

УДК 549.5+553. (470.22)

ПОДВИЖНЫЕ ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ КАРЕЛО-КОЛЬСКОГО РЕГИОНА

Л. Т. Раков¹, В. Т. Дубинчук², Л. С. Скамницкая³, В. В. Щипцов³

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

²Всероссийский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского (ВИМС)

³Институт геологии Карельского научного центра РАН

Целью исследований являлось изучение примесей, обладающих высокой диффузионной подвижностью, в кварце Карело-Кольского региона. Для объяснения полученных закономерностей привлекались результаты изучения кварца Кентского пегматитового поля, ряда золоторудных месторождений и др. Исследования включали в себя оценку возможности существования подвижных примесей в минерале, определение вероятных областей их локализации и выяснение роли этих примесей в процессах структурных преобразований. Отмечается, что решение перечисленных задач необходимо для разработки новых поисковых критериев на особо чистый кварц и создания эффективных технологий его обогащения.

Для достижения поставленной цели исследовались зоны структурной неоднородности кварца методами электронной микроскопии и ЭПР. Обнаружено, что в некоторых дефектных областях кристаллической структуры концентрируются примесные атомы, коагулирующие в крупные частицы под действием электронного пучка микроскопа. Эти примеси были идентифицированы как подвижные. В их состав входят Al, Ti, Ga, Sc, Zr, Y и Ge, наиболее близкие по своим атомным характеристикам к атомам кремния. Установлено, что диффузия подвижных примесей контролирует процесс структурных преобразований в кварце. Области кремнезема, обедненные ими, под действием температуры претерпевают кристаллизацию, а в зонах кварца, обогащенных этими примесями, при радиационном облучении кварца может повышаться дефектность кристаллической структуры. Рассмотрены механизмы внедрения подвижных примесей в кристаллическую структуру кварца при термическом воздействии. Выясняется роль примесей в процессе трещинообразования в кварце. Результаты исследований свидетельствуют, что кремнезем в областях локализации подвижных примесей при нагревании переходит в вязкотекучее состояние.

Ключевые слова: кварц Карело-Кольского региона; структурные дефекты; подвижные примеси; просвечивающая электронная микроскопия; ЭПР.

**L. T. Rakov, V. T. Dubinchuk, L. S. Skamnitskaya, V. V. Shchiptsov.
MOBILE MIXTURES IN QUARTZ FROM THE KARELIAN-KOLA REGION**

The goal of our project was to study mixtures in quartz from the Karelian-Kola region that display high diffusive mobility. To interpret the features of the mixtures revealed, analytical results for quartz from the Kent pegmatite field, some gold deposits and other areas were used. The possible presence of mobile mixtures in this mineral was assessed, their presumable sites were located and their contribution to structural transformations was

appraised. The authors note that the above problems should be approached to develop new highly pure quartz prospecting criteria and to propose efficient quartz dressing technologies.

To achieve the goal, the structural heterogeneity zones of quartz were studied by the electron microscopy and EPR methods. The results obtained show that impurity atoms, affected by the electron beam of the microscope, coagulate to form large particles and concentrate in some of the deficient regions of the crystalline structure. The impurities were identified as mobile. They consist of Al, Ti, Ga, Sc, Zr, Y and Ge, which are most similar in atomic characteristics to silicon atoms. The diffusion of mobile mixtures was shown to control structural transformations in quartz. The silica regions, depleted in the above elements and affected by high temperatures, are crystallized. Crystalline structure deficiency may increase in impurity-enriched zones enriched upon irradiation of quartz. The mechanisms of introduction of mobile mixtures into the crystalline structure of quartz affected by high temperatures are discussed. The contribution of the impurities to the formation of fractures in quartz was assessed. The study shows that silica in the regions where mobile mixtures are located passes to viscous-fluid state on heating.

Key words: quartz from the Karelian-Kola region; structural defects; mobile impurities; scanning electron microscopy; EPR.

Введение

Структурные свойства природного кварца тесно связаны с его генезисом и могут использоваться для исследования условий формирования месторождений полезных ископаемых. Известно, что распределение концентраций изоморфных примесей в кварце, измеряемых методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), несет информацию о стадийности рудообразования, степени закрытости систем минералообразования, формационной принадлежности рудных месторождений и т. д. [Доломанова и др., 1972; Раков и др., 1995; Гетманская, Раков, 1998; Лютоев и др., 2007; Раков, Шурига, 2009; Shchiptsov et al., 2014].

Несмотря на существенное продвижение в понимании изоморфизма в кварце и разработку методологии его практического использования, некоторые фундаментальные вопросы этого явления оставались до конца не решенными. Один из них касается экспериментального доказательства существования в кварце подвижных примесей.

Дело в том, что в механизме изоморфизма, разработанном в [Раков, 2006; Раков, Шурига, 2009], подвижным примесям отводится особая роль. В нем предполагается, что кристаллическая решетка кварца может обогащаться примесями Al, Ti и Ge и после процесса кристаллизации минерала. Данная гипотеза опирается на результаты экспериментальных исследований. Как было установлено, термическое воздействие на кварц может приводить к массивному внедрению атомов неструктурных примесей в кристаллическую решетку минерала. При этом изучение кинетики процесса

внедрения показало, что их поступление осуществляется из континуума, где атомы примесей свободно перемещаются в пространстве. В этой связи было сделано предположение, что в кварце имеются зоны дефектности, где подвижные примеси могут концентрироваться в больших количествах.

Существование подвижных примесей в кварце подтверждается и данными анализа водных вытяжек методом ICP MS, проведенного в работе [Кряжев и др., 2006]. Ее авторами установлено, что при механическом дроблении золоторудного кварца или его прогреве при температуре $T = 400$ °C из матрицы минерала в вытяжку поступает целый ряд элементов-примесей. Учитывая условия эксперимента, можно полагать, что выделяющиеся атомы примесей после термического или механического воздействия на минерал находятся в относительно свободном состоянии. Эти атомы захватываются водной вытяжкой и регистрируются методом ICP MS. Однако данные факты можно рассматривать лишь как косвенные доказательства существования подвижных примесей в кварце. Прямых доказательств их присутствия в минерале до сих пор приведено не было.

Цель настоящей работы состояла в получении более убедительных аргументов, подтверждающих присутствие или отсутствие в кварце подвижных примесей. Одной из задач исследований явилось определение областей их локализации и форм участия в процессах структурных преобразований в минерале.

Достижение поставленной цели позволит создать основу для практического использования кварца в изучении месторождений полезных ископаемых и повысит достоверность

оценки условий минералообразования по распределению изоморфных примесей в кварце.

Методы и подходы к проведению исследований

Для выявления в кварце зон локализации подвижных примесей использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Он дает возможность выявлять области скопления примесей, их состав и форму нахождения в минерале [Хирш и др., 1968].

Идентификация искомых зон осуществлялась на основе анализа картины распределения в них примесей в процессе наблюдения. Предполагалось, что под действием электронного облучения подвижные примеси должны менять места расположения и формы своего существования. Данный критерий выявления зон локализации подвижных примесей был выбран из следующих соображений. Авторы считали, что роль подвижных примесей могут играть атомы примесей, захваченные мелкими ловушками в дефектных областях кварца. Даже при слабом энергетическом воздействии такие атомы могут покидать мелкие ловушки и участвовать в диффузионном процессе. Исходя из этого, авторы рассчитали, что под влиянием электронного пучка характер распределения подвижных примесей в областях локализации должен существенно меняться, что может служить критерием их распознавания. В соответствии с изложенными предположениями выявление зон локализации подвижных примесей проводилось в следующем порядке. Методом ПЭМ исследовались зоны различных типов, в которых могли концентрироваться подвижные примеси. Затем выделенные зоны подвергались интенсивному электронному облучению и изучались вновь с целью обнаружения следов перераспределения примесей. Описание зон, в которых такие следы были обнаружены, представлено в настоящей работе.

Участие подвижных примесей в структурных преобразованиях исследовалось с помощью метода ЭПР. Он позволяет регистрировать те из них, которые в результате диффузии внедряются в кристаллическую структуру кварца и переходят в изоморфную форму. Ожидалось, что изучение кинетики этих переходов даст возможность выявить неизвестные свойства среды, позволяющие атомам примесей приобретать высокую диффузионную подвижность. Информация о диффузионных процессах, полученная с помощью ЭПР, сыграла важную роль в объяснении явлений, которые были обнаружены в кварце методом ПЭМ.

Материал исследований и методика анализа

Для изучения отбирались образцы кварца различного генезиса. Основу их составляли образцы, которые, по имеющимся данным, могли содержать подвижные примеси.

Значительная часть изученной коллекции была представлена образцами из кварцевожильных и пегматитовых месторождений Карело-Кольского региона (Меломайс, Кюрьяла, Перчатка, Фенькина-Лампи), Кентского пегматитового поля (Юго-Восточный Казахстан), мусковитовых кварцитов месторождения Межозерное (Карелия) и хиастолитовых сланцев Больших Кейв (Кольский регион). При термической обработке в этих образцах наблюдался интенсивный рост концентрации изоморфных примесей. Данный факт указывает на высокое содержание подвижных примесей, которые при нагреве кварца способны переходить в изоморфную форму [Раков, 2006]. Для сравнения в ту же группу были включены образцы кварца с низким содержанием подвижных примесей. В них термический отжиг не приводил к заметному увеличению концентрации изоморфных примесей. Одним из таких образцов являлся розовый кварц из месторождения Дульдурга (Забайкалье).

Другая часть коллекции состояла из образцов кварца золоторудных месторождений. Предпочтение этим образцам было отдано потому, что именно в золоторудных кварцах методом ICP MS было обнаружено присутствие разнообразных подвижных примесей [Кряжев и др., 2006]. В настоящей работе изучались образцы кварца из месторождений золота: Майское (Карелия), Маломыр (Приамурье), Дукат (Магаданская обл.) и др.

Исследования микроскопических объектов в кварце были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе Technai-12 TWIN при напряжении 100 кВ. Элементный состав подвижных примесей определялся с помощью энергодисперсионного спектрометра Inka 4, встроенного в микроскоп. Разрешение спектрометра достигало 120 эВ.

При изучении процессов трещинообразования в кварце привлекался метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследования выполнялись на спектрометре Tesla BS-301.

Изучение поведения изоморфных примесей в отобранных образцах кварца проводилось с использованием спектрометра ЭПР ER-420 (Bruker). Измерение их концентрации осуществлялось по методике [Экспрессное

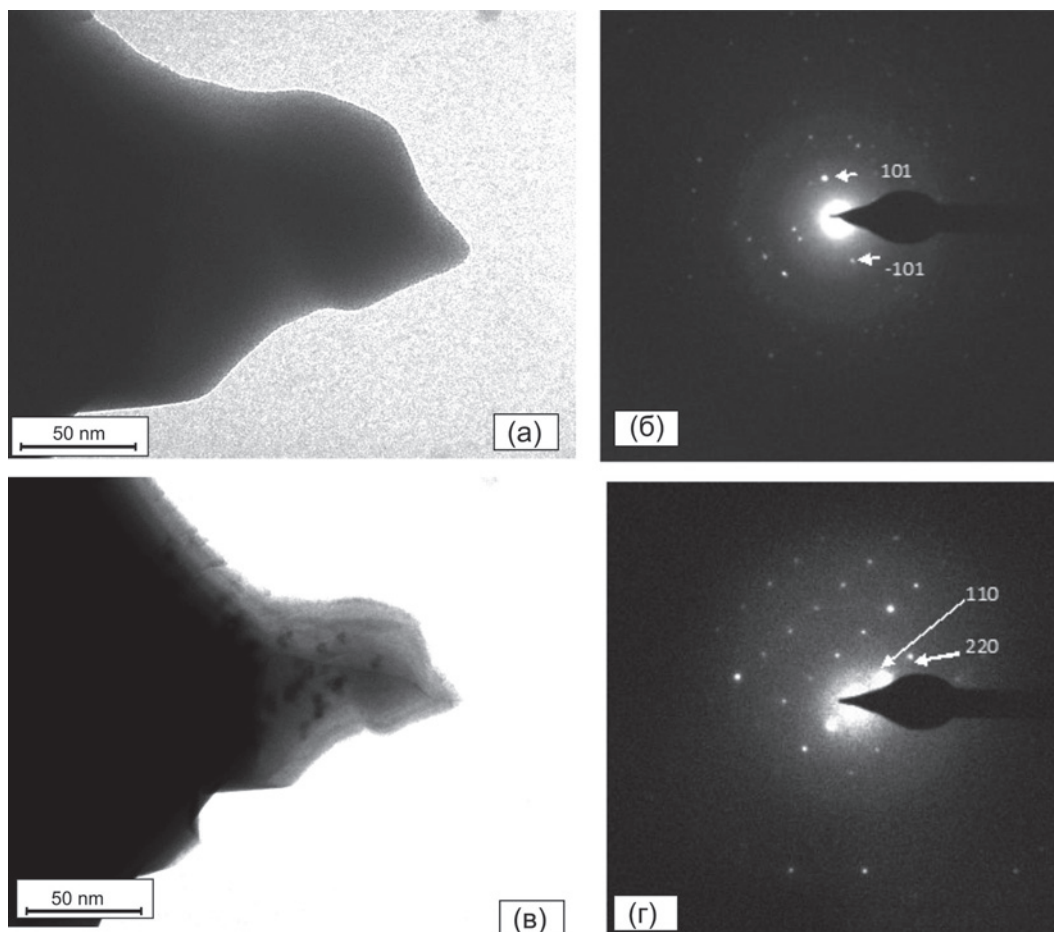


Рис. 1. Электронные микрофотографии (в проходящих электронах) суспензионного препарата кварца из мусковитовых кварцитов месторождения Межозерное, полученные на начальной стадии изучения его методом ПЭМ (а) и после пребывания минерала в сфокусированном пучке электронов в течение 30 секунд (в). Микродифракционные картины того же образца, отвечающие его исходному состоянию и состоянию после облучения электронным пучком, представлены на фрагментах (б) и (г) соответственно

определение..., 1991]. Воспроизводимость результатов определений концентрации изоморфных примесей Al, Ti и Ge в кварце в среднем равнялась 15 %.

Результаты исследований

Проведенные исследования образцов кварца позволили обнаружить ряд характерных зон, в которых концентрируются подвижные примеси. После воздействия интенсивного электронного пучка примеси в этих областях испытывают перераспределение, регистрируемое методом ПЭМ. Поведение подвижных примесей при этом демонстрирует удивительное разнообразие.

Коагуляция подвижных примесей в зонах локализации. Микрофотографии на рисунке 1 показывают, как ведут себя подвижные примеси и кристаллическая структура кварца

из мусковитовых кварцитов месторождения Межозерное под воздействием электронного пучка микроскопа. Видно, что зона кварца, микрофотография которой представлена на рисунке 1 (а), первоначально не содержала в себе видимых примесей и характеризовалась высокой степенью дефектности (рис. 1, б). Интенсивное облучение электронами привело к образованию крупных выделений примесей в исследуемой зоне (рис. 1, в) и упорядочению ее кристаллической структуры (рис. 1, г).

Полученные результаты свидетельствуют, что в данной зоне первоначально было локализовано некоторое количество подвижных примесей, находящихся в форме отдельных атомов или молекул. Электронное облучение стимулировало процесс их коагуляции, в результате которого ранее неразличимые атомы или молекулы преобразовались в частицы, доступные для наблюдения методом ПЭМ.

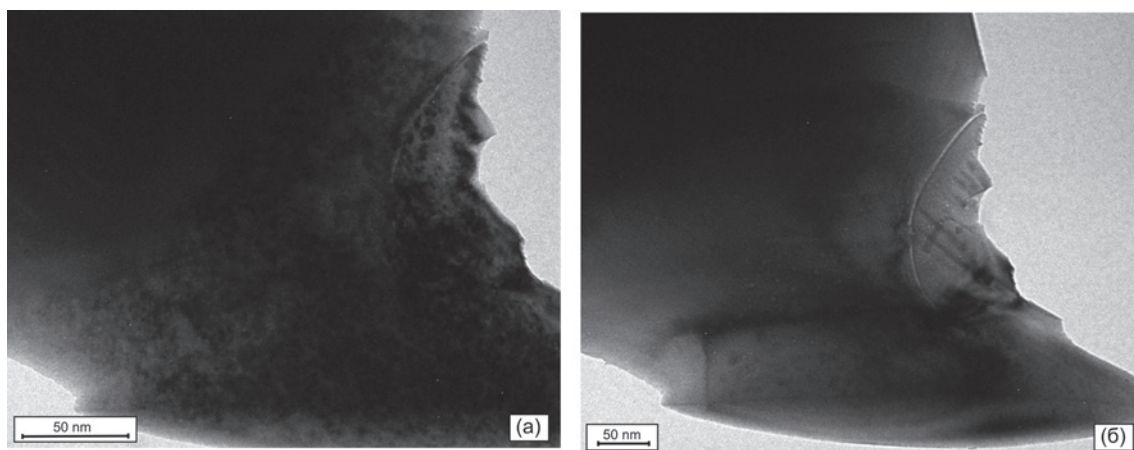


Рис. 2. Электронная микрофотография (в проходящих электронах) суспензионного препарата скола кварца из месторождения Маломыр: (а) – исходный образец; (б) – образец, подвергнутый воздействию сфокусированного электронного пучка в течение 5 минут

Похожее поведение подвижных примесей наблюдалось в образцах кварца из кварцевожильных месторождений Кюрьяла и Меломайс, Кентского пегматитового поля и др. С помощью энергодисперсионного спектрометра был установлен состав этих примесей. Оказалось, что в процессах коагуляции участвует целая группа примесей, в первую очередь Fe, Al, Au и Hg.

Рассеивание подвижных примесей. В некоторых образцах кварца уже с самого начала может наблюдаться присутствие коагулированных частиц. Электронное облучение приводит к их диспергированию и повышению дефектности кристаллической структуры кварца.

В качестве примера на рисунке 2 приведены микрофотографии кварца из месторождения золота Маломыр. В нем электронное облучение вызывает кардинальное изменение распределения подвижных примесей. Вместо контрастного распределения примесей в исходном образце (рис. 2, а) после воздействия сфокусированного электрического пучка появляется картина их полного рассеивания в матрице минерала (рис. 2, б). При этом дефектность кристаллической структуры кварца резко повышается.

Аналогичным образом ведут себя подвижные примеси и при γ -облучении того же образца золоторудного кварца от источника ^{60}Co . Обнаружено, что при дозе γ -облучения 10^6 рад в нем полностью исчезают области кристаллического кварца с коагулированными частицами примесей. Вместо них образуются зоны кремнезема высокой дефектности.

Процессы инверсии с участием подвижных примесей. Сущность инверсионных переходов заключается в том, что после коагуляции подвижных примесей и образования

крупных дисперсионных частиц протекает обратный процесс – распад крупных частиц на мелкие. Причем прямой и обратный процессы сопровождаются повышением или понижением дефектности кристаллической структуры кварца соответственно.

Инверсионные переходы регистрировались нами в границах одних и тех же областей дефектности образцов кварца при разном времени наблюдения. Сначала проявляется прямой процесс, вызывающий структурные изменения, подобные тем, что показаны на рисунке 1. Затем, после повторного облучения сфокусированным электронным пучком зон дефектности, протекает обратный процесс. Для него отмечаются изменения структуры, аналогичные проиллюстрированным на рисунке 2.

Во многих случаях инверсионные переходы наблюдаются без использования сфокусированного электронного облучения, в режиме непрерывного наблюдения.

Характер распределения и сведения о составе подвижных примесей. Микрофотография на рисунке 2 (а) показывает, что общая картина распределения примесей в зонах их концентрирования весьма неоднородна. Выяснить структуру зон локализации подвижных примесей в кварце позволяет анализ таких картин при большем увеличении.

На врезке к рисунку 3 представлена микрофотография, выполненная в необходимом масштабе и отвечающая исходному состоянию примесей в одном из образцов кварца из месторождения золота Маломыр. Видно, что в поле наблюдения присутствуют светлые области, характеризующиеся умеренным содержанием примесей, и темные области, обогащенные примесями и имеющие наиболее дефектную

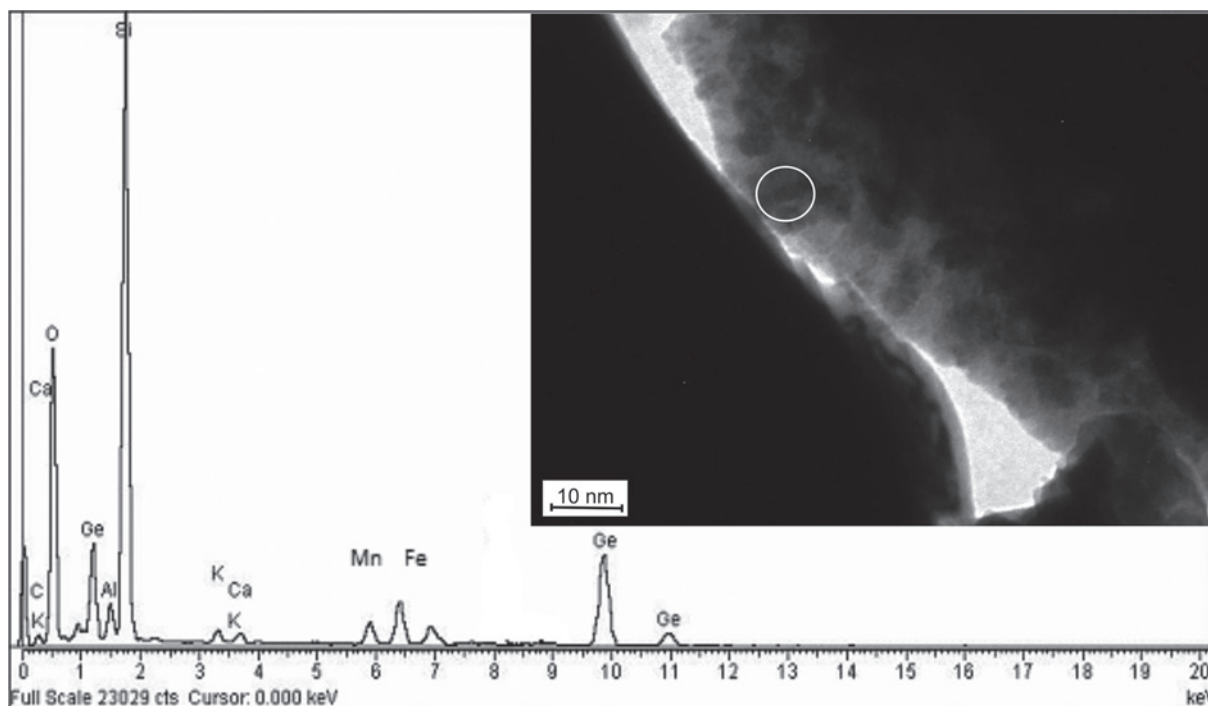


Рис. 3. Рентгеновский характеристический спектр подвижных примесей в образце золоторудного кварца из месторождения Маломыр. На врезке обозначен участок, для которого проведено исследование состава подвижных примесей методом энергодисперсионного анализа

структуру. Как показывает эксперимент, именно темные области подвергаются наибольшему изменению при облучении сфокусированным электронным пучком, что свидетельствует о преимущественной локализации в них подвижных примесей.

Рентгеновский характеристический спектр, полученный для одной из темных областей, позволяет судить о составе подвижных примесей, локализованных в ней (рис. 3). Наиболее высокой концентрацией обладают примеси Ge, Fe и Al, весьма заметны концентрации Mn, K, Ca и C.

Перечисленными элементами не ограничивается круг подвижных примесей, которые могут присутствовать в золоторудных и других образцах кварца. Кроме них обнаруживаются Na, Hg, Zn, Ba, Ta и другие элементы.

В работе [Раков, Дубинчук, 2008] было выдвинуто предположение, что темные полосы, имеющие дефектную структуру и насыщенные примесями, способны играть роль своеобразных демпферов, гасящих механические напряжения и разность электрических потенциалов, возникающие в кварцевых зернах. Из этих соображений темные полосы в кварце были названы «демпферными зонами». В отличие от них светлые зоны, являющиеся, по сути дела, кристаллическим кварцем, получили название «кристаллитов».

В дальнейшем при рассмотрении указанных зон будем придерживаться этих названий.

Участие подвижных примесей в образовании минеральных включений.

Результаты исследований показывают, что коагуляция подвижных примесей в демпферных зонах может приводить к формированию минералов. Доказательством тому служат данные, полученные при изучении частично гранулированного кварца из кварцевой жилы в хиастолитовых сланцах Большие Кейвы (Боллоуртинское кварцевожильное поле), Кольский полуостров.

На рисунке 4 (а) приведена электронная микрофотография этого образца кварца. На ней видны демпферные зоны, часть которых содержит подвижные примеси, претерпевшие коагуляцию, а другая часть свободна от них. При этом все демпферные зоны располагаются в глубине кварцевого зерна, куда не могут проникнуть примеси из внешнего пространства. Поэтому появление каких-либо частиц в демпферных зонах может объясняться только процессами взаимодействия подвижных примесей между собой в течение геологического времени.

При рассмотрении одной из демпферных зон на рисунке 4 (а) мы увидели минеральное выделение, отличающееся среди других частиц своими размерами. Область его локализации обозначена на фигуре окружностью, а само выделение указано стрелкой. Анализ картины микродифракции этого выделения (рис. 4, б) и рентгеновского характеристического спектра примесей, содержащихся в данной области

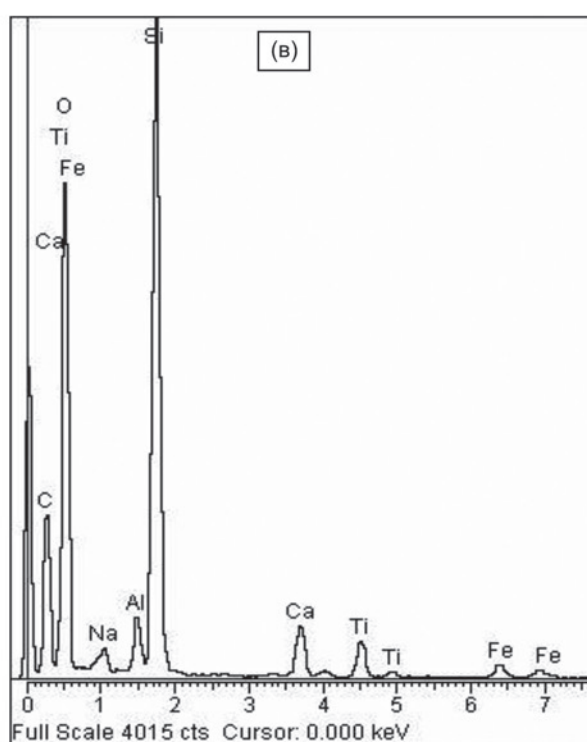
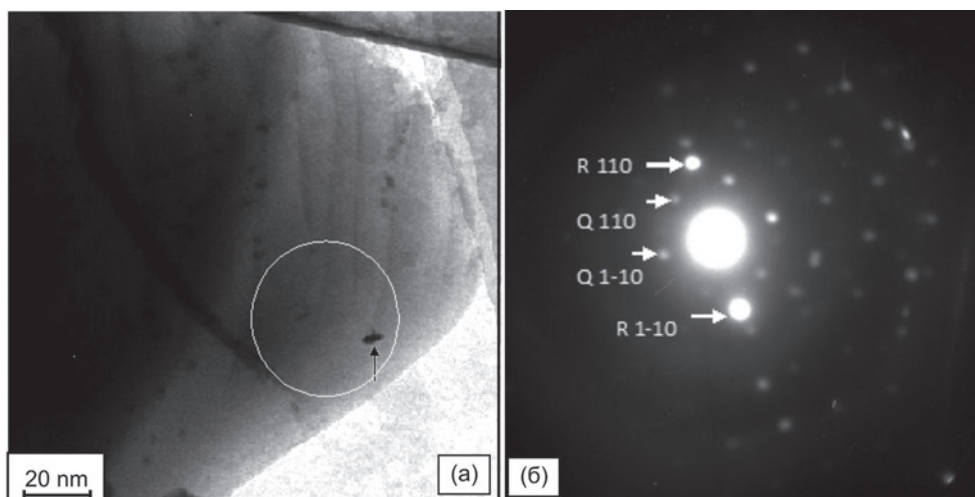


Рис. 4. Образование рутила в зоне концентрирования подвижных примесей в образце кварца из кварцевой жилы в хиастолитовых сланцах Больших Кейв (Кольский полуостров):

(а) – электронная микрофотография (в проходящих электронах) суспензионного препарата кварца (стрелкой указано удлиненное выделение рутила, окружностью – зона возбуждения при микроанализе); (б) – микродифракция кварца (Q) и выделения рутила (R); (в) – рентгеновский характеристический спектр примесей

кварца (рис. 4, в), показывает, что оно является не чем иным, как рутилом.

Этот результат позволяет предполагать, что иголки рутила, которые иногда наблюдаются в жильном кварце, могут формироваться не при его кристаллизации, а за счет преобразования подвижных примесей Ti в процессе зарастания демпферных зон.

Примеси в заросших демпферных зонах. Наиболее выразительные картины заросших

демпферных зон были получены при изучении кварца Дульдурги (Забайкалье). В нем отсутствовал рост концентрации изоморфных примесей при искусственном отжиге, что свидетельствовало о малом количестве подвижных примесей.

Изучение кварца методом ПЭМ при разных дозах электронного облучения выявило слабые различия между кристаллитами и демпферными зонами. На электронных микрофотографиях

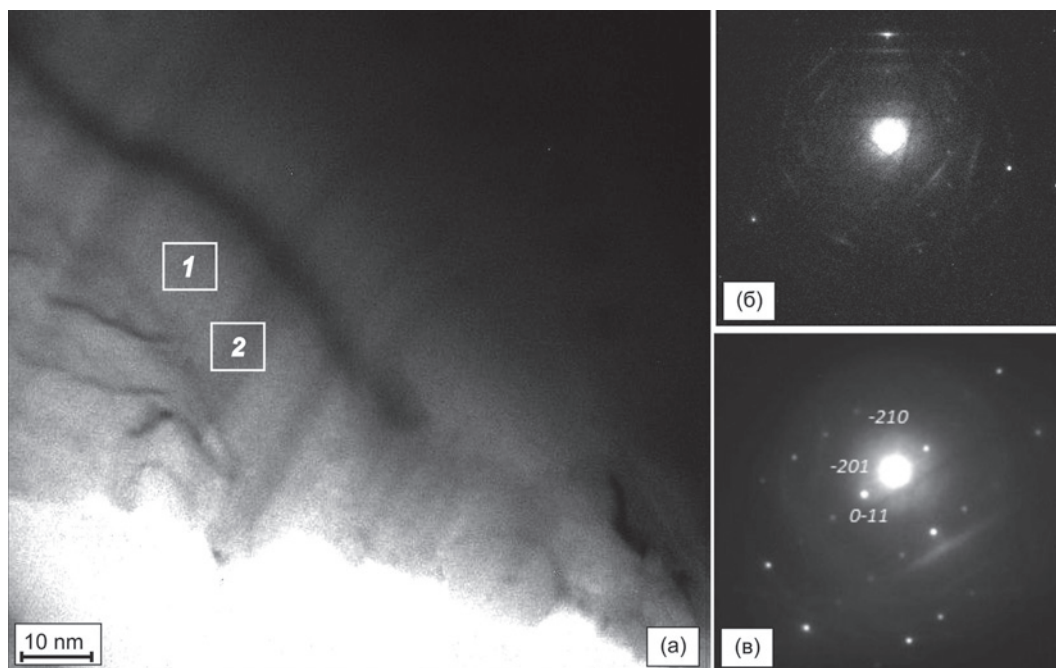


Рис. 5. Результаты изучения кристаллитов и демпферных зон в образце кварца из Дульдурги:

(а) – электронная микрофотография кварца; (б) – картина микродифракции, полученная для участка 1 в области кристаллитов; (в) – картина микродифракции, отвечающая участку 2 в области демпферных зон

области, отвечающие им, едва различимы. Пример, приведенный на рисунке 5 (а), отвечает случаю максимального контраста между этими областями. Он позволяет понять сущность различий между картинками микродифракции для кристаллитов (рис. 5, б) и демпферных зон (рис. 5, в) и оценить состав примесей в них.

В микродифракционной картине с участка 1, находящегося в зоне кристаллического кварца Дульдурги, присутствуют кикучи-линии, что указывает на более совершенную структуру кристаллитов [Хирш и др., 1968]. Микродифракционная картина с участка 2, отвечающего демпферной зоне, соответствует структуре, содержащей дефекты. Появление слабых кикучи-линий в ней обусловлено захватом участком 2 зон кристаллического кварца.

Рентгеновские характеристические спектры примесей в кристаллитах и демпферных зонах кварца Дульдурги оказались идентичными друг другу. Установлено, что в них присутствуют линии, связанные с примесями Fe, Hg, Zn и С. Их содержание в демпферных зонах лишь в 2–3 раза выше, чем в кристаллитах, хотя в других кварцах перепад концентраций примесей может достигать нескольких порядков.

Состав и содержание примесей в слабоупорядоченных демпферных зонах и областях упорядоченной структуры кварца Дульдурги практически одинаковы.

Подвижные примеси в межблоковом пространстве. Другим примером образца с низким содержанием подвижных примесей служит кварц из месторождения золота Майское. Его кристаллическая структура почти не изменяется при электронном облучении. Методом ПЭМ в нем не обнаруживаются даже заросшие демпферные зоны.

Тем не менее в отдельных наиболее загрязненных областях этого кварца удалось зарегистрировать коагуляцию подвижных примесей под действием электронного пучка (рис. 6). При этом дефектность кристаллической структуры минерала не уменьшалась, как в других кварцах, а возрастала. Если для исходного образца картина микродифракции содержала слабые кикучи-линии (рис. 6, б), то после облучения пучком электронов кикучи-линии размывались (рис. 6, г). Сама же картина микродифракции сохраняла достаточно четкие дифракционные максимумы, отвечающие кристаллическому кварцу. Такое поведение микродифракции позволяет предполагать, что появление коагулированных частиц приводит к пространственной разориентации микроблоков кварца с образованием малоугловых границ между ними.

Состав подвижных примесей, коагулирующих в этом кварце, непостоянен и весьма ограничен. Из них наиболее высокую концентрацию имеет примесь Fe. В меньших количествах

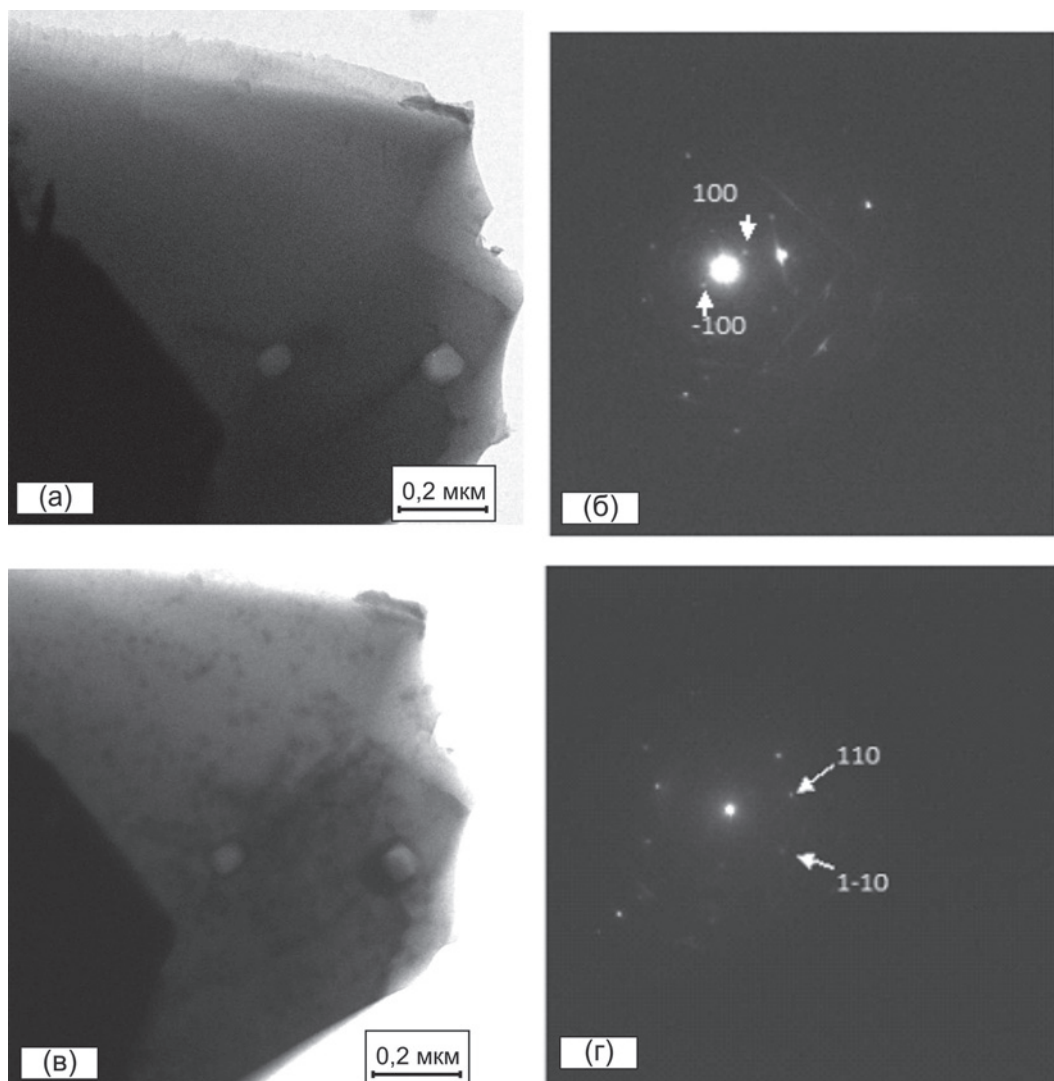


Рис. 6. Электронные микрофотографии (в проходящих электронах) суспензионного препарата золоторудного кварца из месторождения Майское, полученные для первоначального состояния образца (а) и после облучения его электронным пучком в течение 30 секунд (в). Первому и второму случаю отвечают микродифракционные картины (б) и (г) соответственно

и гораздо реже встречаются Al, Au, Co, S и другие элементы.

Как видим, при низком содержании подвижных примесей в кварце количество демпферных зон мало и преимущественным местом их локализации являются границы между микроблоками.

Связь подвижных примесей с трещинами и микропорами. Кварц из месторождения Майское характеризуется аномально высокой хрупкостью. Как было показано в работе [Скамницкая, Бубнова, 2014], отжиг при температуре $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ вызывает образование в нем большого количества трещин, приводящих к разрушению минерала даже при слабом механическом воздействии. Наши исследования позволили выяснить причину образования

этих трещин. Методом РЭМ в кварце из месторождения Майское было установлено присутствие двух генераций кварца. Одной из них на микрофотографии в отраженных электронах отвечают участки кварца с раковистым изломом (рис. 7, а), другой – участки с сахаровидной поверхностью (рис. 7, б). Каждая из генераций характеризуется большим и различным количеством микропор. Полученные результаты согласуются с выводом работы [Вольфсон, 2004] о том, что формирование кварцевых жил на месторождении Майское происходило при участии двух типов флюидов – с низкой и высокой газонасыщенностью. Обнаружено, что появление в кварце большого количества трещин и дислокаций при отжиге обусловлено присутствием микропор. На микрофотографии

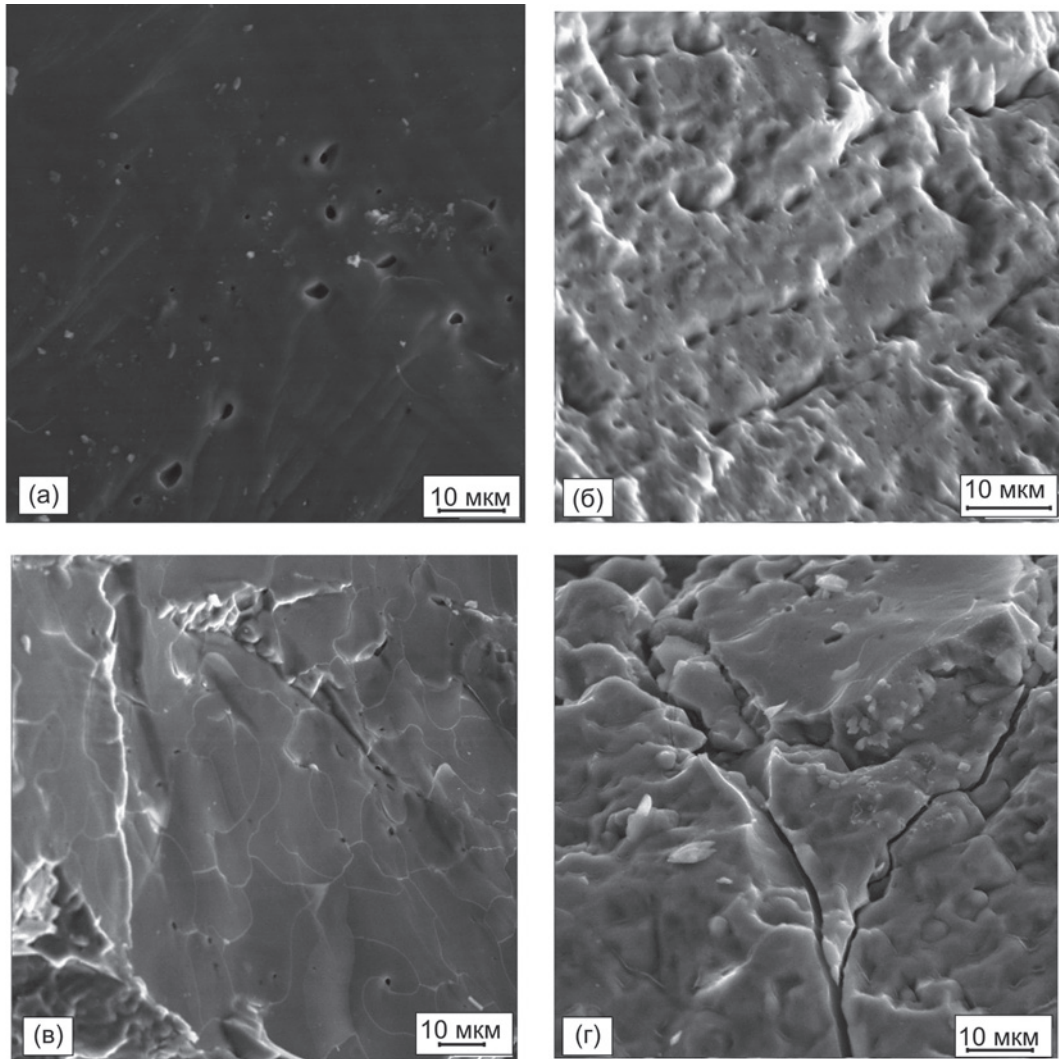


Рис. 7. Электронные микрофотографии (в отраженных электронах) кварца из месторождения Майское, отвечающие двум генерациям кварца в исходном образце (а, б) и обработанном при температуре 600 °С (в, г) соответственно

(рис. 7, в) видно, что многие дислокации, возникшие в кварце с раковистым изломом, проходят через микропоры, которые, видимо, и спровоцировали их образование. В кварце с сахаровидной поверхностью, где концентрация микропор особенно велика, после отжига при $T = 600$ °С появляются трещины (рис. 7, г).

Полученные данные согласуются с результатами изучения кварца методом ПЭМ. Из рассмотрения микрофотографий на рисунке 6 (а, в) ясно, что микропоры являются источниками образования трещин. Эти трещины имеют вид темных полос, развивающихся из микропор в глубину кварца. Они служат эффективным стоком для подвижных примесей. Об этом свидетельствует скопление примесей в непосредственной близости от трещин.

Участие подвижных примесей в процессах изоморфизма. Изучение процессов

внедрения подвижных примесей в кристаллическую структуру кварца методом ЭПР проводилось в образцах, где эти процессы хорошо проявлены. В них после искусственного прогрева отмечалось многократное увеличение содержания изоморфных примесей.

Рассматривалась кинетика роста концентраций изоморфных примесей N в кварце с течением времени t изотермического отжига. Прогрев кварца осуществлялся в муфельной печи при температурах $T_1 = 400$ °С и $T_2 = 750$ °С, время отжига t варьировало от 5 до 240 минут.

Представление о поведении концентраций изоморфных примесей германия (N_{Ge}) и титана (N_{Ti}) при отжиге кварца дают графики на рисунке 8. Они построены для образца монокристаллического кварца из Кентского пегматитового поля и являются типичными для исследованных образцов.

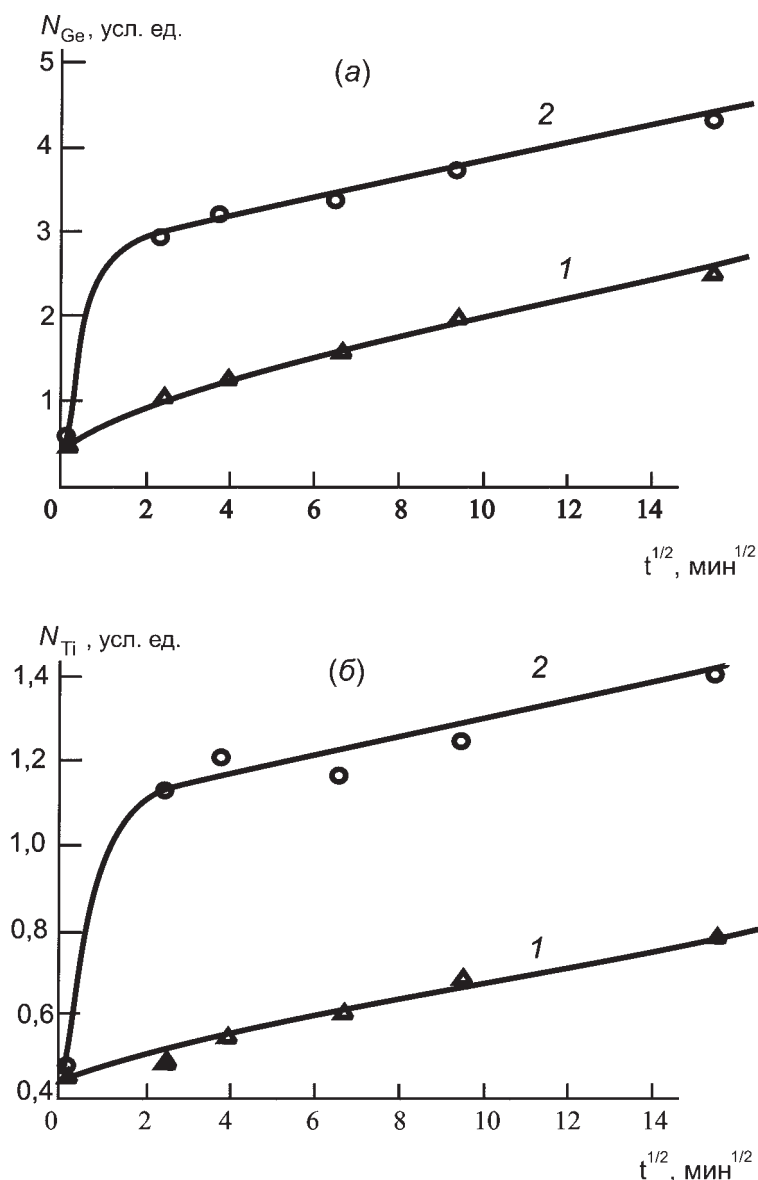


Рис. 8. Кинетика роста концентраций изоморфного германия (N_{Ge}) (а) и изоморфного титана (N_{Ti}) (б) в кварце с течением времени изотермического отжига $t^{1/2}$ при температурах 400 °С (1) и 750 °С (2). Образец кварца из Кентского пегматитового поля (Юго-Восточный Казахстан). Значения условных единиц: 1 усл. ед. = 10^{-4} % для Ti, 1 усл. ед. = 10^{-5} % для Ge

Видно, что на графиках полученных экспериментальных зависимостей $N_{Ge}(t^{1/2})$ и $N_{Ti}(t^{1/2})$ выделяются два участка.

Один из них, нелинейный, особенно четко проявляется при $T_2 = 750$ °С и времени прогрева менее 5 минут. Он отвечает процессу ускоренного внедрения примесей Ge и Ti в кристаллическую структуру минерала на начальной стадии отжига.

Другой участок, линейный, соответствует медленному процессу вхождения примесей. Он занимает правую часть кинетических кривых, доминируя при $t > 5$ минут для температуры

$T_2 = 750$ °С и практически при всех значениях времени отжига для $T_1 = 400$ °С. Угол наклона линейных участков кинетических кривых для обеих температур приблизительно одинаков (рис. 8).

Обсуждение результатов

Данные изучения кварца методами электронной микроскопии и ЭПР дают возможность сформулировать ряд положений, касающихся форм существования подвижных примесей в кварце, зон их локализации и влияния на свойства минерала.

Области локализации подвижных примесей в кварце. Полученные результаты показывают, что подвижные примеси в кварце существуют и сконцентрированы в тех областях, где возможна их активная диффузия.

Основная часть подвижных примесей локализована в областях кварца высокой дефектности. Именно в них было установлено наиболее выраженное перераспределение примесей в ходе исследования кварца методом ПЭМ. Концентрация подвижных примесей здесь может быть столь значительной, что при коагуляции они образуют хорошо различимые методом ПЭМ дисперсные частицы.

Влияние подвижных примесей на структурные преобразования в минерале. Содержание подвижных примесей играет роль регулятора процессов структурных превращений, протекающих в дефектных областях кварца. Если содержание примесей велико, то дефектность кристаллической структуры кварца сохраняется, если мало – то возникают условия для образования кварца с более совершенной кристаллической структурой. Такая взаимосвязь между содержанием примесей и процессами структурных превращений, на наш взгляд, объясняется высокой чувствительностью кристаллической решетки кварца к концентрации изоморфных примесей. В природе кварца с их высоким содержанием просто не существует. Согласно нашим исследованиям, максимальная концентрация изоморфных примесей в нем может достигать значения $5,10^{-2}$ %. Поэтому из кремнезема, в котором превышен порог содержания примесей, кварц с совершенной кристаллической структурой образоваться не может. И наоборот, если кварц уже существует и в него внедряется слишком большое количество примесей, то его кристаллическая структура переходит в дефектное или даже аморфное состояние.

Если учесть вышеизложенное, то становится понятным синхронный характер протекания процессов коагуляции подвижных примесей и структурных превращений в дефектных областях кварца под действием электронного пучка. Действительно, в областях, где имеет место коагуляция подвижных примесей, отмечается образование более совершенного кварца (рис. 1). Формирование крупных частиц, состоящих из примесей, способствует очищению окружающего пространства. Поэтому появление в нем кварца с более упорядоченной кристаллической структурой представляется вполне логичным. Если при электронном облучении протекает обратный процесс – рассеивание крупных дисперсных частиц в объеме кварца,

то наблюдается повышение дефектности кристаллической структуры минерала (рис. 2). Появившиеся мелкие частицы примесей, включая молекулы и атомы, заполняют окружающее пространство и, внедряясь в кристаллическую структуру, увеличивают количество дефектов в кварце. При отсутствии подвижных примесей кристаллическая структура кварца под действием электронного пучка практически не изменяется (рис. 5).

Подвижные примеси на границах микроблоков кварца. Подвижные примеси способны концентрироваться на границах микроблоков кварца. Об этом свидетельствуют результаты изучения кварца из месторождения Майское. По сравнению с обширными демпферными зонами количество подвижных примесей в этих областях не столь велико. Соответственно, меньший размах имеют и структурные преобразования в них – дело ограничивается лишь разориентацией микроблоков кварца.

Условия нахождения подвижных примесей на границах микроблоков более критичны, чем в демпферных зонах. Видимо, поэтому их состав ограничен – основным элементом, локализующимся здесь, является Fe. Высокая подвижность примесей на границах микроблоков меняет наши представления о диффузионных процессах в кристаллическом кварце. Ранее возможность перемещения атомов примесей в нем связывали исключительно с наличием структурных каналов [Самойлович, 1972]. Полученные нами данные являются прямым доказательством того, что этот процесс может эффективно развиваться по границам микроблоков кварца.

Природа инверсионных переходов. Можно предположить, что на структурные превращения в кварце оказывает влияние и вид энергетического воздействия на кварц. Радиационное облучение, по всей видимости, вызывает повышение дефектности кристаллической структуры кварца, а температурный прогрев стимулирует обратный процесс – ее совершенствование.

Данный вывод следует из анализа тех закономерностей, которые наблюдаются для структурных преобразований в дефектных областях кварца. Исчезновение кристаллитов в этих областях после γ -облучения от источника ^{60}Co обусловлено исключительно радиационным воздействием, т. к. нагрев образца при таком облучении незначителен. С другой стороны, в прогретых образцах кварца всегда отмечается увеличение количества кристаллитов и никогда не наблюдается их исчезновение.

Исходя из вышеизложенного, можно дать объяснение инверсионным переходам, которые были обнаружены в режиме непрерывного наблюдения кварца под электронным микроскопом. При малом времени наблюдения исследуемый образец получает относительно небольшую дозу радиационного облучения. Зато он может подвергнуться нагреву, способному вызвать появление в дефектных областях более совершенного кварца. При дальнейшем наблюдении температура образца стабилизируется, однако возрастает роль радиационного воздействия. Оно, очевидно, и возвращает кристаллическую структуру кварца в исходное состояние. Установлено, что при более длительном воздействии электронного пучка микроскопа кристаллическая структура кварца может претерпевать метамиктизацию.

Оба фактора – содержание подвижных примесей и вид энергетического воздействия – действуют совместно. Чтобы температурный прогрев вызвал процесс кристаллизации, дефектная зона должна быть достаточно чистой. А чтобы радиационное облучение привело к образованию дефектной кристаллической структуры кварца, он должен содержать достаточное количество примесей.

Радиационная неустойчивость новообразованных кристаллитов свидетельствует о том, что распределение структурных дефектов в них неравновесное, а содержание примесей близко к критическому значению. Видимо, поэтому дополнительные структурные дефекты, образованные радиационным облучением, вызывают превращение кристаллитов в демпферные зоны. Этому же может способствовать радиационное разрушение и рассеивание коагулированных частиц.

С течением геологического времени структурные дефекты в новообразованных кристаллитах достигают состояния равновесия, и кристаллическая решетка приобретает радиационную устойчивость (рис. 5).

Мобильность подвижных примесей в зонах локализации. Подвижные примеси в областях нераскристаллизованного кремнезема при повышенных температурах обладают исключительной диффузионной активностью. Они способны не только свободно мигрировать и участвовать в процессах коагуляции, но, вероятно, и выноситься за пределы зон вместе с их содержимым. В частности, дробление кварца $T = 400$ °С может привести к активному перемещению подвижных примесей из областей локализации на поверхность дробления. Находясь на ней, примеси становятся доступ-

ными для воздействия различных реагентов и могут быть удалены с поверхности кварца.

В этом свете получают объяснение результаты работы [Кряжев и др., 2006]. Примеси, рассматриваемые ее авторами как извлеченные из кристаллической матрицы минерала, на самом деле имеют другую природу. Их появление обусловлено выходом на поверхность дробления подвижных примесей, которые ранее были локализованы в областях нераскристаллизованного кремнезема. Поэтому результаты анализа, проведенного в этой работе, представляют интерес для изучения состава подвижных примесей.

Особая ситуация складывается в заросших демпферных зонах. В них отсутствуют условия для существования подвижных примесей, т. к. внутри зон формируется достаточно совершенная кристаллическая структура кварца (рис. 5).

Элементный состав подвижных примесей. О составе подвижных примесей можно судить по результатам изучения областей нераскристаллизованного кремнезема методом энергодисперсионного анализа. Они показывают, что в этих областях постоянно присутствуют Al и Fe. Кроме них в рентгеновских характеристических спектрах зарегистрированы линии Ti, Ge, Hg, Mn, Zn, Ba, Ta и других элементов. Однако их появление носит случайный и, в общем, неясный характер. Скорее всего, оно связано с аномалиями в распределении указанных элементов в зонах локализации подвижных примесей.

Более достоверным определением состава подвижных примесей в кварце нужно считать результаты анализа, выполненные в работе [Кряжев и др., 2006]. Разработанная в ней методика имеет порог чувствительности по важнейшим элементам-примесям в кварце, близкий к 10^{-6} %. Это на 4–5 порядков ниже порога чувствительности энергодисперсионного анализа, использованного в наших исследованиях. Кроме того, примененная в этой работе методика обеспечивает высокую представительность результатов анализа за счет использования достаточно больших навесок вещества, равных 0,5–1 г. Применение указанной методики в работе [Кряжев и др., 2006] позволило установить, что при дроблении кварца в вытяжку поступают прежде всего примеси Al, Ti, Ga, Sc, Zr, Y и Ge.

Перечень этих элементов весьма показателен. Все они принадлежат ко второй и третьей группам таблицы Менделеева и по атомным характеристикам близки к атому Si. Можно предположить, что их концентрирование

в демпферных зонах связано с тем, что они способны лучше других элементов замещать атомы Si.

Влияние подвижных примесей на процессы трещинообразования в кварце. Дефицит подвижных примесей в кварце может приводить к «ослаблению» горных пород.

Известно, что структурные нарушения в кристаллических телах служат эффективными стоками для междоузельных атомов [Бокштейн и др., 1974]. Такую же роль они играют и для подвижных примесей, о чем свидетельствует скопление последних на границах трещин и микропор (рис. 6, а, в). Большая концентрация подвижных примесей способна привести к аморфизации кристаллической структуры кварца. Поэтому вблизи структурных нарушений могут образовываться зоны, обладающие свойствами стекла.

Поведение микропор, трещин и других структурных нарушений в кварцевом стекле совсем иное, чем в кристаллическом кварце. Установлено, что аморфная среда в большей степени способствует их «залечиванию», чем упорядоченная структура [Крейсберг, Ракчеев, в печати]. Отсюда следует, что обилие подвижных примесей повышает устойчивость кварца к механическому разрушению, а их недостаток может быть причиной избыточной хрупкости минерала.

Аномально высокая хрупкость кварца из месторождения золота Майское объясняется малым содержанием подвижных примесей. Поэтому в нем сохранилось большое количество микропор, провоцирующих образование трещин при термической обработке минерала (рис. 7).

Возникновение трещин в кварце может вызывать появление микроразрывов в горных породах, накопление которых способно влиять на устойчивость пород литосферных массивов к разрушению.

Внедрение подвижных примесей в кристаллическую структуру кварца. Понять механизм проникновения подвижных примесей в кристаллическую решетку кварца при термообработке позволяет анализ графиков зависимостей $N_{\text{Ge}}(t^{1/2})$ и $N_{\text{Ti}}(t^{1/2})$ (рис. 8). Он показывает, что появление новых изоморфных примесей, очевидно, обусловлено двумя процессами – возникновением в нем новых кристаллитов и термической диффузией примесей в кристаллическую решетку уже существующего кварца. Каждому из этих процессов отвечает свой участок на графиках зависимостей $N_{\text{Ge}}(t^{1/2})$ и $N_{\text{Ti}}(t^{1/2})$.

Появление изоморфных примесей в кварце за счет возникновения новых кристаллитов,

вероятно, описывается начальным участком графиков зависимости $N_{\text{Ge}}(t^{1/2})$ и $N_{\text{Ti}}(t^{1/2})$ (рис. 8). Как было показано выше, воздействие температуры приводит к раскристаллизации некоторой части природного кремнезема. В результате в демпферных зонах появляются новообразованные кристаллиты, содержащие изоморфные примеси Ge и Ti. Концентрации этих примесей могут быть весьма существенными, поскольку кристаллизация кварца может протекать при их значениях, близких к критическим. Поэтому появление даже малого количества новообразованного кварца способно привести к заметному росту средних концентраций N_{Ge} и N_{Ti} в образце.

На связь начального участка указанных кривых с процессом образования новых кристаллитов указывает следующий факт. Раскристаллизация природного кремнезема при термическом воздействии протекает очень быстро. Об этом свидетельствуют результаты исследования кварца методом ПЭМ. После нагрева электронным пучком кремнезем переходит в кристаллическое состояние практически мгновенно. Такой же скачок наблюдается в росте концентраций N_{Ge} и N_{Ti} при отжиге кварца, регистрируемый методом ЭПР (рис. 8).

Термической диффузии подвижных примесей в кристаллическую решетку кварца и переходу их в изоморфное состояние, вероятно, соответствует участок, отвечающий большим периодам прогрева. Подобные процессы, как правило, растянуты во времени и контролируются диффузией атомов примесей. Рассматриваемый процесс принадлежит к этому классу явлений, поскольку описывается линейной зависимостью $N(t^{1/2})$ [Wait, 1957].

Обращает на себя внимание одинаковый угол наклона линейных участков графиков зависимости $N_{\text{Ge}}(t^{1/2})$ и $N_{\text{Ti}}(t^{1/2})$ для температур отжига $T_1 = 400^\circ\text{C}$ и $T_2 = 750^\circ\text{C}$. Обнаруженный факт необычен. В общем случае тангенс угла наклона прямых, отвечающих разным температурам, должен изменяться как $\exp(-E/kT_0)$, где E – энергия активации диффузии; k – постоянная Больцмана; $T_0 = T + 273$ – абсолютная температура.

В нашем случае эти углы равны, и следовательно, $E \sim kT_0$. Такое соотношение может выполняться для веществ, находящихся на пороге плавления, т. е. в состоянии, когда они начинают проявлять вязкотекучие свойства [Бокштейн и др., 1974].

Отсюда следует вывод, что диффузия, связанная с внедрением примесей в кварц, осуществляется в среде, находящейся в вязкотекучем состоянии. В ней диффузионное движение

определяется не столь температурой, как свойствами самой среды [Френкель, 1975]. Эта среда контактирует с кристаллитами и служит источником поступления в них атомов примесей.

Особые свойства кремнезема в зонах локализации подвижных примесей. Необычное состояние кремнезема в зонах локализации подвижных примесей подтверждается другими экспериментальными фактами.

Одним из них является характер микроснимка области кремнезема, в котором произошла коагуляция подвижных примесей (рис. 1, в). Трудно себе представить, чтобы подобные коагулированные частицы могли появиться в конденсированной среде. Их вид и характер распределения показывают, что среда формирования таких частиц должна обладать вязкотекучими свойствами.

На близость кремнезема к вязкотекучему состоянию указывает и отсутствие подвижных примесей в приповерхностном слое. При выполнении условия $E \sim kT_0$ атомы примесей уходят вглубь кристаллической структуры, где коагулируют друг с другом. Такое поведение примесных атомов типично для веществ, находящихся на грани плавления. Диффузия примесей в них протекает навстречу потоку вакансий, движущемуся из внутреннего объема кристаллов к поверхности [Бокштейн, 1978].

Особое состояние кремнезема, содержащего подвижные примеси, проявляется в деталях процесса его раскристаллизации. Действительно, микроснимки на рисунке 1 (а, в) сделаны в одном масштабе. Сравнивая их между собой, легко убедиться, что после раскристаллизации линейные размеры исследуемой области уменьшились приблизительно на 60 %. Такое уплотнение кремнезема нехарактерно даже для перехода кварцевого стекла в кварц. В самом деле, если считать плотность стекла равной $2,2 \text{ г/см}^3$, а кварца – $2,65 \text{ г/см}^3$ [Кэй, Лэби, 1962], то каждый из размеров образца стекла при переходе в кварц должен уменьшаться не более чем на 7 %. Следовательно, образец, представленный на микроснимке (рис. 1, а), имеет плотность намного меньшую, чем кварцевое стекло, или претерпевает деформацию под действием собственного веса. В обоих случаях приходится предполагать, что образец на рисунке 1 (а) находится в вязкотекучем состоянии, причем предел текучести кремнезема низок. В то же время существование микрофракции для него (рис. 1, б) показывает, что данному образцу присущи черты кристалла. Примерно в тех же пропорциях происходит увеличение размеров кремнезема при обратном переходе (рис. 2).

Необычными свойствами обладает кремнезем, находящийся в межблоковом пространстве и, вероятно, имеющий достаточно совершенную кристаллическую структуру. По крайней мере, его присутствие не искажает практически идеальную картину микрофракции кварца (рис. 6, б).

Тем не менее после прогрева пучком электронов в нем обнаруживаются коагулированные частицы. Их расположение не хаотично, как в нераскристаллизованном кремнеземе (рис. 1, в), а приурочено к определенным областям, располагающимся по границам микроблоков кварца (рис. 6, в). Накопление примесей здесь вполне закономерно, поскольку межблоковое пространство служит для них стоком при очистке микроблоков. В результате даже при сравнительно упорядоченной кристаллической структуре кварца в межблоковом пространстве образуются области, приобретающие под действием электронного пучка микроскопа вязкотекучие свойства.

Данные исследований позволяют предполагать, что кремнезем, в котором локализованы подвижные примеси, обладает особыми качествами. При термическом воздействии он переходит в вязкотекучее состояние, сохраняя при этом некоторую кристалличность своего строения. Такое поведение кремнезема напоминает поведение термотропных жидких кристаллов [Америк, Кренцель, 1981]. Однако в отличие от них он не расплавляется при дальнейшем нагревании, а переходит в кристаллический кварц.

Аналогичное заключение о кремнеземе с высоким содержанием примесей было сделано в работе [Раков и др., 2015]. Оно опиралось на результаты изучения кварца Карело-Кольского региона методом растровой электронной микроскопии. Настоящие исследования подтверждают правильность этого вывода.

Необычные свойства обогащенного примесями кремнезема должны проявляться в его способности при высоких температурах мигрировать по трещинам. Это качество кремнезема, названного однородным тонкокристаллическим агрегатом (матриksom), отмечено в работе [Лаврушина, Пржиялговский, 2011].

Предполагаемое строение областей локализации подвижных примесей. Возможно, области локализации подвижных примесей представляют собой коллоидные системы, в которых дисперсной средой является обогащенный примесями кремнезем, а дисперсными частицами – наноразмерные кварцевые образования. Последние можно рассматривать как элементарные кристаллы кварца. Мы не знаем размеров этих кристаллов, но можем судить об

их форме. Ввиду малой скорости роста кварца в направлении, перпендикулярном оси L_3 [Асхабов, 1979], они, скорее всего, имеют форму, вытянутую вдоль указанной оси. Поскольку рассматриваемым областям присущи черты кристалла, то можно предположить, что кварцевые образования расположены параллельно друг другу. Однако количество максимумов микродифракции для них мало (рис. 1, б), что свидетельствует об относительной разупорядоченности кварцевых образований.

При нагревании дисперсная среда, по всей видимости, переходит в вязкотекучее состояние. Это приводит к повышению диффузионной активности подвижных примесей и коагуляции частиц с различным электрическим зарядом. Очищенный кремнезем дисперсной среды претерпевает раскристаллизацию и образует с первичными кварцевыми образованиями единую кристаллическую структуру. Появление для нее системы максимумов микродифракции (рис. 1, г) подтверждает это предположение.

Если сброс примесей в системе невозможен, раскристаллизации кремнезема не происходит. Причинами, препятствующими образованию кварца, могут являться: отсутствие достаточного пространства для коагуляции подвижных примесей, слишком высокая их концентрация и т. д. В то же время низкая вязкость дисперсной среды создает благоприятные условия для термической диффузии подвижных примесей в кристаллическую структуру первичных образований кварца.

Следует отметить, что изучение подвижных примесей в кварце выявило сложную картину их отношений между собой и с матрицей минерала. Полученные данные представляются нам вершиной айсберга, познание которого впереди. Поэтому приведенные объяснения экспериментальным фактам нужно рассматривать как предварительные. Окончательные ответы на поставленные вопросы могут быть получены после более детальных исследований кремнезема в зонах концентрирования подвижных примесей.

Заключение

Результаты проведенных исследований показывают, что рассеянные примеси в кварце распределяются крайне неравномерно. Основная их часть локализуется в зонах дефектности, в которых кремнезем при нагревании переходит в вязкотекучее состояние. Вследствие этого находящиеся там атомы примесей приобретают высокую подвижность и получают возможность внедряться в кристаллическую структуру кварца.

Данное обстоятельство необходимо принимать во внимание при оценке качества кварцевого сырья. Подвижные примеси наиболее трудно устраняются из минерала, и их присутствие во многом определяет перспективность кварцевого сырья. Изучение кварца Карело-Кольского региона можно рассматривать как первый шаг к разработке новых поисковых критериев на особо чистый кварц и созданию эффективных технологий его обогащения. Приобретенные знания могут служить необходимой основой для их развития.

Полученные данные демонстрируют, какое серьезное влияние на чистоту кварца оказывает степень его кристалличности. Если она низка, то в кварце присутствует большое количество зон дефектности, и в них может аккумулироваться значительное количество рассеянных примесей. Поэтому при поисках качественного кварцевого сырья необходимо учитывать фактор динамической рекристаллизации минерала в природных условиях, определяющий степень его кристалличности.

Обнаружение подвижных примесей меняет наши представления об изоморфизме в кварце и обосновывает концепцию, согласно которой в кварце имеет место вторая стадия изоморфизма, реализующаяся после его кристаллизации [Раков, 2006]. Во многих случаях эта стадия является основной, поскольку с ней связано образование большей части изоморфных примесей. Предположение о ее существовании было использовано при разработке нового метода генетического анализа кварца [Раков, Шурига, 2009]. Полученные данные будут способствовать его совершенствованию.

Интересно отметить, что не только дефектные зоны благоприятствуют появлению рассеянных примесей, но рассеянные примеси обеспечивают сохранность этих зон. Они ограничивают переход кристаллической структуры из дефектного состояния в упорядоченное в процессе динамической рекристаллизации кварца. В итоге такой переход осуществляется только в части объема зон дефектности, а в остальном объеме сохраняется слабо упорядоченный кремнезем, насыщенный примесями. Его способность переходить в вязкотекучее состояние может объяснять текучие свойства не только кварца, но и вмещающих его кристаллических горных пород.

Наконец, присутствие подвижных примесей в кварце следует учитывать при оценке механической прочности горных пород. Здесь роль подвижных примесей двоякая. С одной стороны, их наличие способствует «залечиванию» трещин, имеющихся в кварце, и повышает

прочность горных пород. С другой стороны, высокое содержание подвижных примесей может придать кварцсодержащим породам излишнюю текучесть.

Литература

Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.

Асхабов А. М. Регенерация кристаллов. Л.: Наука, 1979. 178 с.

Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.

Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.

Вольфсон А. А. Геолого-генетические особенности золото-кварцевого месторождения «Майское» (Северная Карелия): дис. ... канд. геол.-мин. наук. М., 2004. 165 с.

Гетманская Т. И., Раков Л. Т. Закономерности распределения парамагнитных центров в кварце вольфрамовых месторождений грейзеновой формации // Геохимия. 1998. № 5. С. 539–542.

Доломанова Е. И., Бершов Л. В., Гасоян М. С. Изоморфные элементы-примеси в жильном кварце оловорудных месторождений Забайкалья и их генетическое значение // Изв. АН СССР. 1972. № 6. С. 65–74.

Крейсберг В. А., Ракчев В. П. Влияние механического и термического воздействий на нанопористую морфологию поверхности стекла и керамики // Физика и химия стекла (в печати).

Кряжев С. Г., Прокофьев В. Ю., Васюта Ю. В. Использование метода ICP MS при анализе состава рудообразующих флюидов // Вестн. Моск. ун-та. 2006. № 4. Сер. 4. С. 3–36.

Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: ГИФМЛ, 1962. 247 с.

Лаврушина Е. В., Пржиялговский Е. С. Микроструктуры гранитных протрузий Южной Монголии // Современные вопросы геологии: материалы 4-х Яншинских чтений. М.: ГИН РАН, 2011. С. 103–110.

Лютов В. П., Глухов Ю. В., Суетин В. П. и др. Спектроскопия примесных дефектов в минералах из эндогенных и экзогенных объектов: структурные примеси и адсорбированные молекулы как маркеры геологических процессов. Сыктывкар: Геопринт, 2007. № 5 (54). 44 с.

Раков Л. Т. Механизмы изоморфизма в кварце // Геохимия. 2006. № 10. С. 1085–1096.

Раков Л. Т., Данилевская Л. А. Влияние метаморфизма на кристаллическую структуру кварца // Типоморфные минералы и минеральные ассоциации – индикаторы масштабности природных и техногенных месторождений и качества руд: матер. годичного собр. РМО. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. С. 170–173.

Раков Л. Т., Дубинчук В. Т. Новые подходы к проведению оценки качества кварцевого сырья // Новые

методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов: материалы третьего Всероссийского семинара. 2008. С. 78–82.

Раков Л. Т., Шурига Т. Н. Структурно-динамическое состояние как генетический критерий кварца // Геохимия. 2009. № 10. С. 1086–1102.

Раков Л. Т., Горячкина О. О., Моисеев Б. М. Возможность использования низкодозных центров в кварце для формационного анализа месторождений олова Приморья методом ЭПР // Геохимия. 1995. № 6. С. 895–898.

Раков Л. Т., Миловидова Н. Д., Моисеев Б. М. Экспрессное определение методом ЭПР содержания изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. М.: ВИМС, 1991. 16 с.

Раков Л. Т., Ткачев А. В., Сахнов А. А. Генетический анализ кварца пегматитов Мамско-Чуйского слюдоносного района на основе использования распределения изоморфных примесей // Геол. рудн. месторождений. 2013. Т. 55, № 1. С. 48–67.

Раков Л. Т., Щипцов В. В., Дубинчук В. Т., Скамницкая Л. С. Кварцевое сырье Карело-Кольского региона: о природе образования и генетическом значении субмикроскопических структурных неоднородностей в кварце // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 164–180. doi: 10.17076/geo142

Самойлович М. И. О радиационно-стимулированной диффузии щелочных ионов и протонов в кварце // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 1. С. 184–188.

Скамницкая Л. С., Бубнова Т. П. Влияние способа термообработки на физико-химические свойства кварца месторождения Майское // Сб. ст. по мат. докладов VIII Российского семинара «Технологическая минералогия в оптимизации процессов рудоподготовки и обогащения минерального сырья». Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2014. С. 124–132.

Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.

Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 575 с.

Экспрессное определение методом ЭПР содержания изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья: Методические рекомендации. М.: ВИМС, 1991. 16 с.

Lowry A. R., Pérez-Gussinyé M. The role of crustal quartz in controlling Cordilleran deformation // Nature. 2011. Vol. 471. P. 353–357.

Shchiptsov V. V., Scamnitskaya L. S., Voytekhovskiy Yu. L. et al. Geological and mineralogical-technological appraisal of quartz as a raw material from the Karelia-Kola quartz-bearing province, a new promising region of Russia // Abstracts and Proceedings of the Geological Society of Norway. The Arctic Days 2014. Norsk Geologisk Forening c/o Norges geologiske undersøkelse No. 7491 Trondheim. P. 80–81

Wait T. R. Theoretical treatment of the kinetic of diffusion-limited reactions // Phys. Rev. 1957. Vol. 107, no. 2. P. 463–470.

Поступила в редакцию 29.04.2016

References

Amerik Yu. B., Krentsel' B. A. Khimiya zhidkikh kristallov i mezomorfnykh polimernykh sistem [Chemistry of liquid crystals and mesomorphic polymer systems]. Moscow: Nauka, 1981.

Askhabov A. M. Regeneratsiya kristallov [Regeneration of crystals]. Leningrad: Nauka, 1979. 178 p.

Bokshtein B. S. Diffuziya v metallakh [Diffusion in metals]. Moscow: Metallurgiya, 1978. 248 p.

Bokshtein B. S., Bokshtein S. Z., Zhukhovitskii A. A. Termodinamika i kinetika diffuzii v tverdykh telakh [Thermodynamics and kinetics of diffusion in solids]. Moscow: Metallurgiya, 1974. 280 p.

Ekspressnoe opredelenie metodom EPR sodержanii izomorfnykh primesei v obraztsakh kvartsevo go syr'ya: Metodicheskie rekomendatsii [Express EPR determination of isomorphic impurities in samples of quartz raw materials; recommended practice]. Moscow: VIMS, 1991. 16 p.

Getmanskaya T. I., Rakov L. T. Zakonomernosti raspredeleniya paramagnitnykh tse ntrov v kvartse vol'framovykh mestorozhdenii greizenovoi formatsii [Regularities in the distribution of paramagnetic centers in quartz-tungsten deposits of greisen formation]. *Geokhimiya [Geochemistry International]*. 1998. No. 5. P. 539–542.

Dolomanova E. I., Bershov L. V., Gasoyan M. S. Izomorfnye elementy-primesi v zhil'nom kvartse olovorudnykh mestorozhdenii Zabaikal'ya i ikh geneticheskoe znachenie [Isomorphic impurities in gangue quartz of the Trans-Baikal tin-ore deposits and their genetic significance]. *Izv. AN SSSR [Bulletin of the Acad. of Sci. of the USSR]*. 1972. No. 6. P. 65–74.

Frenkel' Ya. I. Kineticheskaya teoriya zhidkosti [Kinetic theory of liquids]. Leningrad: Nauka, 1975. 592 p.

Khirsh P., Khovi A., Nikolson R., Peshli D., Uelan M. Elektronnaya mikroskopiya tonkikh kristallov [Electronic microscopy of thin crystals]. Moscow: Mir, 1968. 575 p.

Kreisberg V. A., Rakcheev V. P. Vliyanie mekhanicheskogo i termicheskogo vozdeistvii na nanoporistuyu morfologiyu poverkhnosti stekla i keramiki [Mechanical and thermal impact on nanoporous morphology of glass and ceramics surfaces]. *Fizika i khimiya stekla [Glass Physics and Chemistry]* (appear).

Kryazhev S. G., Prokof'ev V. Yu., Vasyuta Yu. V. Ispol'zovanie metoda ICP MS pri analize sostava rudobrazuyushchikh flyuidov [Use of ICP MS method for ore-forming fluids analysis]. *Vestn. Mosk. un-ta [Moscow University Geology Bulletin]*. 2006. No. 4. Ser. 4. P. 3–36.

Kei Dzh., Lebi T. Tablitsy fizicheskikh i khimicheskikh postoyannykh [Tables of physical and chemical constants]. Moscow: GIFML, 1962. 247 p.

Lavrushina E. V., Przhivalgovskii E. S. Mikrostruktury granitnykh protruzii Yuzhnoi Mongolii [Microstructures of the granite protrusions, South Mongolia]. *Sovremennye voprosy geologii. Materialy 4-kh Yanshinskikh chtenii [Topical Questions of Geology. Proceed. of the 4th Readings to Commemorate Academician A. L. Yanshin]*. Moscow: GIN RA, 2011. P. 103–110.

Lyutov V. P., Glukhov Yu. V., Suetin V. P., Lysyuk A. Yu., Ostashchenko B. A., Samotolkova M. F. Spektroskopiya primesykh defektov v mineralakh iz

endogennykh i ekzogennykh ob'ektov: strukturnye primesi i adsorbirovannye molekuly kak markery geologicheskikh protsessov [Spectroscopy of structural defects in minerals from endogenous and exogenous formations: structural impurities and adsorbed molecules as geological markers]. Syktyvkar: Geoprint, 2007. No. 5 (54). 44 p.

Rakov L. T. Mekhanizmy izomorfizma v kvartse [Mechanisms of isomorphic substitution in quartz]. *Geokhimiya [Geochemistry International]*. 2006. No. 10. P. 1085–1096.

Rakov L. T., Danilevskaya L. A. Vliyanie metamorfizma na kristallicheskuyu strukturu kvartsa [Metamorphism effect on crystal structure of quartz]. *Tipomorfnye mineraly i mineral'nye assotsiatsii – indikatory masshtabnosti prirodnykh i tekhnogennykh mestorozhdenii i kachestva rud: Mater. godichnogo sobr. RMO [Proceedings of Annual Meeting of the Russian Mineral Society: Typomorphic Minerals and Mineral Assemblages as Indicators of Size of Natural and Technogenic Deposits and Quality of Ore]*. Ekaterinburg: IGG UrO RAN, 2008. P. 170–173.

Rakov L. T., Dubinchuk V. T. Novye podkhody k provedeniyu otsenki kachestva kvartsevo go syr'ya [New approaches to quality evaluation of quartz resources]. *Novye metody tekhnologicheskoi mineralologii pri otsenke rud metallov i promyshlennykh mineralov: Materialy tret'ego Vserossiiskogo seminara [New Technological Mineralogy Methods for Evaluation of Metallic and Industrial Minerals Ores: Proceedings of the 3rd All-Russian Seminar on Technological Mineralogy]*. 2008. P. 78–82.

Rakov L. T., Shuriga T. N. Strukturno-dinamicheskoe sostoyanie kak geneticheskii kriterii kvartsa [The structural dynamic state of quartz as a criterion of its genesis]. *Geokhimiya [Geochemistry International]*. 2009. No. 10. P. 1086–1102.

Rakov L. T., Goryachkina O. O., Moiseev B. M. Vozmozhnost' ispol'zovaniya nizkodoznykh tse ntrov v kvartse dlya formatsionnogo analiza mestorozhdenii olova Primor'ya metodom EPR [Possible use of quartz low-dose centres for EPR formation analysis of tin deposits in Primorye]. *Geokhimiya [Geochemistry International]*. 1995. No. 6. P. 895–898.

Rakov L. T., Milovidova N. D., Moiseev B. M. Ekspressnoe opredelenie metodom EPR sodержanii izomorfnykh primesei v obraztsakh kvartsevo go syr'ya [Express EPR detection of isomorphic impurities in samples of quartz raw material]. Moscow: VIMS, 1991. 16 p.

Rakov L. T., Tkachev A. V., Sakhnov A. A. Geneticheskii analiz kvartsa pegmatitov Mamsko-Chuiskogo slyudonosnogo raiona na osnove ispol'zovaniya raspredeleniya izomorfnykh primesei [Genetic analysis of quartz from pegmatites of the Mama-Chuya mica belt based on distribution of isomorphic impurities]. *Geol. rudn. mestorozhdenii [Geology of Ore Deposits]*. 2013. Vol. 55, no. 1. P. 48–67.

Rakov L. T., Shchiptsov V. V., Dubinchuk V. T., Skamnit'skaya L. S. Kvartsevoe syr'e Karelo-Kol'skogo regiona: o prirode obrazovaniya i geneticheskoi znachenii submikroskopicheskikh strukturnykh neodnorodnostei v kvartse [Quartz raw material of the Karelia-Kola region: on the origin and genetic implications of the submicroscopic structural heterogeneity in quartz].

Trudy KarNTs RAN [Trans. of KarRC of RAS]. 2015. No. 7. P. 164–180.

Samoilovich M. I. O radiatsionno-stimulirovannoi dif-fuzii shchelochnykh ionov i protonov v kvartse [On the radiation-induced diffusion of alkaline ions and protons in quartz]. Kristallografiya [Crystallography Reports]. 1972. Vol. 17, no. 1. P. 184–188.

Skamnitskaya L. S., Bubnova T. P. Vliyanie sposoba termoobrabotki na fiziko-khimicheskie svoistva kvar-tsa mestorozhdeniya Maiskoe [The effect of the thermal treatment method on the physical-mechanical prop-erties of quartz from the Maiskoe deposit]. Sb. st. po mat. dokladov VIII Rossiiskogo seminar "Tekhnologicheskaya mineralogiya v optimizatsii protsessov rudopodgotovki i obogashcheniya mineral'nogo syr'ya" [Collection of Articles following the VIII Russian Seminar Technological Mineralogy in Optimizing Processes of Ore Preparation and Mineral Processing]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2014. P. 124–132.

Vol'fson A. A. Geologo-geneticheskie osobenno-sti zoloto-kvartsevogo mestorozhdeniya "Maiskoe"

(Severnaya Kareliya) [Geological and genetic pecu-liarities of the Maiskoe gold-quartz deposit (Northern Karelia)]: DSc (Cand. Geol.-Min) thesis. Moscow, 2004. 165 p.

Lowry A. R., Pérez-Gussinyé M. The role of crustal quartz in controlling Cordilleran deformation. Nature. 2011. Vol. 471. P. 353–357.

Shchiptsov V. V., Scamnitskaya L. S., Voytekhov-sky Yu. L., Bubnova T. P., Dubinchuk V. T., Rakov L. T. Geological and mineralogical-technological appraisal of quartz as a raw material from the Karelia-Kola quartz-bearing province, a new promising region of Russia. Abstracts and Proceedings of the Geological Society of Norway. The Arctic Days 2014. Norsk Geologisk For-ening c/o Norges geologiske undersøkelse No. 7491. Trondheim. P. 80–81

Wait T. R. Theoretical treatment of the kinetic of diffusion-limited reactions. Phys. Rev. 1957. Vol. 107, no. 2. P. 463–470.

Received April 29, 2016

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Рakov Леонид Тихонович

ведущий научный сотрудник, д. г.-м. н.
Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ)
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017
эл. почта: rakovlt@mail.ru

Дубинчук Виктор Тимофеевич

д. г.-м. н.
Всероссийский институт минерального сырья
им. Н. М. Федоровского (ВИМС)
Старомонетный пер., 31, Москва, 119017
эл. почта: vic_dubinchuk@mail.ru

Скамницкая Любовь Степановна

старший научный сотрудник
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: skamnits@krc.karelia.ru

Щипцов Владимир Владимирович

директор ИГ КарНЦ РАН, д. г.-м. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
185910, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11
эл. почта: shchipts@krc.karelia.ru

CONTRIBUTORS:

Rakov, Leonid

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy
and Geochemistry RAS (IGEM RAS)
35 Staromonetnyi per., 119017 Moscow
e-mail: rakovlt@mail.ru

Dubinchuk, Viktor

All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources
Named After N. M. Fedorovsky
31 Staromonetnyi per., 119017 Moscow,
e-mail: vic_dubinchuk@mail.ru

Skamnitskaya, Lyubov'

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: skamnits@krc.karelia.ru

Shchiptsov, Vladimir

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: shchipts@krc.karelia.ru