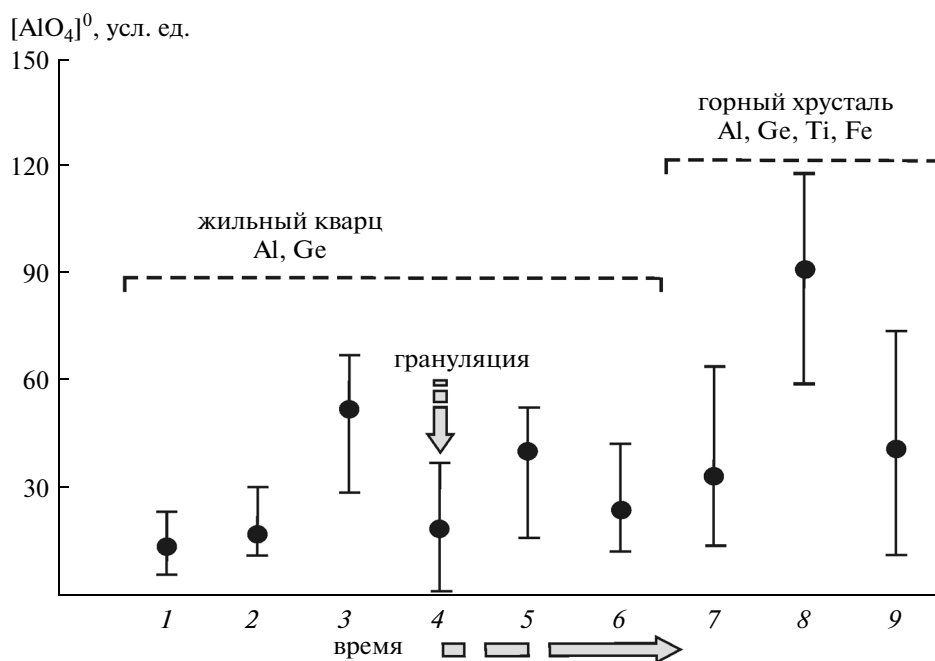


Рис. 10. Диапазоны вариаций и средние значения содержания алюминиевых парамагнитных центров в различных типах кварца. 1 – мелкозернистый кварц, 2 – гигантозернистый молочно-белый кварц (согласные жилы), 3 – гигантозернистый стекловидный кварц, 4 – гранулированный жильный кварц, 5 – прозрачный реликтовый кварц, 6 – гигантозернистый молочно-белый кварц (секущие жилы) 7 – дымчатые кристаллы; 8 – дымчато-цитриновые кристаллы, 9 – аметист.

ВЫВОДЫ

1. Жильный кварц приполярноуральских месторождений характеризуется широкими вариациями содержания элементов-примесей. По данным атомно-эмиссионного анализа после магнитной сепарации и кислотной обработки проб самое низкое содержание Al, Fe, Mg, Ti, Ca, Na, K и других примесей (менее 10 ppm) характерно для гранулированного кварца. Гигантозернистый молочно-белый кварц отличается более высоким содержанием примесей. В значительной мере это связано с газовой-жидкими включениями, в состав которых входят Na, K, Ca. В прозрачных разновидностях кварца и горном хрустале их содержание ниже. В мелкозернистом кварце в связи с мельчайшими минеральными включениями устанавливаются повышенные содержания Ca, Fe, K, Mg, Ti.

2. Методом хроматографии в составе газовой фазы, выделяющейся из кварца при его нагревании, фиксируются H₂O, CO₂ и другие компоненты. Содержание H₂O колеблется от 6 до 430 мкг/г, CO₂ – от 0.3 до 22 мкг/г. Наиболее интенсивное газоотделение происходит в температурном интервале от 100 до 600°C при растрескивании газовой-жидких включений, что особенно характерно для гигантозернистого молочно-белого кварца. В высокотемпературной области газоотделение продолжается, но становится значительно слабее, различия между молочно-белым и другими типами кварца сглаживаются.

3. При электронномикроскопическом изучении кварцевых зерен, прошедших кислотную обработку, на их поверхности наблюдаются каверны разной формы и величины, обусловленные частичным растворением кварца, вскрытием близповерхностных газовой-жидких и минеральных включений, однако их полного удаления не происходит.

4. В кристаллической структуре кварца находятся различные элементы-примеси. К числу основных примесей относятся Al, Ge, Na, Li. Реже, в основном в кристаллах кварца, отмечаются Ti, Fe. По данным ЭПР наиболее низкие содержания алюминиевых и германиевых центров характерны для гранулированного (перекристаллизованного) и мелкозернистого кварца. В гигантозернистом кварце, включая его прозрачные разновидности, содержание структурных примесей выше. Возрастание содержания парамагнитных алюминиевых центров при облучении проб, подвергшихся высокотемпературному отжигу, свидетельствует о разном положении алюминия в структуре кварца.

5. Потенциально перспективным сырьем для получения особо чистых кварцевых концентратов является гранулированный кварц. Качество слабопрозрачного крупно-гигантозернистого кварца,

составляющего основную часть промышленных запасов, ограничивается присутствием газовой-жидких включений, что обуславливает необходимость глубокого обогащения исходного сырья с использованием, в частности, методов горячего хлорирования. Мелкозернистый кварц, несмотря на низкое содержание газовой-жидких включений и структурных элементов-примесей, также нуждается в обогащении, предусматривающем удаление минеральных включений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-05-98808-р_север_а), программ ОНЗ РАН (проект УрО РАН № 09-Т-5-1015) и “Ведущие научные школы РФ” (НШ-7198.2010.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kats A. Hydrogen in alpha-quartz // Phillips Res. Repts, 1962. V. 17. № 1–2. P. 133–195. № 3. P. 201–279.
2. Самойлович М.И., Цинобер Л.И. Центры окраски в кварце / В кн.: Геохимия, минералогия, петрография. М., 1969. С. 118–138.
3. Буканов В.В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука, 1974. 212 с.
4. Маркова Г.А. Новые методы оценки плавочного сырья хрусталеносных месторождений / Серия препринтов “Научные рекомендации – народному хозяйству”. Коми фил. АН СССР. 1975. Вып. 4. 50 с.
5. Физические исследования кварца. М., Недра, 1975. 65 с.
6. Maschmeyer D., Niemann K., Hake H., Lehmann G., Rauber A. Two modified smoky centers in natural quartz // Phys. Chem. Miner., 1980. V. 6. P. 145–156.
7. Halliburton L.E., Koumvakalis N., Markes M.E., Martin J.J. Radiation effects in crystalline SiO₂: Role of Al // J. Appl. Phys., 1981. V. 52. P. 3565–3574.
8. Балакирев В.Г., Мельников Е.П. Электронномикроскопическая фрактография кварца / Мин-во геол. СССР, ВНИИСИМС. М.: Недра, 1991. 120 с.
9. Лютоев В.П. Парамагнитные центры в кварце хрусталеносных жил (Приполярный Урал): Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. Казань: Изд-во КГУ, 1991. 16 с.
10. Лютоев В. П. Особенности вхождения примесей алюминия в кристаллическую структуру минералов кремнезема / Материалы Междун. семинара “Кварц. кремнезем”. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 28–31.
11. Лютоев В.П. Генетическая и материаловедческое значение структурных дефектов в кристаллозернистом кварце / В кн.: Минералы и минералообразование. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 124–190.
12. Вотяков С.Л., Крохалев В.Я., Пуртов В.К., Краснобаев А.А. Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца. Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1993. 72 с.
13. Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М., Огурцов В.Г. Новый метод оценки кварцевого сырья // Разведка и охрана недр, 1993. № 7. С. 36–38.

14. Раков Л.Т. Генетическое и поисковое значение структурных дефектов в кварце месторождений полезных ископаемых // Минеральное сырье, 1997. № 1. С. 75–84.
15. Евстропов А.А., Бурьян Ю.И., Кухарь Н.С., Серых Н.М., Цюцкий С.С. Жильный кварц Урала в науке и технике. М.: Недра, 1995. 206 с.
16. Кошуг Д.Г. Структурные примеси и типоморфизм кварца (по данным ЭПР спектроскопии) / Автореф. дис. док. геол.-мин. наук. Москва, 1998. 48 с.
17. Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М.: Наука, 1978. 144 с.
18. Румянцев В.Н. Структурный алюминий в кварце как индикатор физико-химических условий кристаллизации // ЗВМО, 1979. Ч. 108, вып. 6. С. 647–657.
19. Крылова Г.И. Вопросы надежности идентификации форм и количественных содержаний элементов-примесей в природных кварцах. / Материалы II Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск. Кар НЦ РАН. 2007. С. 104–128.
20. Jung L. High purity natural quartz. V. 1. Quartz Technology, Inc., New Jersey, 1992. 550 с.
21. Серых Н.М., Борисов Н.М., Гулин Е.Н., Кайряк А.Д. О перспективах использования МСБ кварцевого сырья России в промышленности высоких технологий // Разведка и охрана недр, 2003. № 1. С. 17–20.
22. Бурьян Ю.И., Борисов Л.А., Красильников П.А. Кварцевое сырье – важнейший вид минеральных ресурсов для высокотехнологичных отраслей промышленности // Разведка и охрана недр, 2007. № 10. С. 9–12.
23. Карякин А.Е., Смирнова В.А. Структуры хрусталеносных полей. М.: Недра, 1967. 240 с.
24. Кораго А.А., Козлов А.В. Текстуры и структуры жильного кварца хрусталеносных областей. Л., Недра, 1988. 159 с.
25. Кузнецов С.К. Жильный кварц Приполярного Урала. СПб.: Наука, 1998. 203 с.
26. Миронова О.Ф., Наумов В.Б., Салазкин А.Н. Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании флюидных включений в минералах // Геохимия. 1992. № 2. С. 979–991.
27. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья: Методические рекомендации. М.: ВИМС, 1991.
28. Крейсберг В.А., Ракчеев В.П., Серых Н.М., Борисов Л.А. Диагностика газово-жидких примесей в кварце масс-спектрометрическим методом // Разведка и охрана недр, 2007. № 10. С. 12–18.
29. Комов И.Л., Новожилов А.И. Электронный парамагнитный резонанс в облученных природных монокристаллах кварца (Приполярный Урал) // Геохимия, 1968. № 11. С. 1409–1411.
30. Кузнецов С.К., Низамутдинов Н.М. Примесные парамагнитные центры в кристаллах кварца Приполярного Урала // Труды Ин-та геологии Коми фил. АН СССР. 1983. Вып. 46. С. 24–27.
31. Лютоев В.П. Германиевые центры в гидротермально-метаморфогенном кварце (Приполярный Урал) // Минералогенезис и рост кристаллов. Сыктывкар, 1987. С. 62–70 (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Вып. 59).
32. Раков Л.Т. Поведение парамагнитных дефектов при термическом отжиге кварца // Кристаллография, 1989. Т. 34. Вып. 1. С. 260–262.
33. Якшин В.И., Корнилов Ю.Б., Синкевич Г.А. Перераспределение примесей в жильном кварце при грануляции по данным ИК-спектроскопии // ЗВМО, 1976. Ч. 105, вып. 1. С. 100–102.
34. Кузнецов С.К., Лютоев В.П. Деформации и распределение элементов-примесей в минеральных индивидах // Докл. РАН, 1999. Т. 367. № 5. С. 674–676.
35. Павлишин В.И. Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях. Киев: Наукова Думка, 1983. 233 с.