

МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ, ЛИТОЛОГИЯ

УДК 551.305.1:[543.429.3+543.429.22+548.75]

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ И СПЕКТРОСКОПИИ
КВАРЦСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ОСТРОВА БОЛЬШОЙ ТЮТЕРС

В.П. ЛЮТОЕВ¹, Е.Н. ТЕРЕХОВ², А.Б. МАКЕЕВ³, А.Ю. ЛЫСЮК¹

*¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,
167982, Россия, г. Сыктывкар, Первомайская, 54; e-mail: vlutoev@geo.komisc.ru*

*²Геологический институт РАН,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский пер.; 7; e-mail: tereh@ilran.ru*

*³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии ИГЕМ РАН,
119017, Россия, г. Москва, Старомонетный пер.; 35; e-mail: abmakeev@igem.ru*

Проведены комплексные сравнительные минералогические и спектроскопические исследования качества кварцевого сырья из кварцитов и ассоциирующих с ними пород на о. Большой Тютерс в Финском заливе Балтийского моря. Разнообразные геолого-минералогические исследования кварцитов, редких для восточной части Балтийского щита образований, и связанных с ними железоглиноземистых метасоматитов, а также рвущих их гранитных даек, позволили выявить признаки того, что это — вторичные кварциты, образовавшиеся в процессе углекислотного метасоматоза под влиянием вулканогенных флюидов. По ряду признаков кварциты легко обогатимы, и по данным ЭПР содержат сравнительно небольшое количество изоморфных примесей Al, Ge, Ti и имеют промышленный интерес.

К л ю ч е в ы е с л о в а: остров Большой Тютерс; Балтийский щит; кварциты; кварц; электронный парамагнитный резонанс; мёссбуаэровская спектроскопия; ИК-спектроскопия; примеси Al, Ge, Ti

THE FIRST DATA ON COMPOSITION AND SPECTROSCOPY
OF QUARTZIFEROUS ROCKS FROM THE BIG TYUTERS ISLAND

V.P. LUTOEV¹, E.N. TEREHKOV², A.B. MAKEYEV³, A.U. LYSUK¹

*¹Institute of geology Komi SC UB RAS,
167982, Russia, Syktyvkar, Pervomayskaya st., 54; e-mail: vlutoev@geo.komisc.ru*

*²Geological Institute of Russian Academy of Science
119017, Russia, Moscow, Pyzhevsky lane, 7; e-mail: tereh@ilran.ru*

*³Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS
119017, Russia, Moscow, Staromonetny per., 35; e-mail: abmakeev@igem.ru*

We conducted complex comparative mineralogical and spectroscopic researches on the quality of quartz raw from the quartzites and associated rocks at the Big Tyuters Island in the Gulf of Finland (Baltic Sea). Various geological and mineralogical studies of quartzites, which were rare in the eastern part of the Baltic shield, and related iron-alumina metasomatites, and also breaking them granitic dykes, revealed the features that they were secondary quartzites formed in the process of carbon dioxide metasomatism under the influence of volcanic fluids. The quartzites are well-processed by a number of characteristics, and according to ESR (electronic spin resonance) data they contained a relatively small amount of Al, Ge, Ti isomorphous impurities and could raise a commercial interest.

К е у в о р д с: Big Tyuters Island; Baltic Shield; quartzite; quartz; electron paramagnetic resonance; Mossbauer spectroscopy; IR spectroscopy; Al, Ge, Ti impurities.

Общая характеристика объекта

Одной из актуальных задач по импортозамещению отдельных видов минерального сырья России остаётся острый дефицит отечественного высококачественного кварцевого сырья. Важным источником такого сырья являются метасоматические породы — вторичные кварциты, образующиеся в процессах кислотного выщелачивания в областях активного вулканизма. Территория Балтийского щита считалась малоперспективной на поиски подобных образований, однако благодаря Русскому географическому обществу, летом 2015 г. была осуществлена комплексная экспедиция по изучению природы малоизученных внешних островов Финского залива. В ходе экспедиции впервые для этого региона были обнаружены существенно кварцевые породы — кварциты, которые слагают большую часть о. Большой Тютерс. Подобная находка открывает новые перспективы по добыче этого вида дефицитного сырья.

Вторичные кварциты в виде непрерывной полосы обнажаются вдоль западного берега о. Большой Тютерс почти на 3 км и прослеживаются на восток на 2 км, занимая всю центральную часть острова. Судя по отдельным выходам кварцитов на севере и юге острова, площадь их развития не менее 4 2 км (рис. 1). Если учесть, что при перепаде высот более 20 м нигде на острове не были встречены другие породы, за исключением редких гранитных даек и одного небольшого гранитного массива, то мощность вторичных кварцитов можно принять равной 20 м. Несложный расчёт даёт оценку прогнозных ресурсов вторичных кварцитов по категории P_2 в 370 млн. т. Цель настоящей работы — оценить качество кварца вторичных кварцитов спектроскопическими методами.

Методика исследований. Материалом для исследования послужили следующие образцы: кварциты — БТ-8/1, БТ-26/2 и БТ-26/3; железисто-глиноземистый метасоматит БТ-8/2; жильные граниты широтного простирания — гранит-1 БТ-23/1 и жильные граниты меридионального простирания — гранит-2 БТ-40/1. Фракция проб (0,50–0,25 мм) для спектроскопических исследований подвергалась магнитной сепарации. Заметное количество магнитной фракции (7,6 %) было отмечено только в обр. БТ-8/2 с высоким содержанием железа. Обр. БТ-8/1, БТ-26/2, БТ-26/3, БТ-40 обрабатывались азотной кислотой (1:1) и отмывались бидистиллированной водой. Затем все образцы были подвергнуты кипячению в 10-процентной соляной кислоте в течение 1 ч и повторно отмыты бидистиллированной водой. Химический состав исходных проб представлен в табл. 1. Кислотная обработка проб не привела к значительным изменениям соотношений компонентов.

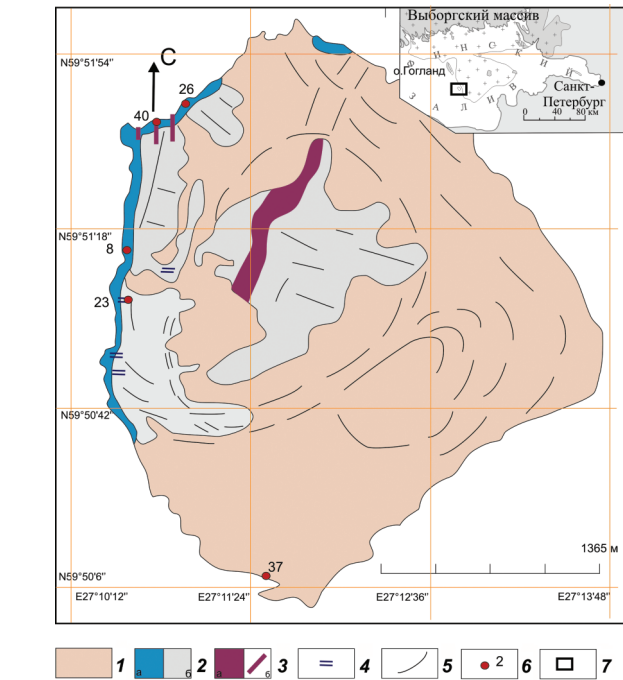


Рис. 1. Геологическая карта о. Большой Тютерс (составлена Е.Н. Тереховым): 1 — четвертичные отложения, пески, реже морена; 2 — вторичные кварциты; 3 — крупнозернистые граниты (1660 млн. лет): а — гранитный массив, б — гранитные дайки; 4 — преимущественно флюидальные граниты (1680 млн. лет), дайки; 5 — структурные элементы дешифрируемые на космических снимках; 6 — точки наблюдения и опробования и их номера; на врезке — географическое положение о. Большой Тютерс в пределах Финского залива

Спектроскопические исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН. Качественная оценка фазового состава проб проведена методом ИК-спектроскопии. Инфра-

Таблица 1

Химический состав пород (мас. %) по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Проба	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	ППП	Сумма
БТ-8/1	96,06	0,04	1,41	1,88	<0,01	0,02	0,08	0,06	0,03	0,00	0,02	0,28	99,88
БТ-26/2	94,02	0,19	2,18	2,92	<0,01	0,02	0,06	0,06	0,19	0,12	0,02	0,12	99,90
БТ-26/3	94,73	0,09	2,70	1,61	0,04	0,02	0,05	0,06	0,27	0,11	0,02	0,12	99,82
БТ-8/2	60,73	0,67	23,51	1,10	6,77	0,02	0,11	0,08	0,35	0,36	0,02	6,16	99,88
БТ-23/1	73,40	0,18	14,13	1,82	0,32	0,03	0,56	0,43	5,73	2,19	0,10	0,90	99,79
БТ-40	70,84	0,13	14,98	1,78	0,28	0,03	0,41	0,35	7,66	2,07	0,13	1,15	99,81

Примечание. Анализы выполнены в ГИН РАН Б.В. Ермолаевым на рентгеновском спектрометре S4 PIONEER фирмы «Bruker AXS» (ФРГ).

красные спектры в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ были получены на фурье-спектрометре ИК-поглощения Люмекс ФТ-02. Препараты готовились в виде прессованных таблеток (1 г КВг и 1,6 мг растёртого образца). Приближенная оценка содержания кварца в породах произведена методом добавок — по увеличению интенсивности полос поглощения кварца при добавлении в препарат порошка чистого кварца. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) проб изучался с помощью радиоспектрометра X-диапазона SE/X-2547 RadioPAN. Спектры ЭПР получены при исследовании порошковых навесок 180–200 мг при комнатной температуре (300 К) и навесок 80–100 мг при температуре кипения жидкого азота (77 К). Мёссбауэровские (ЯГР) спектры записывались в диапазоне скоростей $-11\text{--}+11\text{ мм/с}$ при комнатной (20 °С) температуре препарата, был использован спектрометр MS-1104Em. Для устранения в спектрах эффектов текстурирования образцы готовились в виде сильно истертых в порошок препаратов. Изомерный сдвиг определялся относительно ^{-}Fe . При обработке спектров использовалось стандартное программное обеспечение спектрометра «Univem».

По данным микронзондовых исследований, проведенных в ИГЕМ РАН (прибор JEOL-8200, оператор Е.В. Ковальчук), в кварцитах диагностированы кварц, мусковит, ставролит, каолинит, титаномагнетит, циркон, монацит, гематит; в железо-глиноземистых метасоматитах — кварц, мусковит, парагонит, каолинит, силлиманит, гематит, титаномагнетит, циркон, монацит; в граните — кварц, калиевый полевой шпат (микроклин-пертит), альбит, мусковит, аннит (биотит), хлорит, апатит, монацит, ксенотим, рутил, Fe-рутил.

Термобарометрическое изучение 148 индивидуальных флюидных включений проведено В.Ю. Прокофьевым в ИГЕМ РАН с использованием измерительного комплекса, созданного на основе микротермокамеры THMSG-600 фирмы «Linkam» (Англия), микроскопа «Olimpus B51» с набором длиннофокусных объективов, видеокамеры и управляющего компьютера. Температуры гомогенизации первичных флюидных включений в кварце кварцитов изменяются в интервале от 327 до 363 °С. Концентрация солей в растворе включений этого типа составляет 6,3–6,7 мас. %-экв. NaCl. Концентрация углекислоты в минералообразующем флюиде 6,1–6,6 моль/кг раствора, метана 0,8 моль/кг раствора. Плотность углекислотноводного флюида 0,97–0,98 г/см³. Судя по величине температуры эвтектики (от 30 до 32 °С), во флюиде среди солей преобладали хлориды натрия, магния и железа. Давление флюида, оцененное для ассоциаций флюидных включений типов 1 и 2 (первичных и мнимо вторичных) в кварце образца БТ-26/2, захваченных в период гетерогенизации флюида, изменяется от 152 до 210 МПа.

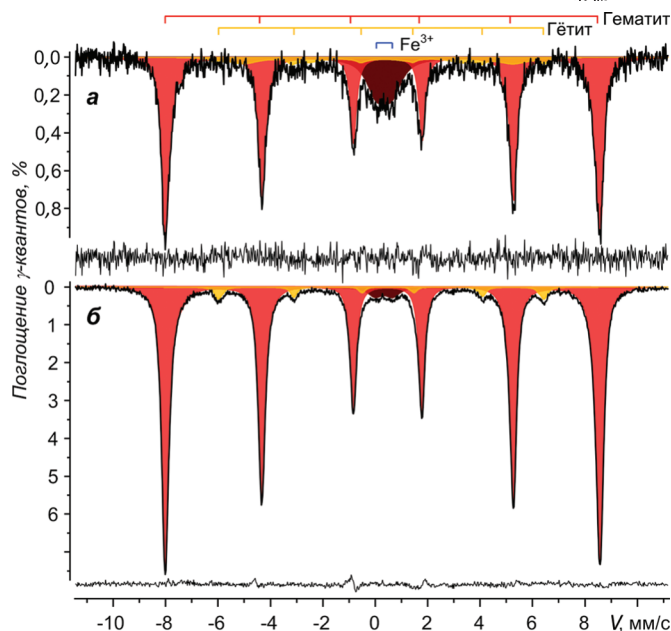


Рис. 2. Секстетная структура мёссбауэровских спектров образца метасоматита БТ-8/2 (а) и его магнитной фракции (б)

Мёссбауэровская спектроскопия железоглиноземистого метасоматита. В образце метасоматита БТ-8/2 содержание железа (табл. 1) достаточно для получения мёссбауэровского спектра. Спектр препарата, представляющий валовую пробу приведён на рис. 2, а. Он сформирован секстетом от магнитоупорядоченных фаз оксидов железа с небольшой примесью дублетного компонента парамагнитных ионов железа. Интенсивность мёссбауэровского спектра магнитной фракции пробы, выделенной постоянным неодимовым магнитом, почти на порядок выше (рис. 2, б). Структура спектра осталась неизменной, но интенсивность дублета по отношению к секстетной части спектра сильно снизилась.

В обоих спектрах основным компонентом является секстет из узких линий со значением магнитного поля на ядрах железа 512–513 кЭ, характерным для хорошо окристаллизованного гематита [9]. Спектр магнитной фракции также содержит относительно малоинтенсивный секстет со значением магнитного поля на ядрах железа 385 кЭ от хорошо окристаллизованного гётита. В спектре валовой пробы этот компонент спектра не выражен, однако присутствует уширенный релаксационный секстет со средним значением поля около 330 кЭ, который также относится к гётиту, вероятно, более дисперсному [3]. Дублетная часть спектра имеет изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление, характерные для Fe^{3+} в октаэдрических позициях силикатов (слюды), а также для суперпарамагнитного дублета от парамагнитной фазы ультрадисперсного гётита. Полученные моделированием спектров мёссбауэровские параметры названных фаз, а также их относительное содержание представлено в табл. 2. Относительное количество гематита в магнитной части на 20 % выше, чем в це-

Таблица 2

Мёссбауэровские параметры образца БТ-8/2 и его магнитной фракции

Параметр	Валовая проба	Магнитная часть	Структурная принадлежность ионов железа
IS , мм/с	$0,372 \pm 0,003$	$0,370 \pm 0,001$	Гематит
QS , мм/с	$-0,20 \pm 0,01$	$-0,180 \pm 0,002$	
H , кЭ	$512,0 \pm 0,4$	$512,6 \pm 0,1$	
G , мм/с	$0,38 \pm 0,02$	$0,378 \pm 0,004$	
A , %	74	94	
IS , мм/с	$0,25 \pm 0,08$	$0,354 \pm 0,004$	Гётит
QS , мм/с	$-0,3 \pm 0,1$	$-0,26 \pm 0,01$	
H , кЭ	333 ± 7	385 ± 1	
G , мм/с	$1,2 \pm 0,2$	$0,32 \pm 0,02$	
A , %	11	4	
IS , мм/с	$0,33 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,01$	Fe^{3+} , суперпарамагнитный гётит, мусковит
QS , мм/с	$0,57 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,02$	
G , мм/с	$0,9 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	
A , %	15	2	

Примечание. IS , QS и G — изомерный сдвиг, квадратное расщепление и ширина линий, H — значение сверхтонких магнитных полей на ядрах железа, A — относительная площадь под спектральным контуром компонента.

лом по пробе. Гематит по своим параметрам близок к идеальному антиферромагнитному состоянию, поэтому не может сам по себе реагировать на внешнее магнитное поле.

На внутренних крыльях боковых компонентов секстета гематита немного затянуты, возможно, вследствие наличия в гематите малых количеств ферримагнитной фазы оксида железа (титанистого магнетита), с которой и связана хорошая магнитная сепарация гематита. Гётит в магнитной фракции характеризуется высокой степенью магнитного упорядочения, на его долю приходится всего около 4% железа. В целом по пробе содержание гётита почти втрое выше, но он в основном низкоупорядоченный. Возможно, дублет частично также относится к ультрадисперсному суперпарамагнитному гётиту.

Инфракрасная спектроскопия (ИКС). В ИК-спектрах кварцитов БТ-8/1, БТ-26/2 и БТ-26/3 (рис. 3) присутствуют только полосы поглощения решеткой кварца — 1170, 1150, 1080, 798, 779, 695, 514, 475, 462 cm^{-1} . В метасоматите БТ-8/2 полосы поглощения кварца в области характеристических частот перекрыты интенсивными полосами 1110, 1036, 1013, 945, 914, 753, 693, 540 cm^{-1} , а в области валентных колебаний гидроксила наблюдаются два интенсивных пика 3696, 3620 cm^{-1} . Этот дополнительный набор полос поглощения относится к колебаниям O—Si—O, O—Al—O и O—H решетки каолинита. С учётом данных мёссбауэровской спектроскопии, метасоматит БТ-8/2 является гематит-каолинит-кварцевой породой.

В спектрах поглощения гранита-1 (БТ-23/1) и гранита-2 (БТ-40) кроме полос поглощения кварца

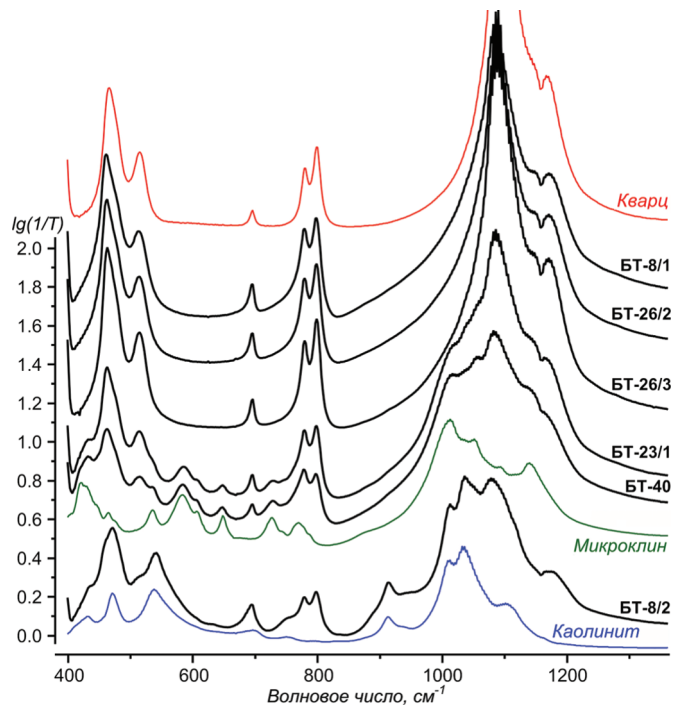


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения пород в области характеристических частот, для сравнения приведены спектры поглощения кварца, микроклина и каолинита

присутствуют полосы 1140, 1055, 1014, 729, 647, 606, 584 cm^{-1} , относящиеся к калиевому полевому шпату (микроклину). В них же регистрируется слабое ОН-поглощение с максимумом 3690 cm^{-1} , указывающее на присутствие в составе проб слюд, диагностика которых подтверждена микрозондовым анализом. После высокотемпературного (1020 °С) прогрева образцов интенсивность полос кварца увеличивается, полосы поглощения каолинита (обр. БТ-8/2) исчезают вследствие разложения минерала, а полосы поглощения микроклина остаются неизменными. Степень кристалличности кварца (методика И. И. Плюсниной по степени разрешения дублета 798, 779 cm^{-1} в спектрах оптической плотности) после прогрева во всех случаях возросла (табл. 3).

Нормативный пересчёт химического анализа (табл. 1), весовые соотношения магнитных фрак-

Таблица 3

Содержание кварца в образцах и степень его кристалличности (КИК)

Образец	Магнитная сепарация и кислотная обработка		Отжиг, 1020 °С, 1 ч	
	Доля кварца, %	КИК	Доля кварца, %	КИК
БТ-8/1	95	6,4	95	7,8
БТ-26/2	90	5,5	90	6,8
БТ-26/3	90	8,3	90	8,3
БТ-8/2	36	6,8	40	7,8
БТ-23/1	40	7,8	40	9,1
БТ-40	36	8,9	36	10

ций в совокупности с данными мёссбауэрской спектроскопии и ИК-спектроскопии, а также определений потерь массы при прокаливании проб в течение 1 ч при 1020 °С позволили определить значения содержания кварца в исходных и прокалённых пробах, необходимые для корректного определения содержания парамагнитных центров непосредственно в решетке кварца (табл. 3).

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Для выделения максимальных концентраций парамагнитных центров в кварце использовались различные комбинации отжига и рентгеновского облучения образцов. На рис. 4 представлены обзорные спектры ЭПР образцов после их кислотной обработки и отжига в течение 1 ч при 1020 °С. В спектре ЭПР обр. БТ-8/2 зарегистрирована интенсивная линия аксиального типа с $g_{\parallel} = 2,050, 2,037$ и $g_{\perp} = 2,009$, относящаяся к А-, А'- и В-центрам в структуре каолинита. Эти центры формируются

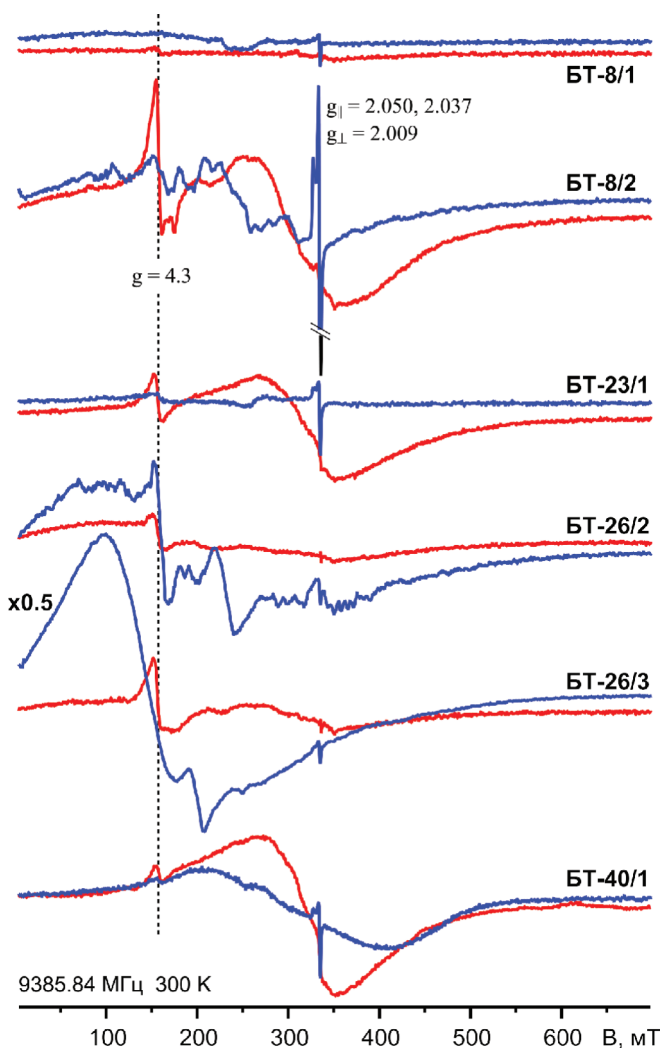


Рис. 4. Спектры ЭПР исходных (синяя линия) и прогретых в течение 1 ч при 1020 °С (красная линия) проб, мощность излучения сверхвысокой частоты (СВЧ) — 7 мВт

под действием природной радиации и представляют собой О - и О₂ -центры в структурных позициях кристаллической решетки каолинита [5]. В спектрах ЭПР образцов кварцита и гранита узкая линия $g = 2,0$ в основном сформирована радиационными пероксидным радикалом О₂ и E'-центрами в кварце [8]. Сложный набор линий шириной 5—20 мТ в диапазоне магнитных полей 50—300 мТ обусловлен изолированными ионами Fe³⁺ в решетке каолинита, полевых шпатов и слюд [6, 10]. Широкие полосы (150—200 мТ), особенно интенсивные в обр. БТ-26/3 и БТ-40, представляют собой сигналы магнитного резонанса от оксидов железа. После высокотемпературного отжига в спектрах всех образцов линии радиационных центров исчезают, сложные спектры Fe³⁺ вырождаются в линию с $g = 4,3$, типичную для данных ионов в координации с сильным ромбическим искажением и широкую полосу в области $g = 2$, относящуюся к кластерам ионов железа. Эти изменения спектров Fe³⁺ отражают распад каолинита, дегидратацию слюд и агрегацию железа в оксидные фазы.

Парамагнитные центры в кристаллической решётке кварца. В условиях регистрации спектров ЭПР при комнатной температуре в режимах низкой мощности СВЧ излучения или высокой мощности с детектированием в противофазе ВЧ модуляции в составе линий радиационных центров ($g = 2,0$) выделяется характерный сигнал E'-центров в кварце (рис. 5, а). Большое семейство дефектов этого типа описывается как неспаренный электрон, захваченный на sp³-орбиталь кремния в тетраэдре с вакансией кислорода [8]. Вакансии кислорода в решетке кварца возникают под действием радиации, а их количество пропорционально накопленной дозе облучения. Для перевода диамагнитных вакансий кислорода в парамагнитное состояние, т. е. E'-центры, используется кратковременная термоактивация (300 °С, 10 мин.). При этом первоначальная концентрация E'-центров сильно возрастает, что и наблюдается в изучаемой серии (рис. 5, а). Измеренные значения g-факторов спектра ЭПР в термоактивированном кварце ($g_z = 2,00174, g_y = 2,0006, g_x = 2,0003$) соответствуют E₁' значениям разновидности данных центров. Определение концентрации E₁'-центров выполнено при сравнении интенсивностей линий в спектрах ЭПР образца и отраслевого кварцевого эталона ВИМС СЕ-4 (2,2 · 10¹⁶ спин/г). После пересчёта на содержание в образцах кварца (табл. 3) получены концентрации E₁'-центров в минерале, представленные в табл. 4. Концентрация E'-центров, следовательно, и доза радиации, накопленная зёрнами кварца, в кварцитах на порядок ниже, чем в жильных гранитах, содержащих минералы-концентраторы радиоактивных элементов (циркон, монацит и ксенотим).

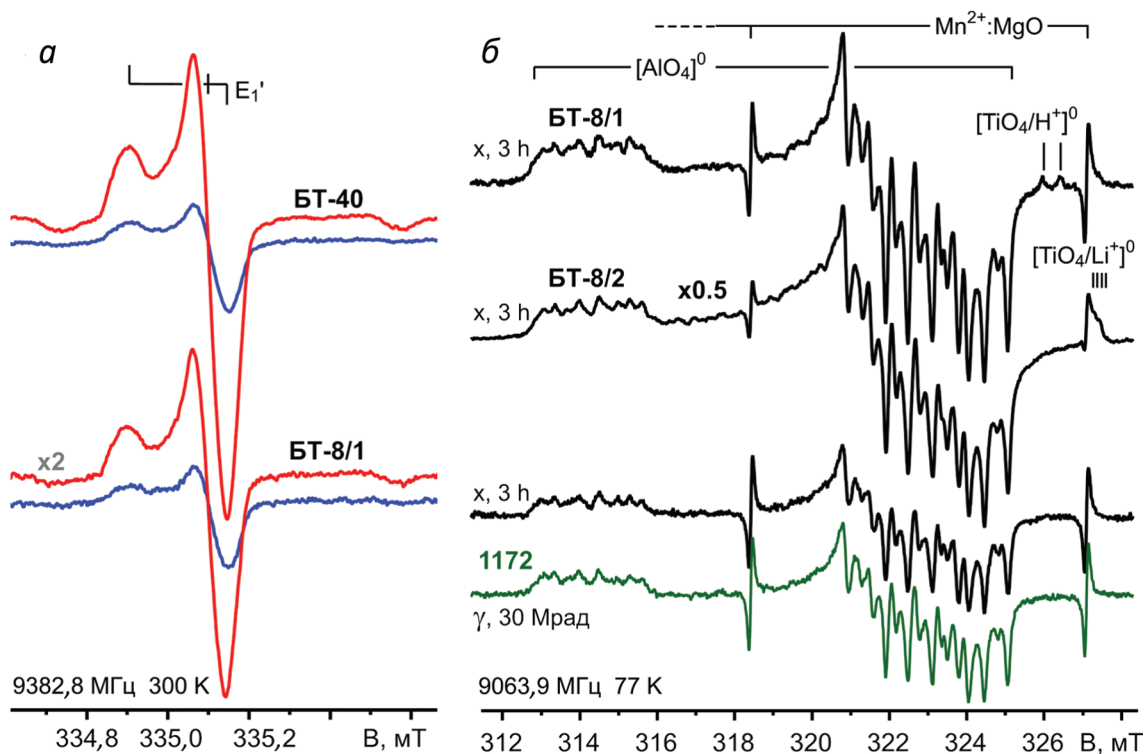


Рис. 5. Спектры ЭПР: *а* — E_1' -центров в исходных (синяя линия) и прогретых в течение 10 мин. при 300 °С (красная линия) проб кварцита и гранита; *б* — $[AlO_4]^0$ -центров после гамма и рентгеновского облучения предварительно отожжённых при 1020 °С образцов кварцита и метасоматита, а также референтного образца кварца 1172 (зеленая линия). В качестве стандарта интенсивности спектров использованы эталонные линии $Mn^{2+}:MgO$. Мощность СВЧ для E_1' -центров — 0,2; для Al-центров — 7 мВт

Таблица 4

Концентрации собственного (E_1') и примесного ($[AlO_4]^0$) центров в кварце

Образец	Тип породы	E_1' , 1016 сп/г	$[AlO_4]^0$, ppm
BT-8/1	Кварцит	0,6	9
BT-26/2	—«—	0,3	18
BT-26/3	—«—	0,3	19
BT-8/2	Метасоматит	1,9	36
BT-23/1	Гранит-1	4,4	35
BT-40	Гранит-2	4,2	29
1172	Жильный кварц	Не опр.	5,3 (5,0)
1175	—«—	Не опр.	5,5 (6,4)

Примечание. Концентрация E_1' -центров измерена в образцах, прогретых 10 мин. при 300 °С. Концентрация $[AlO_4]^0$ центров измерена после отжига образцов в течение 1 ч при 1020 °С и трехчасового рентгеновского экспонирования. Для образцов 1172 и 1175 в скобках приведена концентрация $[AlO_4]^0$ центров после гамма облучения дозой 30 Мрад.

Al-центры — главные примесные дефекты в кварце, они формируются в ростовых и диффузионных процессах при замещении алюминием ионов кремния с различными вариантами компенсации недостающего положительного заряда. Парамагнитной формой данных дефектов являются $[AlO_4]^0$ -центры, в которых зарядовая нейтральность достигается при потере ионом кислорода одного из внешних электронов (захват дырки) [8]. Их

формирование происходит в радиационных полях и сильно зависит от исходного строения Al-дефекта. Наиболее полно различные типы Al-центров переходят в парамагнитную форму, если высокотемпературным отжигом (>900 °С) трансформировать их в алюминиево-щелочные комплексы $[AlO_4/M^+]^0$, а затем подвергнуть кварц -облучению дозой более 30 Мрад [4]. Такое значение эффективной дозы можно получить за счёт рентгеновского облучения. Для этого использован рентгеновский аппарат УРС-1.0 (55 кВ, 12 мА, Си-антикатод). Предшествующая проведённая нами методическая работа по измерению ЭПР содержаний Al-центров в кварце, -облученном дозой 30 Мрад и рентгеновским излучением, показала, что в конфигурации используемой аппаратуры достаточно 3—3,5-часовой рентгеновской экспозиции.

С учётом сказанного для количественного определения методом ЭПР структурной примеси алюминия в кварце изучаемого объекта образцы предварительно обжигались при 1020 °С в течение 1 ч, а затем подвергались трехчасовой рентгеновской экспозиции. Определение абсолютной концентрации сгенерированных $[AlO_4]^0$ -центров производилась по методике, изложенной в [1]. Для контроля корректности определений в выборку включены ранее изученные промышленные концентраты кварца 1172 и 1175 (жила Беркутинская гранулиро-

ванного кварца Кыштымского месторождения), в которых определён методом ISP MS содержание примеси Al оценено в 5—6 ppm [2].

Спектры ЭПР $[AlO_4]^{0-}$ -центров регистрировались при 77 К и средней величине мощности СВЧ (7 мВт). В качестве примера на рис. 5, б приведены спектры $[AlO_4]^{0-}$ -центров референтного обр. 1172 после дозы 30 Мрад -излучения и трехчасовой экспозиции рентгеновскими лучами. Видно, что интенсивности линий Al-центров почти идентичны. Результаты определений концентрации $[AlO_4]^{0-}$ -центров даны в табл. 3. В обоих референтных образцах концентрации Al-центров после гамма и рентгеновского облучения близки и соответствуют в пределах погрешности (15—20%) содержанию Al в концентратах по данным ISP MS. Следует заметить, что приведенные в табл. 4 значения концентрации структурной примеси Al — это нижний предел содержания элемента в минерале. Наиболее чистым оказался кварц из кварцита БТ-8/1, но и в нём содержание примеси Al в два раза выше, чем в промышленном концентрате гранулированного кварца. В кварце из кварцитов БТ-26 содержание примесного Al еще вдвое выше. Очень большие концентрации примесного алюминия установлены для кварца из железоглиноземистого метасоматита и жил гранита.

Ge- и Ti-центры относятся к другому типу изоморфных примесных центров, широко распространённых в кварце различного происхождения. Данные примесные ионы изовалентно замещают кремний. В метастабильную парамагнитную форму

в виде d^1 ионов Ge^{3+} , Ti^{3+} они переходят под воздействием ионизирующего излучения. Компенсация избыточного отрицательного заряда осуществляется щелочным ионом или протоном, располагающимся в ближайших позициях *c*-каналов решетки кварца [8]. Обычно максимальные концентрации парамагнитных форм Ge- и Ti-центров возникает после гамма-облучения дозой 0,5—1,0 Мрад, а при больших дозах они распадаются. В данной конфигурации рентгеновского облучения этой дозе соответствует 1 ч экспозиции. Для того, чтобы устранить влияние природного облучения на содержание центров, образцы были отожжены при 520 °С в течение 1 ч. Линии Ge-центров регистрировались методом ЭПР при комнатной температуре и высокой мощности СВЧ (35 мВт). Компенсация недостающего положительного заряда парамагнитного иона Ge^{3+} в позиции Si^{4+} возможна щелочным ионом (Li^+ , Na^+), вакансией кислорода в ассоциации с протоном в ближайшем окружении и без него.

Типичные спектры ЭПР Ge-центров приведены на рис. 6, а, они являются суперпозицией сигналов двух Li- и одной Na- разновидностей центров. Для определения концентраций этих разновидностей Ge-центров использован метод, изложенный в [7]. Результаты измерений представлены в табл. 5. В образцах, прогретых при 520 °С и подвергнутых одночасовой рентгеновской экспозиции, фиксируется незначительное, по сравнению с референтными образцами, содержание германия и только в форме $[GeO_4/Li^+]^0$ -центров. Интересно, что трехчасовая

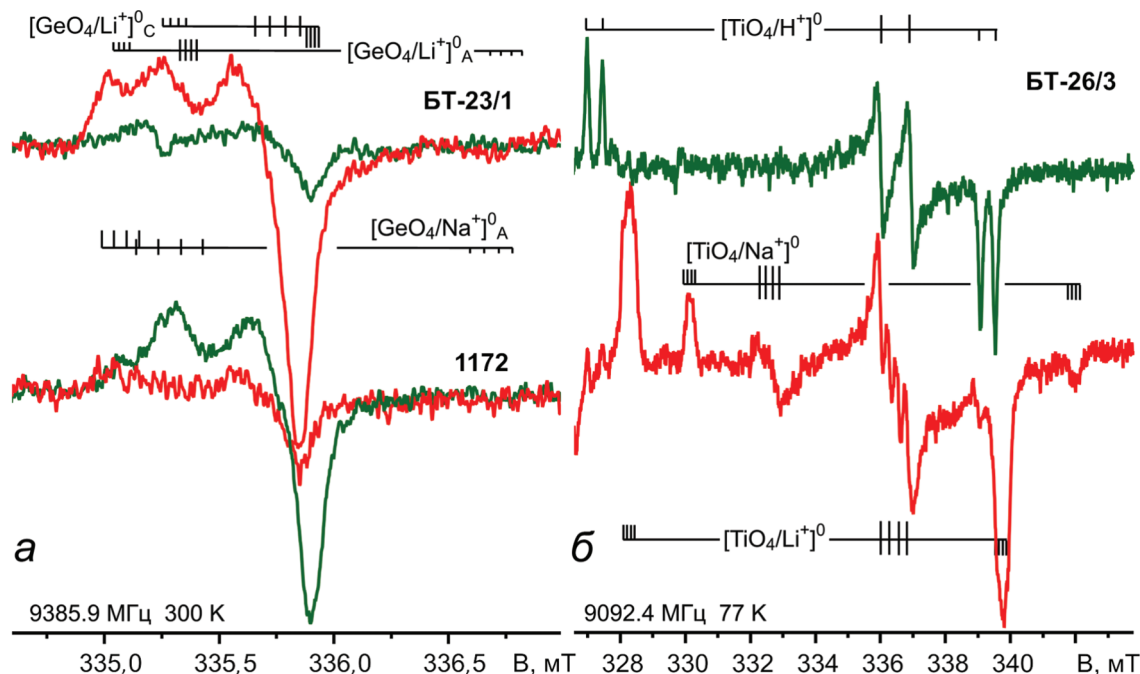


Рис. 6. Спектры ЭПР: а — Ge-центров в кварце образцов кварцита (БТ-23/1) и гранулированного кварца (1172); б — Ti-центров в кварце из кварцита (БТ-26/3). Зелёные линии — спектры после отжига 520 °С и одночасового рентгеновского облучения; красные линии — спектры после отжига 1020 °С и трехчасового рентгеновского облучения. Мощность СВЧ для Ge-центров — 35 и для Ti-центров — 7 мВт

Концентрации (ppm) Ge- и Ti-парамагнитных центров в кварце

Проба	[GeO ₄ /M ⁺] ⁰				[TiO ₄ /R ⁺] ⁰			
	520 °С, РЭ 1 ч		1020 °С, РЭ 3 ч		520 °С, РЭ 1 ч		1020 °С, РЭ 3 ч	
	ppm	Li:Na	ppm	Li:Na	ppm	H:Li:Na	ppm	H:Li:Na
БТ-8/1	0,03	1:0	0,16	0,7:0,3	2,1	1:0:0	2	0,6:0,3:0,1
БТ-26/2	0,05	1:0	0,37	0,8:0,2	н.о.	—	6	0,1:0,8:0,1
БТ-26/3	0,02	1:0	0,34	0,8:0,2	1,7	1:0:0	5	0,1:0,8:0,1
БТ-8/2	н.о.	—	н.о.	—	2,0	1:0:0	18	0:1:0
БТ-23/1	0,06	1:0	0,70	0,4:0,6	2,0	1:0:0	9	0:0,7:0,3
БТ-40	0,09	1:0	0,90	0,3:0,7	2,2	1:0:0	8	0:0,6:0,4
1172	0,21	0,95:0,05	0,08	0,3:0,7	0,3	0:1:0	н.о.	—
1175	0,19	0,95:0,05	0,09	0,8:0,2	0,4	0,3:0,7:0	н.о.	—

Примечание. РЭ — рентгеновская экспозиция, H:Li:Ti — пропорция концентраций соответствующих разновидностей центров, H — протон, н.о. — не обнаружено.

рентгеновская экспозиция и прокаливание образцов при 1020 °С, применяемые для выявления максимальных количеств алюминиевых центров в парамагнитной форме, приводят к двукратному уменьшению концентрации Ge-центров в гранулированном жильном кварце, но при этом данный показатель в кварце изучаемых образцов возрастает на порядок и появляется значительное количество [GeO₄/Na⁺]⁰-центров (рис. 6, а, табл. 5).

Аналогичный результат получен для системы Ti-центров, которые в природном кварце в основном представлены тремя разновидностями с H⁺-, Li⁺-, Na⁺-компенсаторами: [TiO₄/H⁺]⁰, [TiO₄/Li⁺]⁰, [TiO₄/Na⁺]⁰. В спектрах ЭПР такие центры регистрируются при температуре жидкого азота. В отличие от кварца гранулированных жил, после низкотемпературного обжига и низкодозного облучения в изучаемых образцах Ti-центры представлены только протонной разновидностью (рис. 6, б, табл. 5) (их концентрация около 2 ppm), что указывает на возможную низкотемпературную кристаллизацию кварца или посткристаллизационный захват этой примеси. После высокотемпературного отжига и трехчасовой рентгеновской экспозиции в референтных образцах концентрации Ti-центров, как это обычно бывает [4], резко уменьшается (и может быть ниже предела обнаружения), а в исследуемых образцах, наоборот, сильно повышаются. При этом протонный компенсатор замещается на Li⁺ и Na⁺. Исключение составляет кварцит БТ-8/1, в кварце которого общее содержание Ti-центров не повышается, а после высокотемпературного отжига и облучения остается значительное количество их протонной разновидности. Такое поведение системы Ti-центров в исследуемых образцах можно объяснить присутствием в пробах щелочных минералов (например, слюд мусковита и парагонита в метасоматите и мусковита и аннита-биотита в граните, диагностированных микросондом), и термически активированным проникновением щелочных элементов в решетку кварца. Большой ре-

зервуар в решетке кварца щелочных ионов стабилизирует большее количество Ti-центров и делает их устойчивыми к высоким дозам облучения.

Концентрации Al-, Ge- и Ti-центров в кварце изученных образцов, измеренные после высокотемпературного отжига, связаны значительной положительной корреляцией с коэффициентами: 0,90 (Al-Ge), 0,83 (Al-Ti), 0,87 (Ge-Ti).

Основные результаты

Главным результатом проведенных спектроскопических исследований кварца является установление пределов естественной обогатимости кварцитов о. Большой Тютерс с целью использования этого вида сырья в стекольной промышленности и для получения изделий особой чистоты. Судя по минеральному составу кварцитов, они могут быть легко обогащены до нужной кондиции (в соответствии с требованиями современной промышленности) простыми физическими методами — с помощью магнитной сепарации от титаномагнетита и гематита, и с помощью флотации — от мусковита. Кварциты, исходя из низкой концентрации радиационных E₁⁻-центров в кварце, в отличие от гранита и метасоматита, не содержат значительных количеств минералов, концентрирующих радиоактивные элементы. По содержанию примесных центров в кварце — [AlO₄]⁰ (9—18), [GeO₄/M⁺]⁰ (0,16—0,37), [TiO₄/R⁺]⁰ (2—6 ppm) — они не сильно отличаются от референтных образцов кыштымского жильного кварца и поэтому могут иметь промышленный интерес. Огромные ресурсы данных кварцитов (P₂ > 370 млн. т) выводят это проявление в разряд весьма перспективных на высокочистое кварцевое сырье в Северо-Западном промышленном районе. РТ условия гомогенизации газовой-жидких включений (330—370 °С, 152—210 МПа) указывают на высокотемпературную фацию образования вторичных кварцитов, которые сформировались на значительной глубине. В отличие от

окварцованных пород амфиболитовой и гранулитовой фаций, развитых на территории Балтийского щита, изученные вторичные кварциты являются низкотемпературными образованиями (кристаллизовавшимися в условиях зеленосланцевой фации). Благодаря этому алюминий из породообразующих минералов сланцев — пород протолитов (слюды и полевого шпата) — не вошел в кристаллическую решетку кварца, а полностью перешёл во вторичные минералы (слюды, каолинит, гематит).

Авторы глубоко признательны д.г.-м.н. В.Ю. Прокофьеву и Е.В. Ковальчук (ИГЕМ РАН); Русскому географическому обществу за организацию комплексной экспедиции на остров Б. Тютерс и генеральному спонсору публичному акционерному обществу «Федеральная сетевая компания Единой энергетической системы» за помощь в проведении экспедиционного сезона РГО 2015 г. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 14-05-00149 и проекта УрО РАН № 15-18-5-46.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лютоев В.П. Диагностика кварцевого сырья на основе ЭПР спектроскопии структурных примесей // Мат. Всероссийского совещания «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья — 2011». Миасс—Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 110–119.
2. Лютоев В.П., Макеев А.Б. Структурные элементы-примеси в кварце песчаников Пижемской депрессии на Среднем Тимане // Литосфера, 2013. № 4. С. 110–120.
3. Морозов В.В., Васильев С.В., Морозов А.В. Влияние размеров частиц гётита на его мёссбауэровские и магнитные параметры // Записки РМО. 2010. №2. С. 123–131.
4. Раков Л.Т. Механизмы изоморфизма в кварце // Геохимия. 2006. № 10. С. 1085–1096.
5. Clozel B., Allard T., Muller J.-P. Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: New results and reappraisal of published works // Clays Clay Miner. 1994. V. 42 P. 657–666.
6. Gaité J.-M., Ermakoff P., Muller J.-P. Characterization and origin of two Fe³⁺ EPR spectra in kaolinite // Phys. Chem. Minerals. 1993. V. 20. P. 242–247.
7. Лютоев В.П. Deconvolution of Powder ESR Spectra: Ge Centers in Natural Quartz // Appl. Magn. Reson. 2008. V. 33 P. 19–35.
8. Mashkovtsev R.I., Pan Yu. Nature of paramagnetic defects in -quartz: progresses in the first decade of the 21st century / New Developments in Quartz Research: Varieties, Crystal Chemistry and Uses in Technology. New York: Nova Publishers, 2013. P. 66–104.
9. Mossbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials / Dyar M.D., Agresti D., Schaefer M.W., Grant C.A., Sklute E.C. // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2006. V. 34. P. 83–125.
10. Петров И., Хафнер С.С. Location of trace Fe³⁺ ions in sanidine, KAlSi₃O₈ // American Mineralogist. 1988. V. 73. P. 97–104.

УДК 552.241.8+551.7

СХЕМА СТАНДАРТНЫХ ФАЦИАЛЬНЫХ ПОЯСОВ И МИКРОФАЦИЙ ДЖ. УИЛСОНА И ЕЕ ВОСПРИЯТИЕ В СССР И РОССИИ

В.Г. КУЗНЕЦОВ

*РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 65; e-mail: vgkuz@yandex.ru*

Проанализирована содержательная, интересная и полезная книга Дж. Уилсона, в частности, принципиальная схема стандартных фациальных поясов. Показано, что она отражает лишь одну и не самую важную обстановку карбонатонакопления. Именно её без критического анализа часто используют как абсолютный эталон, привязка к которому не требует каких-либо дополнительных доказательств.

Ключевые слова: схема стандартных поясов; фации; карбонатонакопление.

WILSON'S SCHEME OF THE STANDARD FACIAL ZONES AND MICROFACIES AND ITS PERCEPTION IN USSR AND RUSSIA

V.G. KUZNETSOV

*Gubkin Russian State University of Oil and Gas
119991, Russian Federation, Moscow, Leninsky prospekt, 65; e-mail: vgkuz@yandex.ru*

The informative and in the whole interesting and useful book of James Wilson and, in particular, a principal scheme of the standard facial zones are analyzed. The book is shown to reflect only one and not most important carbonate sedimentation environments. The very environment is commonly used as an absolute etalon, reference to which does not demand any additional proves.

Key words: scheme of standard zones; facies; carbonate sedimentation.