

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Кафедра региональной геологии и полезных ископаемых

Л.Х. ГАЛИАХМЕТОВА, Л.М. СИТДИКОВА, Е.Ю. СИДОРОВА

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ И ЖИЛЬНОГО
КВАРЦА**

Учебно-методическое пособие

Казань, 2025

УДК 553.3/.4:553.6
ББК 26.34

Рекомендовано к изданию
учебно-методической комиссией ИГиНГТ
Протокол №_1_ от 07 ноября 2025 года

Рецензент:

доктор геолого-минералогических наук **О.Н. Лопатин**
кандидат геолого-минералогических наук **И.П. Егорова**

Методы исследования кварцевого сырья и жильного кварца: учебно-методическое пособие / Сост. Л.Х. Галияхметова, Л.М. Ситдикова, Е.Ю. Сидорова // Казань: Казанский федеральный университет, 2025. – 41 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для магистрантов, обучающихся по дисциплине «Метаморфизм, метасоматизм и рудообразование» программы «Геология месторождений полезных ископаемых» направления 05.04.01 «Геология». Учебно-методическое пособие можно использовать при выполнении магистерских диссертаций по комплексному изучению кварцевого сырья и жильного кварца, курсовых и выпускных квалификационных работ по направлению бакалавриата 05.03.01 «Геология» (профиль «Геология»).

В учебно-методическом пособии приводится геолого-промышленная классификация кварцевого сырья и продукции на его основе, а также описание лабораторных методов исследования и возможности их применения для характеристики особенностей образования, оценки качества кварцевого сырья и жильного кварца.

УДК 553.3/.4:553.6
ББК 26.34

© Галияхметова Л.Х., Ситдикова Л.М., Сидорова Е.Ю., 2025
© Казанский университет, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ГЕОЛОГО-ПРОМЫШЛЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ.....	5
1.1. Геолого-промышленная классификация.....	5
1.2. Кварцевые продукты.....	8
2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ И ЖИЛЬНОГО КВАРЦА....	10
2.1. Методы, используемые для оценки минеральных примесей.....	10
2.2. Методы, используемые для оценки элементов-примесей	17
2.3. Методы, используемые для оценки структурных примесей	21
2.4. Методы, используемые для оценки газово-жидких включений.....	29
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	37
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	38

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов-магистров, обучающихся по направлению 05.04.01 «Геология», профиль «Геология месторождений полезных ископаемых» по дисциплине «Метаморфизм, метасоматизм и рудообразование». Пособие также предназначено для оказания методической помощи студентам, выполняющим курсовые работы, магистерские диссертации, выпускные квалификационные работы бакалавров, обучающихся по направлению 05.03.01 «Геология», профиль «Геология», посвященные комплексному изучению кварцевого сырья и жильного кварца. Более подробно рассмотрены вопросы, связанные с кварцевым сырьем, а методы и подходы исследования кварца также подходят и для жильного типа кварца – объекта перспективного на рудоносность.

Актуальность пособия обусловлена многообразием свойств кварца, связанных со структурными особенностями, отражающими условия его кристаллизации, и являющихся важными типоморфными признаками, что определяет широкий круг методов его изучения. Дается краткое описание лабораторных методов исследования, проанализированы возможности их применения, приведены некоторые результаты исследований студентов кварцевого сырья и жильного кварца ряда золоторудных месторождений: Мало-Чипикетской площади Бодайбинского рудного поля, Атлянского полигона, центрального участка Татищевской площади Челябинской области, ряда участков Чай-Юрьинской площади Магаданской области и др.

Цель пособия – оказать методическую поддержку студентам в организации и проведении самостоятельного научного исследования, направленного на изучение геолого-генетических особенностей месторождений кварцевого сырья, оценку его качества и технологических свойств.

Структурные особенности природного кварца являются типоморфными признаками, тесно связаны с его генезисом и результаты исследований могут использоваться для определения условий образования кварца как объекта кварцевого сырья, также и жильного типа кварца, характеризующегося высокой степенью дефектности структуры.

1. ГЕОЛОГО-ПРОМЫШЛЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

1.1. Геолого-промышленная классификация

Минерально-сырьевая база кварцевого сырья России весьма разнообразна по геолого-промышленным (генетическим) особенностям. Промышленные месторождения кварца, используемые для получения кварцевых продуктов различного назначения, сосредоточены в следующих генетических классах: пегматитовом, метаморфогенно-гидротермальном и гидротермальном, и включают месторождения пьезооптического кварца, горного хрусталя, гранулированного, прозрачного и не прозрачного (молочно-белого) кварца и кварциты (табл. 1, рис. 1, 2).

Таблица 1

Геолого-промышленная классификация кварцевого сырья [1]

Генетический класс				
Пегматитовый	Гидротермальный	Метаморфогенно-гидротермальный		
Виды кварцевого сырья				
Молочно-белый жильный кварц	Горный хрусталь, молочно-белый и прозрачный жильный кварц	Прозрачный жильный кварц	Гранулированный кварц	
Рудные формации				
Силекситы	Хрусталеносные кварцевые жилы с крупными запасами особо чистого (от слабо - до прозрачного) жильного кварца	Эклогит-глаукофан-сланцевая	Кварцито-сланцевая гетерогенного прозрачного гранулированного кварца	Гнейсо-амфиболитовая гомогенного высоко прозрачного гранулированного кварца

К *пегматитовому классу* относятся месторождения, в которых кварц сосредоточен в кварцевых ядрах пегматитовых тел. Месторождения данного класса широко распространены на Балтийском щите и, в частности, в Карелии и на Кольском полуострове. Запасы кварца в них небольшие и качество кварца невысокое.

Обширная группа месторождений комплексного кварцевого сырья (горный хрусталь, молочно-белый и особо чистый различной степени прозрачности жильный кварц), образовавшаяся в результате кристаллизации из высокотемпературных водных растворов (гидротерм), циркулирующих по тектоническим трещинам и разломам в земной коре, с формированием кварцевых жил, генетически относится к *гидротермальному классу*.

Особую группу составляют месторождения *метаморфогенно-гидротермального класса*, сформированные по исходному кварцу жильных тел под воздействием различных метаморфических процессов. В зависимости от Р-Т-условий наложенных процессов преобразование исходного кварца в новообразованный зернистый агрегат может проявиться в полном объеме с образованием однородной структуры рекристаллизации, а при незавершенности процесса структурообразования жилы содержат участки реликтового фрагментарно-стекловидного и молочно-белого кварца.



а)



б)



в)



г)

Рис. 1. Типы кварца: а) гранулированный кварц; б) фрагментарно-стекловидный кварц; в) зона контакта кварцевой жилы и диоритовой дайки; г) молочно-белый кварц



а)



б)



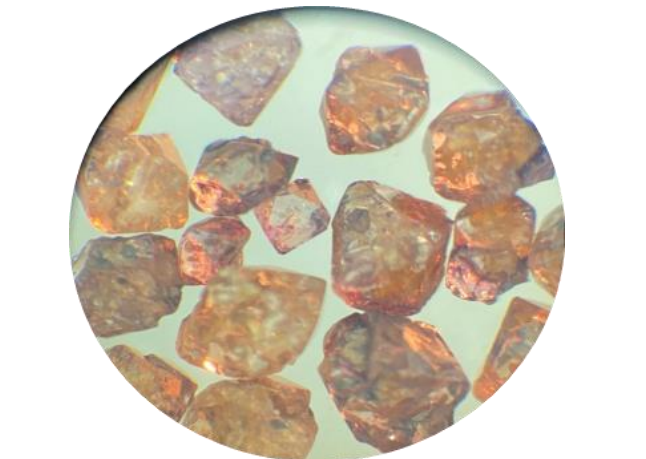
в)



г)



д)



е)

Рис. 2. Типы кварца: а) бесцветные, прозрачные кристаллы кварца; б) друзовидный кварц, жеода и вмещающая порода; в) коренной выход молочно-белого жильного кварца (Прибайкальская провинция); г) прозрачный жильный кварц (Прибайкальская провинция): образец и место отбора; д-е) прозрачная разномзернистая кварцевая крупка из хрусталеносных жил гидротермального генезиса, ув.12х и 24х соответственно.

1.2. Кварцевые продукты

Благодаря своим физико-химическим свойствам кварц широко используется в современных отраслях промышленности. Главные потребители – стекольная, металлургическая промышленность (кварцевые пески); изготовление многокомпонентных оптических стекол, хрустальной посуды, тонкой керамики, специальных фильтров, плавки прозрачного и непрозрачного кварцевых стекол. Области применения и масштабы потребления кварцевых продуктов имеют тенденцию к постоянному расширению и увеличению.

Основными продуктами, получаемыми из кварца (рис. 3), являются:

1) *глубоко обогащенные кварцевые концентраты* - продукт измельчения природного кварца, очищенный от минералогических и химических примесей, с размером частиц 100-300 (100-400) микрон. Среди свойств кварцевого концентрата выделяют его однородность, пористость и сорбционную способность. Кроме того, отдельно в составе высокочистых кварцевых концентратов регулируется содержание ключевых примесей — бора, фосфора, щелочных металлов и т.д. Такой вид кварцевой продукции является базовым элементом наиболее высокотехнологичных производственных процессов, прежде всего в полупроводниковой и светотехнической промышленности (рис. 3а);

2) *микropорошки* (размер гранул менее 100 микрон) и *нанопорошки* (размер гранул менее 100 нанометров) различной степени химической чистоты являются в настоящее время важнейшими компонентами при производстве широкой гаммы промышленных материалов. Особенную ценность представляют собой микropорошки с низким содержанием урана и тория (менее 0,5 ppb) как основной формовочный материал в электронике при производстве интегральных схем (рис. 3б, в);

3) *поликристаллический кремний* – высокочистый продукт сложных химических процессов, являющийся сырьем для производства монокристаллического кремния – основного полупроводникового материала, применяемого в солнечной энергетике и микроэлектронике;

4) *фракционированный кварц* – кварцевый продукт (шихта), прошедший механическое измельчение и имеющий четко определенный размер отдельных его составляющих частиц (кусочков). Выделяют:

- *шихта для выращивания искусственных кристаллов кварца*. Главными потребителями пьезооптического кварца являются радиотехническая и оптико-механическая отрасли промышленности;

- шихта для получения чистого металлургического кремния (MG) или технического кремния (в зарубежной литературе принят термин металлургический или MG- кремний (silicon of metallurgical gradation of quality)) с содержанием SiO_2 не ниже 98-99 %. Этот материал является основой для активно развивающейся солнечной энергетики.

Технологические свойства исходного кварцевого сырья должны быть изучены в объеме, достаточном для установления его пригодности для получения концентратов особо чистого кварца и изделий из него. Область применения ВЧК — наплав кварцевого стекла высокой чистоты, которое используется для производства тиглей, в которых выращивают кристаллы монокристаллического кремния методом Чохральского, кварцевой оснастки, используемой в технологии получения материалов для микроэлектронной промышленности, заготовок, трубок очень широкого спектра применения для различных индустрий, а также для использования в качестве сырья для получения кварцевой керамики.

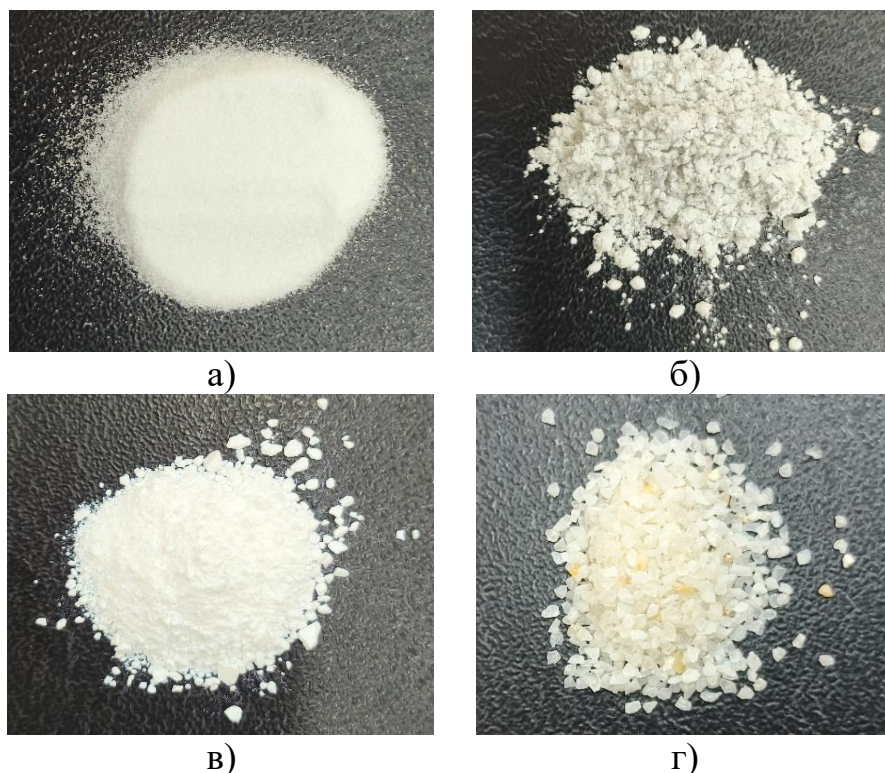


Рис 3. Различные типы кварцевых продуктов: а) кварцевый концентрат с размером частиц 100-300 микрон; б) микропорошок с размером гранул менее 100 микрон; в) нанопорошок с размером гранул менее 100 нанометров; г) отходы производства (более 0,5-1,0 мм)

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ И ЖИЛЬНОГО КВАРЦА

Несмотря на широкую распространенность и простой химический состав кварца (SiO_2) промышленное значение как источник сырья, из которого различными методами химического и физического обогащения возможно получение кварцевых концентратов, удовлетворяющих требованиям промышленности, имеют далеко не все объекты жильного кварца. Качество кварцевого сырья, используемого для наплава стекла, синтеза монокристаллов, получения концентратов, регламентируется различными техническими условиями. К основным показателям качества сырья относятся содержание элементов-примесей, светопропускание, содержание минеральных и газожидких включений.

2.1. Методы, используемые для оценки минеральных примесей

Качественный состав и количество минеральных примесей, размер, форма, характер их вхождения в кварц или кварцевый агрегат являются важными характеристиками кварцевого сырья и во многом определяют выбор технологической схемы его обогащения.

Минералогический анализ. Полуколичественный минералогический анализ кварцевого сырья и жильного кварца предназначен для определения содержания минеральных примесей в кварцевой крупке и включает в себя следующие стадии: дробление, сокращение, разделение минералов по магнитным и электромагнитным свойствам на электромагнитном сепараторе, разделение немагнитной фракции в тяжёлых жидкостях с различной плотностью на легкую и тяжелую фракции, определение качественного минерального состава фракций оптико-минералогическим методом, количественная оценка содержания минералов (рис. 4) во фракциях с использованием иммерсионных препаратов.

При оценке пригодности кварцевого сырья для получения высокочистых концентратов помимо качественных и количественных характеристик минеральных включений большую роль играют такие важные параметры, как форма вхождения минеральных примесей и характер срастания их с кварцем.

По способу вхождения минералы-примеси можно объединить в две группы: к первой группе относятся минералы, которые находятся в межзерновом пространстве кварцевых агрегатов, ко второй – минералы, которые находятся

внутри зерен кварца [2]. Наиболее распространенными примесными минералами, относящимися к первой группе, являются полевые шпаты, слюды, железистые и глинистые минералы. Как правило, данная группа минеральных включений полностью удаляется при обогащении кварцевого сырья. Вторая группа минералов-примесей считается трудноудаляемой, особенно когда имеют размеры, соизмеримые с размерами частиц кварцевой крупки, из которой выплавляется кварцевое стекло. Чаще всего это зерна циркона и рутила [2]. Форму вхождения минеральных примесей в кварцевые агрегаты можно определить с помощью оптико-микроскопических исследований.

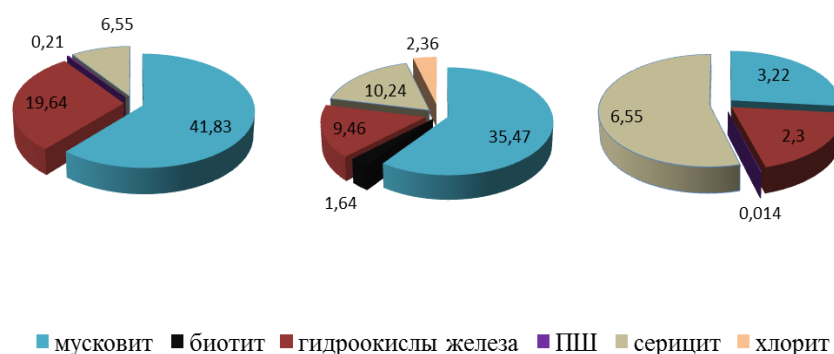
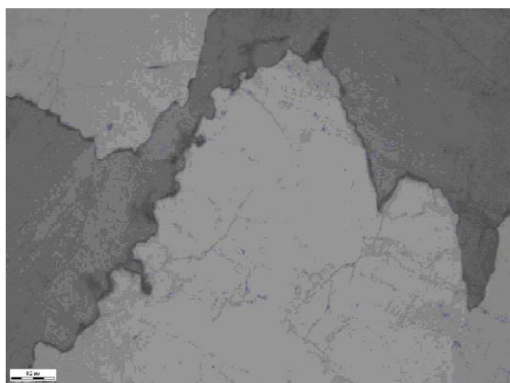


Рис. 4. Среднее содержание типичных минеральных примесей ($n \cdot 10^{-3}\%$) в пробе кварцевого агрегата: мусковит, биотит, гидроокислы железа полевые шпаты, серицит, хлорит. Пример результатов минералогического анализа для трех разных проб

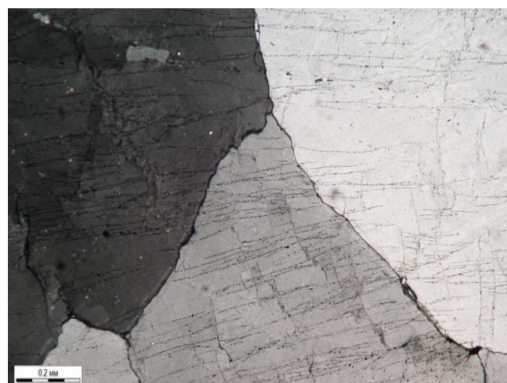
Оптико-микроскопический метод. Исследования проводятся в обычных прозрачных шлифах (рис. 5, 6а, б) толщиной 0,3 мм и в полированных образцах аншлифов (рис. 6в, г) под поляризационным микроскопом. Еще большую информацию можно получить при проведении исследований на больших по размеру шлифах площадью 15-20 см² обычно несколько повышенной толщины (около 0,1-0,2 мм). Такие шлифы изучаются под бинокулярным поляризационным микроскопом, позволяющим по сравнению с обычным микроскопом резко увеличить площадь обзора и получить дополнительную информацию.

Оптико-микроскопические методы позволяют определять следующие показатели:

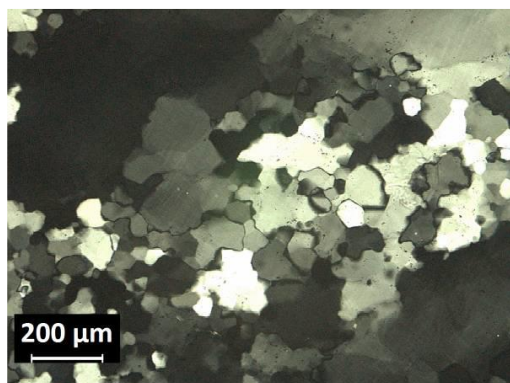
- морфологию зерен кварца, с указанием характера контуров (ровные, извилистые, зубчатые и т.д.);
- процентное соотношение различных по размерам зерен кварца в породе;
- структуру породы и взаимное расположение отдельных зерен кварца;
- наличие механических природных напряжений в зернах;



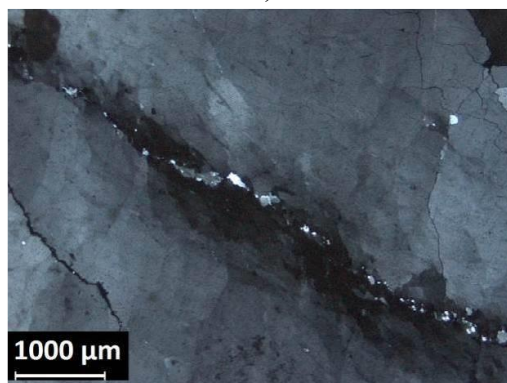
а)



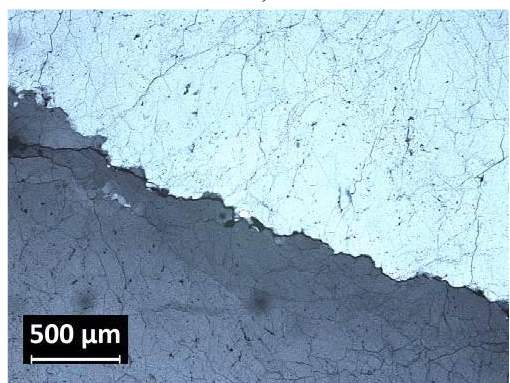
б)



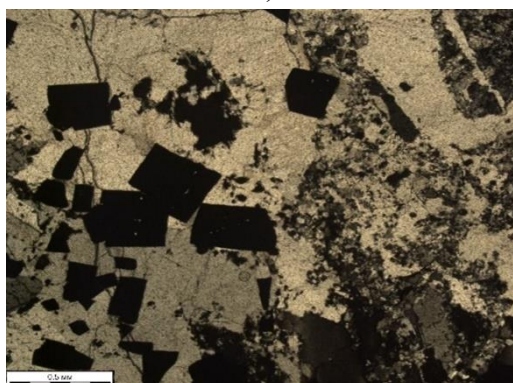
в)



г)



д)



е)

Рис. 5. Фотографии шлифов (николи +): а) гранулированный кварц с тонкими выделениями гидроокислов железа на границе гранул. Извилисто-зубчатые контуры кварцевых зерен; б) особенности локализации газовой-жидких включений (ГВЖ) в кварцевых зернах; в) микрогранобластовая структура кварца; г) микрозернистый гранулированный кварц в зоне деформации; д) неровная волнистая граница между зернами кварца; е) кварцевый прожилок с пиритом (черный)

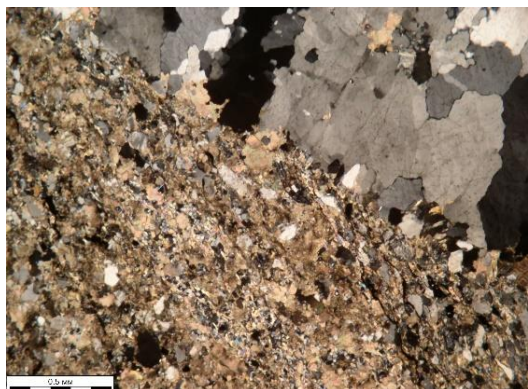
– последовательность формирования кварца (генераций, грануляция кварца и т.д.);

– включения в кварце (минеральные – с указанием минералов, газовой-жидких включений, характер их распределения, размерность и процентное

соотношение, приуроченность к кварцу определенной генерации);

- присутствие в образце вторичных минералов, определение характера погасания и других показателей как признак наложенных процессов.

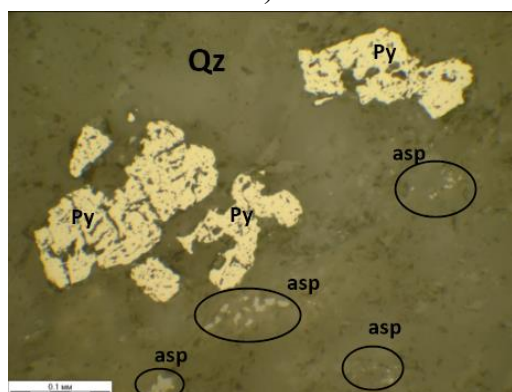
- присутствие в жильном кварце сульфидов (пирита, арсенопирита, халькопирита, галенита, золота и др.) по трещинам, они образуют прожилки, единичные вкрапления зерен или их скопления.



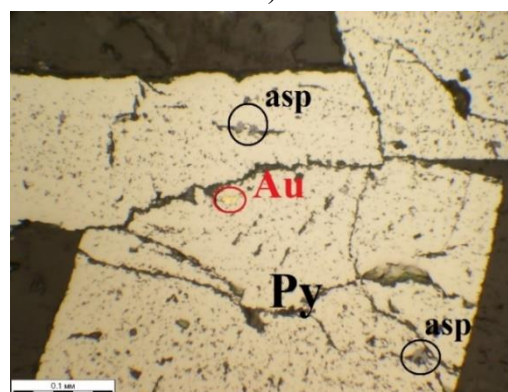
а)



б)



в)



г)

Рис. 6. а-б) фотографии шлифов (николи +): зона контакта вмещающей породы и кварцевой жилы; фотографии аншлифов: в) кварцевый прожилок с сульфидами (пирит и арсенопирит); г) золото и включения арсенопирита в пирите (слева)

Следующим более универсальным экспрессным прямым интегральным методом диагностики и количественного анализа минералов-примесей является рентгенографический фазовый анализ.

Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) – прямой и достаточно универсальный метод исследования, позволяющий определять вещественный (фазовый) состав (рис. 7) исходных горных пород и руд, продуктов синтеза, технологического передела, количественного соотношения компонентов и их структурных характеристик.

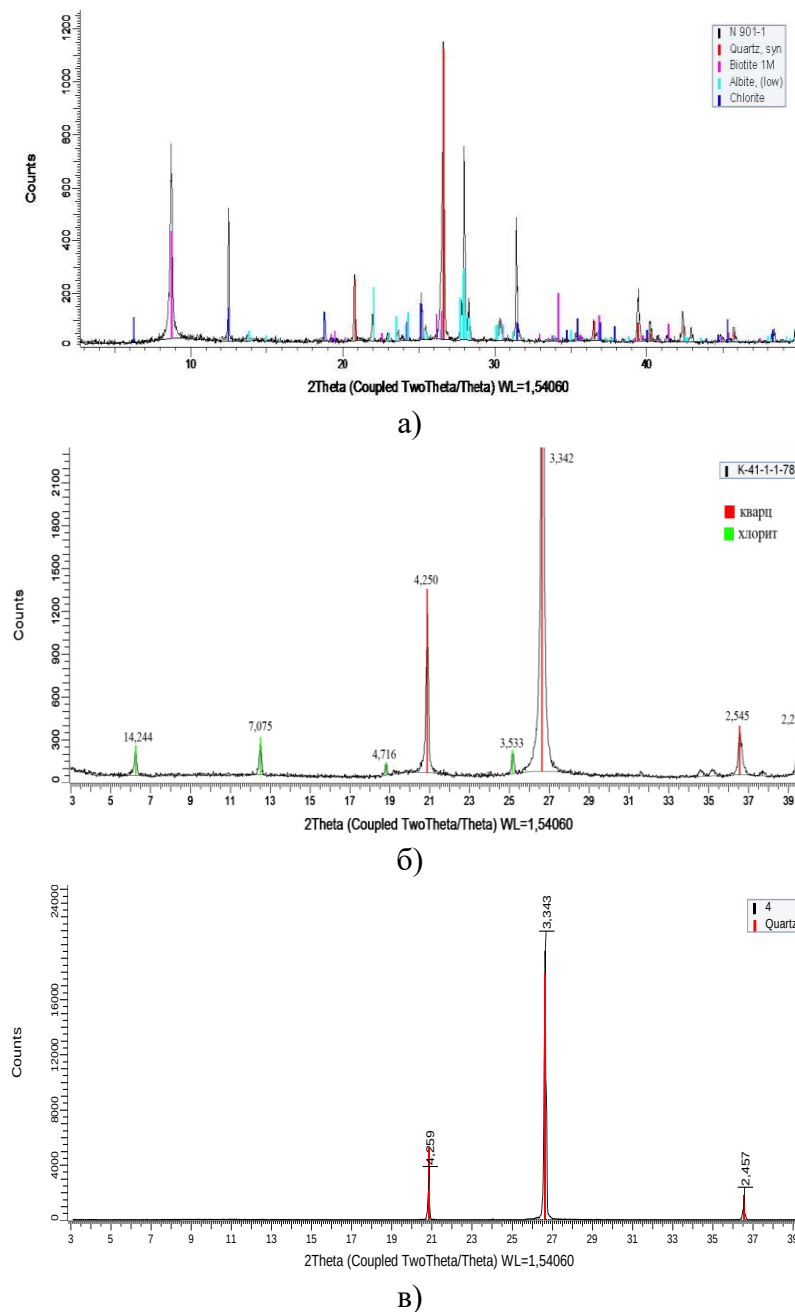


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы: а) вмещающая порода (кварц-биотитовый гнейс); б) кварц с примесью; в) чистый кварц

Идентификация кристаллических веществ с помощью рентгенофазового анализа основана на том, что индивидуальность кристаллической структуры соединения обуславливает индивидуальный вид его рентгенограммы. Под индивидуальностью подразумевается определенное число дифракционных максимумов в заданном угловом интервале и их фиксированное положение на рентгенограмме, а также определённая интенсивность этих рефлексов. Практически нет соединений, рентгенограммы которых совпадали бы полностью.

Количественный фазовый анализ основан на том, что интенсивность линий данной фазы пропорциональна объемной доле данной фазы в смеси. Анализ основан на количественном сравнении интенсивности линий разных фаз друг с другом или с интенсивностью линии эталона, снимаемого в тех же условиях.

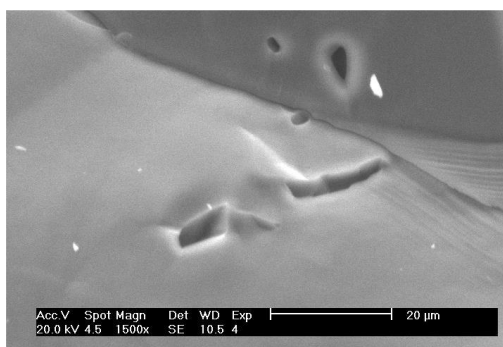
При низком или следовом содержании фазовая диагностика и количественная оценка минеральных фаз становится неразрешимой только по данным рентгенографии и требует привлечения дополнительных методов.

Электронная микроскопия. Метод основан на зондировании поверхности изучаемого образца пучком электронов и включает просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и сканирующую или растровую электронную микроскопию (СЭМ) (рис. 8). Разрешающая способность у электронных микроскопов значительно выше, чем у оптических, что позволяет получать очень большое увеличение с сохранением высокого разрешения.

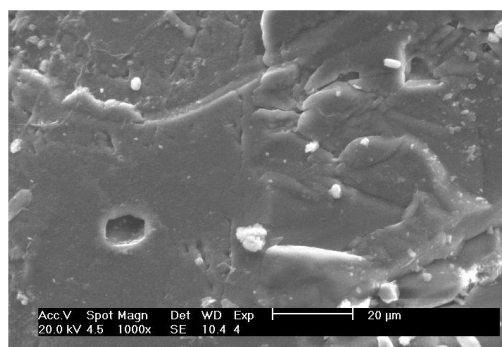
Для проведения исследований методом ПЭМ используют просвечивающие электронные микроскопы, представляющие собой высоковакуумные высоковольтные устройства, позволяющие определять размер, форму и строение вещества путем анализа углового распределения электронов, прошедших через образец. С помощью просвечивающего электронного микроскопа можно получать картины дифракции электронов – электронограммы, используемые для идентификации фаз при проведении качественного фазового анализа.

Принцип действия СЭМ основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. В результате взаимодействия электронов с образцом (веществом) генерируются различные сигналы. Сигналами для получения изображения в СЭМ служат вторичные, отраженные и поглощённые электроны.

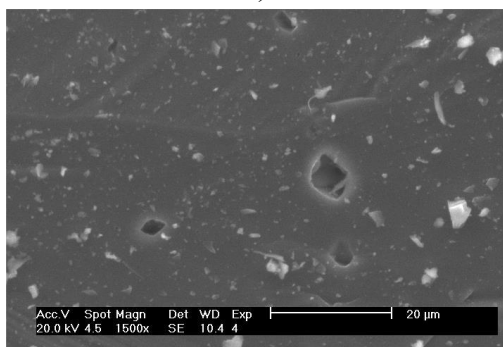
Методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии позволяют исследовать состояние поверхности проб (топография), морфологию (микргеометрия частиц, составляющих пробу), особенности минерального состава (форма и размеры элементарных кристаллов, структура, наличие включений и др.) исходных природных компонентов, а с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора (ЭДАР) проводить микрозондовый элементный анализ химических элементов – от бора до урана. Это существенно расширяет возможности традиционных методов минералогического анализа (рентгенофазовый, оптико-минералогический и др.).



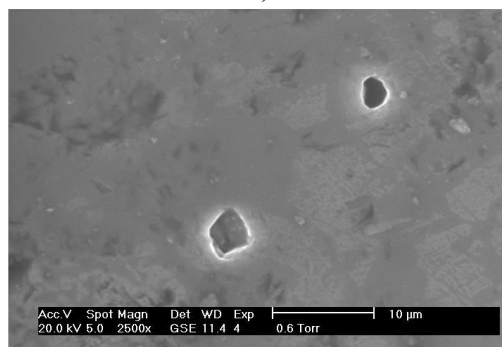
а)



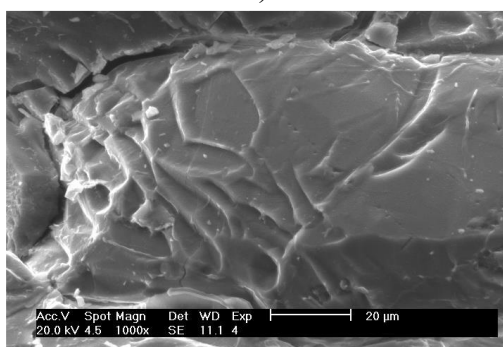
б)



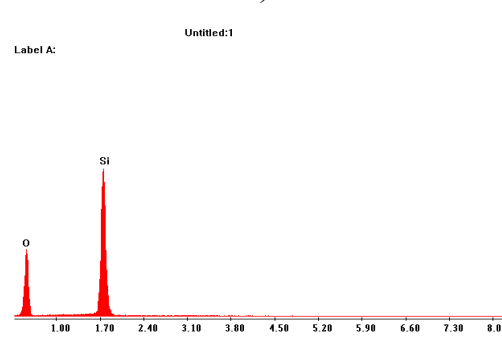
в)



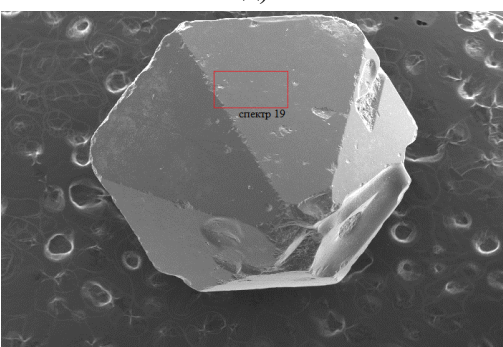
г)



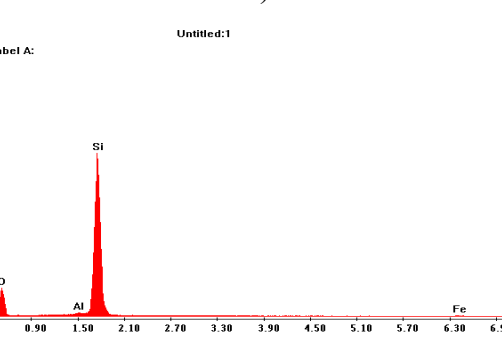
д)



е)



ж)



з)

Рис. 8. Результаты растровой электронной микроскопии образцов кварца: а) формы выделения газовой-жидких включений; б-в-г) морфология поверхности зерен кварца с различными изолированными типами газовой-жидких включений разной размерности; д-е) зерно кварца с раковистым изломом, цепочкой газовой-жидких включений и результат элементного анализа; ж-з) кварцевое зерно идиоморфной огранки из концентрата со следами газовой-жидких включений и результат элементного анализа

2.2. Методы, используемые для оценки элементов-примесей

Содержание элементов-примесей варьирует в зависимости от генезиса кварца и присутствия тех или иных минеральных включений. Элементы-примеси, входящие в состав кварца, затрудняют процесс технологической переработки минерального сырья или переходят в конечный продукт, ухудшая его качество. Наиболее точное определение содержания элементов позволяет применение методов атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой. Метод основан на измерении количества квантов света, испускаемых образцом при возбуждении на определенной длине волны в аргоновой индуктивно-связанной плазме, потока, нагретого до 8000-10000°K газа, мощность которой от генератора передается путем индукционного разогрева. Основными преимуществами метода являются количественное определение широкого круга элементов в кварцевых объектах (определяются более 60 элементов, в т.ч. РЗЭ), возможность одновременного определения большого набора элементов из одного раствора без разбавлений. Наиболее эффективен для определения макросодержани примесей.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Метод основан на измерении количества ионизированных частиц, возникающих при возбуждении в индуктивно-связанной плазме, потока нагретого до 8000-10000 °K газа, мощность которой от генератора передается путем индукционного разогрева. Наиболее эффективен для определения микросодержания примесей (табл. 2).

Определение содержания химических элементов в образцах кварца методами атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой проводится после переведения образца в раствор. Образцы кварцевых проб растворяются в смеси кислот с отгонкой кварца (SiO_2). Использование вышеупомянутых методов позволяет определять концентрации элементов на уровне сотых и тысячных ppm, что в свою очередь, соответствует предъявляемым требованиям к точности определения элементного состава в кварцевых продуктах и исходном кварцевом сырье.

Эмиссионный спектральный анализ. Эмиссионный спектральный метод определения химического состава вещества основан на получении спектра длин волн, излучаемых атомами данного вещества, при существующей зависимости между интенсивностью спектральных линий элемента от концентрации атомов этого элемента в пламени источника света (дуги).

Таблица 2

Химический состав образцов сульфидно-кварцевых прожилков, г/т.
Пример отображения результатов ICP-MS (сокращенный вариант)

Элементы	Номера образцов					
	1	2	3	4	5	6
Li	4,77	5,26	6,67	12,20	8,32	3,44
Na	2 833,51	1 036,95	935,85	1 551,38	378,84	156,82
Mg	1 352,64	254,48	844,53	2 760,57	382,97	90,67
Al	15 530,67	2 540,47	4 947,30	22 552,50	3 650,36	1 520,27
K	12 996,29	1 263,44	1 603,42	18 743,68	2 625,83	558,11
Ca	75,87	23,30	42,82	265,86	44,96	49,43
Ti	727,88	124,87	224,41	898,21	150,31	24,31
V	7,39	1,30	5,11	13,04	2,02	0,37
Cr	15,77	12,79	13,01	17,32	11,53	9,83
Mn	101,44	104,15	111,03	140,44	94,01	92,98
Fe	138 091,49	61 111,90	34 949,53	106 233,16	58 563,04	71 365,11
Co	12,57	4,87	2,88	69,56	52,32	3,14
Ni	8,13	5,51	37,45	11,84	10,15	4,09
Cu	13,49	16,17	14,04	8,86	12,97	13,90
Zn	10,89	2,82	5,45	11,88	2,32	0,97
Ga	6,97	1,71	4,79	15,50	9,76	9,02
Ge	11,12	4,93	3,06	5,00	4,11	3,23
As	305 660,84	78 369,95	32 837,09	146 055,01	84 292,25	91 831,93
Rb	38,99	4,24	5,53	83,65	11,00	4,48
Sr	15,72	5,55	9,27	45,07	10,40	19,43

Интенсивность спектральной линии анализируемого элемента, помимо его концентрации, зависит от большого числа различных факторов. Теоретически рассчитать зависимость между интенсивностью линии и концентрацией соответствующего элемента невозможно. Поэтому для анализа необходимы стандартные образцы, близкие по составу к анализируемой пробе.

Предварительно стандартные образцы прожигаются на приборе. В результате для каждого анализируемого элемента строится градуировочный график, т.е. зависимость интенсивности спектральной линии элемента от его концентрации. Впоследствии, при проведении анализа проб, по этим градуировочным графикам и производится пересчет измеренных интенсивностей в концентрации.

Благодаря высокому разрешению современных приборов метод позволяет обнаружить примеси (рис. 9) очень низких содержаний (до 10^{-5} %).

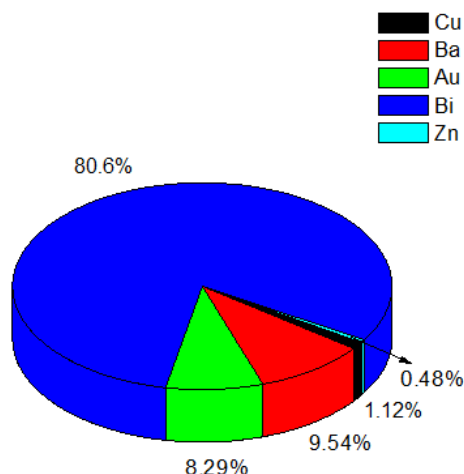


Рис. 9. Соотношение рудных элементов в пробах сульфидно-кварцевых прожилков. Пример отображения результатов спектрального анализа

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Исследования элементного состава проводятся на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия), который позволяет определять элементный состав твердых, порошкообразных и жидких образцов в диапазоне от В до U в вакууме или атмосфере гелия (табл. 3, рис. 10). Прибор оснащен родиевой рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт. Образец помещается в размольную гарнитуру планетарной шаровой мельницы, размол проводится в течение 10 минут для достижения необходимых размеров частиц менее 10 мкм. Навеска образца 0,5 г помещается в керамический тигель и прокаливается при 1100°C в течение двух часов для определения потерь при прокаливании (ППП).

Далее другая навеска исследуемого образца массой 4г взвешивается на аналитических весах с точностью 100 мг, смешивается с органическим воском и прессуется на подложку из борной кислоты с усилием в 300 кН. Полученная таблетка помещается в спектрометр, где проходит анализ по стандартизированной методике Geoquant. Полученный спектр обрабатывается методом фундаментальных параметров, удаляются ошибки автоматического распознавания, паразитные пики, при этом учитываются дифракционные явления и матричные эффекты, для учета неопределяемых элементов используется величина потерь при прокаливании (ППП).

Кроме того, существует рентгенофлуоресцентный элементный микроанализ для определения элементов от Na до U в породах, минералах и других объектах, он позволяет проводить исследования в точке и по поверхности, по результатам анализа строятся карты распределения элементов по поверхности (рис. 11, 12).

Таблица 3

Химический состав вмещающей породы и кварцевых прожилков, вес. %.

Пример результатов рентгенофлуоресцентного анализа

<i>№ образца</i> <i>Компонент, вес. %</i>	№1 <i>вмещающая порода</i>	№2 <i>кварцевая жила</i>
Потери при прокаливании (ППП)	13.5803	4.7362
Na ₂ O	2.6968	0.2215
MgO	2.9831	0.7525
Al ₂ O ₃	16.5331	1.3946
SiO ₂	35.0730	78.3672
P ₂ O ₅	0.6789	0.0605
SO ₃	10.3219	6.6134
K ₂ O	2.1624	0.1819
CaO	5.9443	1.7836
TiO ₂	0.4126	0.0415
MnO	0.1570	0.0468
Fe ₂ O ₃	9.3314	5.7446
CoO	0	0.0013
NiO	0.0050	0.0040
CuO	0.0074	0.0341
ZnO	0.0115	0.0048
As ₂ O ₃	0.0081	0
Rb ₂ O	0.0047	0
SrO	0.0277	0.0112
ZrO ₂	0.0126	0.0002
BaO	0.0480	0

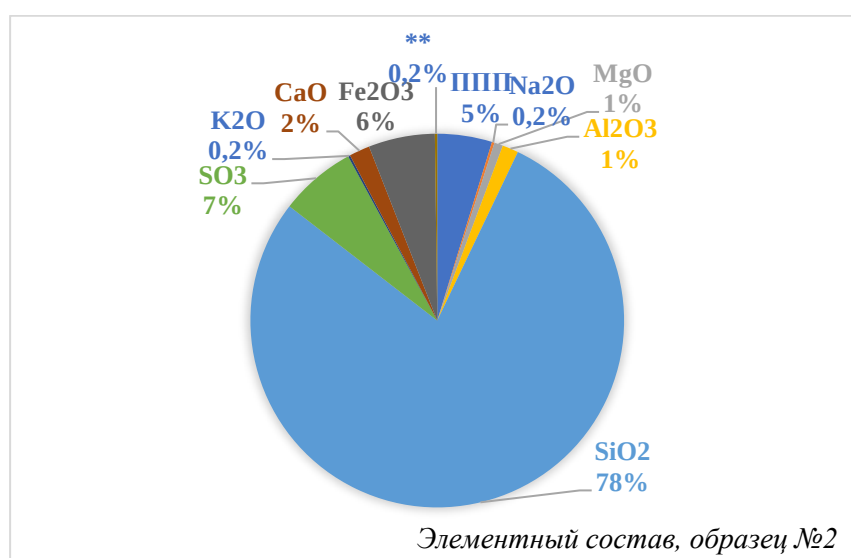


Рис. 10. Пример графического отображения результатов рентгенофлуоресцентного анализа образца жильного кварца

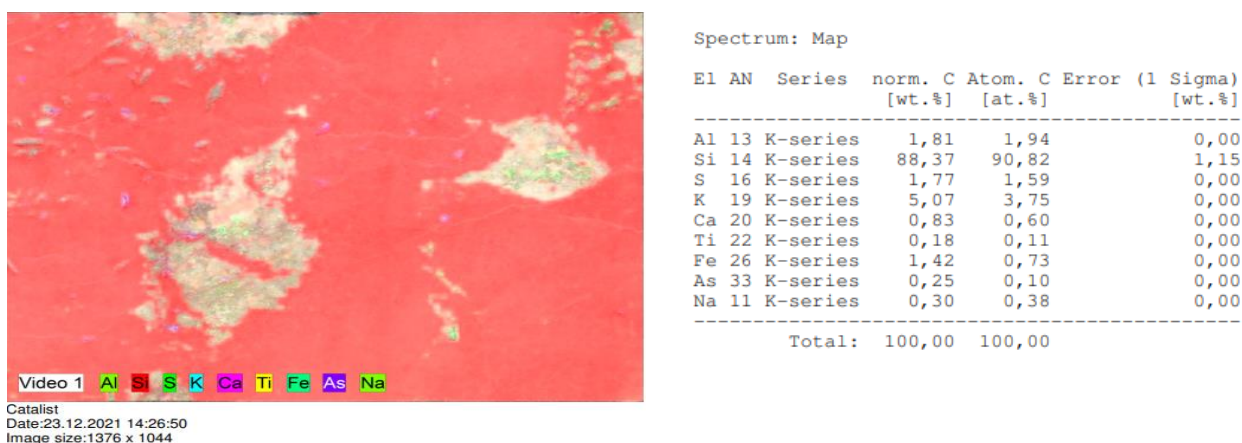


Рис. 11. Результаты микрорентгенофлуоресцентного анализа по поверхности образца жильного кварца с включениями

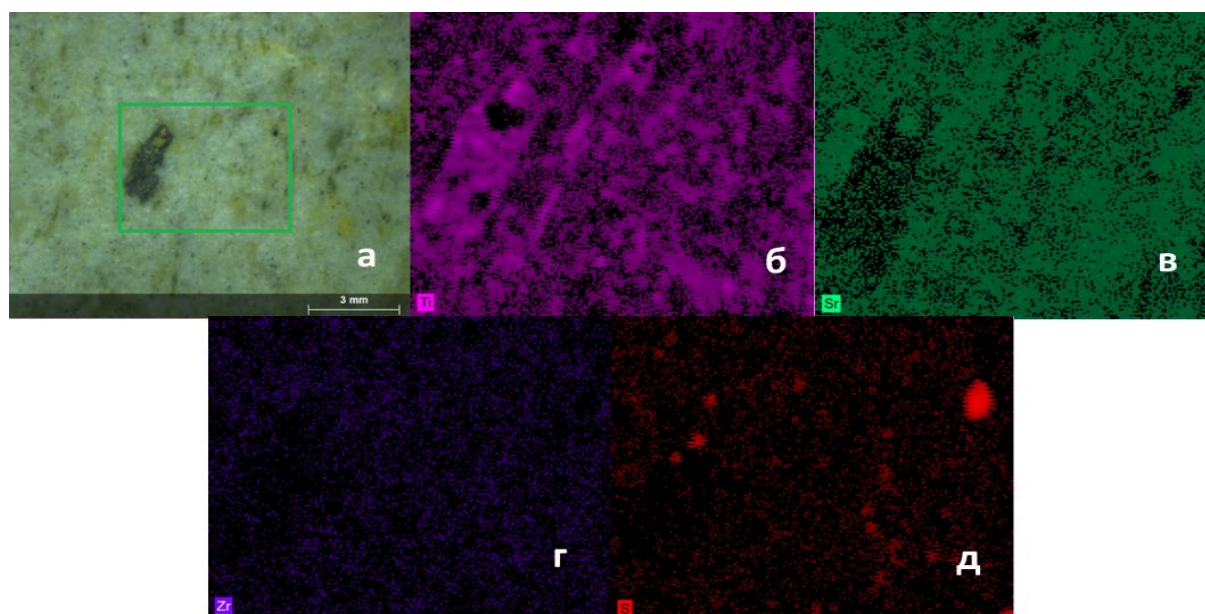


Рис. 12. Результаты микрорентгенофлуоресцентного анализа по площади поверхности образца жильного кварца с включениями: а) снимок изучаемой поверхности образца; б-д) распределение Ti, Sr, Zr, S в образце соответственно

2.3. Методы, используемые для оценки структурных примесей

Под структурными примесями понимают химические элементы, замещающие собственные атомные группировки кристалла, но не образующие самостоятельной фазы. Структурные примеси замещают атомы кремния в кремнекислородных тетраэдрах. Как правило, структурные примеси не удаляются традиционными методами обогащения и определяют предел обогатимости кварцевого сырья.

Данные, полученные с помощью химических анализов, отражают валовое содержание элементов-примесей в кварце – как структурных, так и неструктурных. Неструктурные примеси присутствуют в виде минеральных и газовой-жидких включений. В качестве структурных примесей, входящих в кристаллическую решетку кварца, на сегодняшний день установлены Al, Ti, Ge, Fe, Li, Na, H [3, 4]. Считается, что способы внедрения примесей в структуру кварца различны. Некоторые одновалентные ионы (Li, Na), а также двухвалентные ионы могут находиться в структурных каналах кварца, радиус которых равен $\sim 1 \text{ \AA}$, а другие, как Ti, Ge и Al, могут замещать кремний в структуре [4, 5]. Алюминий признан наиболее способным замещать кремний элементом в тетраэдрических позициях силикатов, включая кварц: Al^{3+} вместо Si^{4+} . При этом алюминий определяет еще и некоторую долю легких щелочей, входящих вместе с ним в решетку кварца в качестве компенсаторов отрицательных валентных связей [5-6].

Количество структурных примесей в кварце зависит от его генезиса и определяется в основном термодинамическими условиями образования, химизмом растворов, скоростью роста [7]. Содержание структурных примесей в кварце может быть использовано в качестве критерия прогнозирования и оценки объектов, в особенности на ранних стадиях геологоразведочных работ [8].

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Определение содержания изоморфных примесей в кварце методом ЭПР проводится на основе измерения концентраций связанных с ними парамагнитных центров (ПЦ) в структуре кварца (рис. 13), обусловленных изоморфизмом (Al^{3+} , Ge^{3+} , $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$). Эти центры образуются при радиационном облучении кварца и обусловлены возникновением областей с локальным избытком электрического заряда при изоморфном замещении примесями Al, Ti, Ge ионов кремния в структуре кварца. Роль ионов-компенсаторов в процессах изоморфного замещения выполняют щелочные металлы – Li^+ , Na^+ , K^+ и фтористоводородные комплексы. Концентрация изоморфных ионов (Al^{3+} , Ge^{3+} , $\text{Ti}^{3+}/\text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , H^+) может достигать 10^{18} спин/грамм (100 ppm), с преобладанием ионов Al^{3+} относительно других изоморфных примесей. Наблюдаемые в кварце ПЦ подразделяются на следующие типы: 1) примесные: а) электронные (титановые, германиевые); б) дырочные (алюминиевые, с железом, атомарный водород); 2) с вакансиями: а) электронные (вакансии кислорода); б) дырочные (вакансии кремния). В каждом из этих типов наблюдаются подтипы и разновидности в зависимости от характера иона-компенсатора заряда в каналах структуры кварца (Li^+ , Na^+ , H^+) и его положения. Определения структурных дефектов

предшествуют предварительный отжиг и γ -облучение кварцевого сырья с целью перевода «дефектных предцентров» в парамагнитное состояние $[\text{Al}^{3+}\text{-O}^\cdot, \text{Ge}^{3+}\text{-O}, \text{Ti}^{3+}\text{-O}^\cdot]$. Для проведения количественной оценки изоморфных центров используются эталонные образцы кварца с известным содержанием ПЦ.

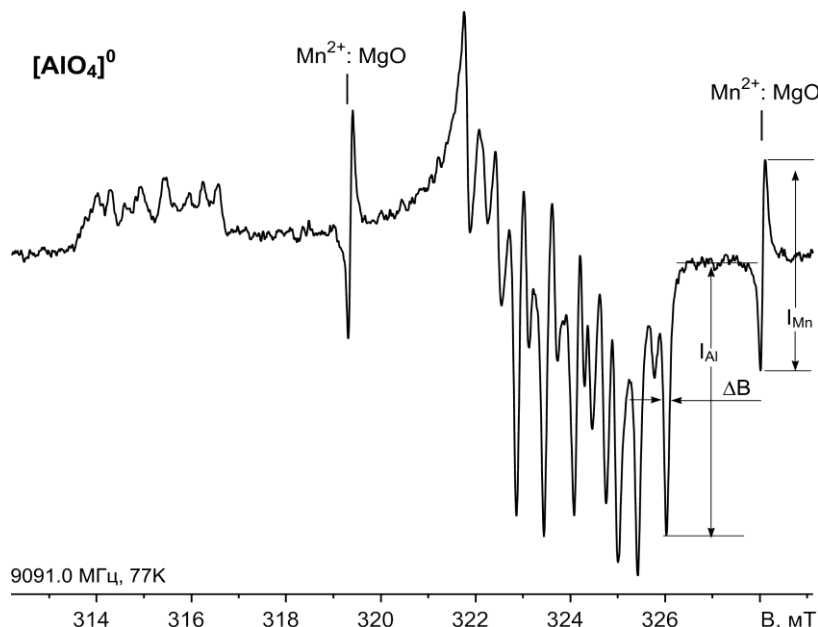


Рис. 13. Спектр ЭПР парамагнитных алюминиевых центров $[\text{AlO}_4]^0$, записанный для порошка кварца, прокаленного 1 ч при 1050°C и облученного дозой 30 Мрад. $\text{Mn}^{2+}:\text{MgO}$ — линии референтного образца; ΔB , I_{Al} и I_{Mn} — отсчеты, использованные для определения относительной интенсивности линий спектра $[\text{AlO}_4]^0$

Импульсная катодолюминесценция (КЛ). Сущность метода заключается в возбуждении импульсно-периодической катодолюминесценции в кварцевом сырье при облучении его электронным пучком. Метод отличается высокой информативностью, экспрессностью, простотой пробоподготовки и позволяет проводить быстрый не разрушающий анализ степени чистоты кварцевых концентратов на разных этапах его обогащения.

Интерпретация спектров катодолюминесценции (рис. 14) позволяет судить об особенностях структуры, о наличии структурных примесей в минералах. В справочном пособии Б.С. Горобца и А.А. Рогожина приведены спектры люминесценции с расшифровкой основных полос в спектрах множества минералов, в том числе и минералах кремнезема [9]. Были выделены более 10 полос в минералах кремнезема, в том числе и кварца, отвечающих как за собственные излучение SiO_2 , так и за примесные центры в кварце.

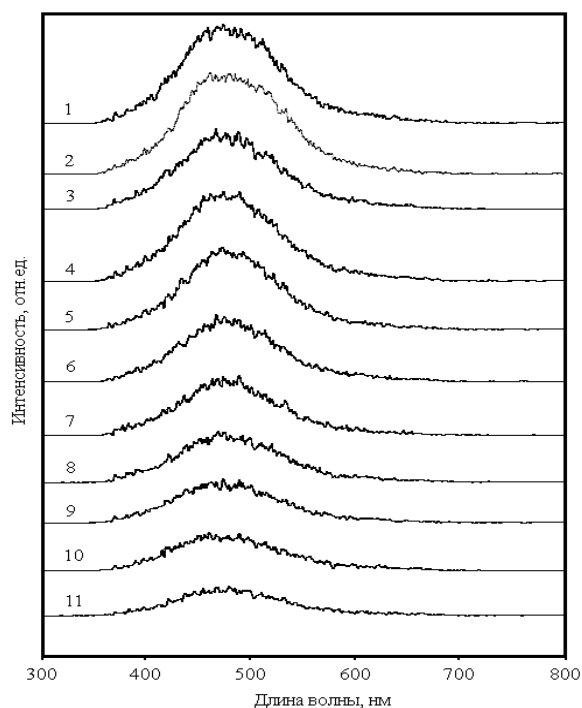


Рис. 14. Характерные спектры импульсной катодолуминесценции кварца

Термолуминесценция (ТЛ). Радиационно-облученный кварц при нагревании люминесцирует. Термолуминесценция связана с наличием в структуре кварца различных дефектов, в том числе примесных. Каждому пику на кривых термовысвечивания соответствует определенный центр захвата. Известно, что за пики свечения в области 60-150 °С ответственны электронные центры, связанные с наличием собственных дефектов кристаллической решетки кварца, а за пики в высокотемпературной области – различные комбинации примесных центров с локальной компенсацией дефицита заряда. Однако, сами по себе параметры пиков ТЛ не несут достоверной информации о типе центров захвата.

В связи с идентификацией центров захвата и интерпретации данных ТЛ большой интерес представляют результаты изучения кварца методом электронного парамагнитного резонанса кварца. Пики на кривых ТЛ, по сути, представляют собой энергетический спектр парамагнитных центров. Можно полагать, что высокотемпературные пики свечения обусловлены алюминиевыми центрами $[AlO_4]^0$, отжигающимися при температуре около 350 °С. Пики свечения с максимумами 180-200 и 300 °С можно приписать соответственно алюминий-литиевым и титан-водородным центрам, отжигающимся при этих температурах. Площадь, очерчиваемая кривой ТЛ, в общем случае прямо пропорциональна количеству центров захвата, в том числе связанных со структурными элементами-примесями (рис. 15).

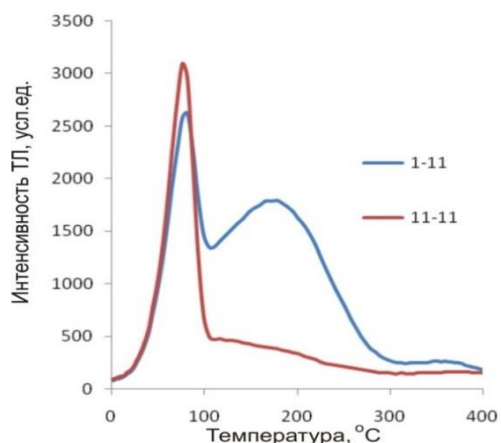


Рис. 15. Кривые термолюминесценции жильного кварца для двух проб. Пробы предварительно прогреты и рентгеновски облучены в течение 2 мин. Съемка кривых ТЛ после облучения

Рентгенолюминесценция (РЛ). Как известно, при рентгеновском облучении кварц люминесцирует. Спектры рентгенолюминесценции (рис. 16), съемка которых может осуществляться при различных температурах, имеют достаточно сложную форму. Выделяется ряд широких полос с максимумами 365-370, 380-390, 420-430, 465-470 и 485-490 нм.

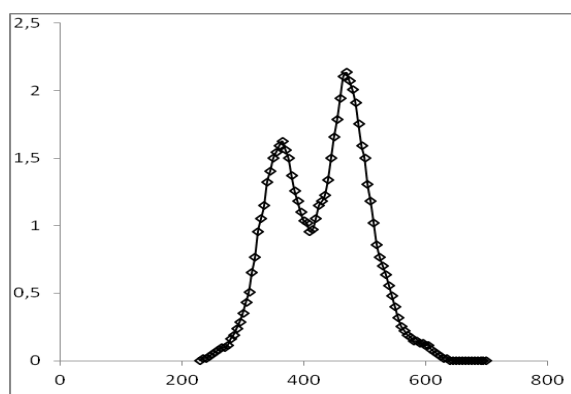


Рис. 16. Кривая рентгенолюминесценции 2 типа.

В спектре рентгенолюминесценции по оси ординат откладывают интенсивность свечения (количество квантов света, испускаемых за секунду в единичном интервале длин волн). По оси абсцисс — длина волны возбуждающего излучения (например, в нанометрах или волновых числах).

Полоса 490 нм обычно связывается с примесными алюминий-литиевыми комплексами, в которых щелочные ионы лития расположены в каналах структуры кварца, а ионы Al^{3+} замещают ионы Si^{4+} . При облучении происходит ионизация комплексов с освобождением электрона. Обратная рекомбинация сопровождается излучением.

Яркость РЛ существенно зависит от температуры съемки спектров. С ростом температуры от комнатной 300 до 400 К яркость возрастает, а при дальнейшем повышении температуры происходит тушение свечения. При наблюдении РЛ кварца в области ниже 300 К полоса 490 нм в явной форме не проявляется, поскольку она перекрывается более интенсивными при этих температурах полосами 390 и 465 нм. Оптимальный температурный диапазон для регистрации алюминий-литиевых центров находится в интервале 350-400 К.

Яркость свечения в полосе 490 нм существенно зависит от многих факторов: отжига проб при разных температурах, кислотной обработки, характера радиационного облучения. Сопоставление данных РЛ и ЭПР свидетельствует, что содержание алюминиевых парамагнитных центров прямо пропорционально интенсивности РЛ в полосе 490 нм.

Полоса 420-430 нм обычно имеет подчиненный характер. Однако под воздействием гамма-облучения, отжига, кислотной обработки интенсивность свечения в этой области сильно возрастает. Полоса 420-430 нм связывается с рекомбинационными процессами на примесных алюминий-натриевых центрах.

Полоса 370 нм отмечается в спектрах РЛ кварца довольно часто и особенно хорошо проявляется при температуре 400 К. Природа свечения не вполне ясна. Вероятнее всего центры люминесценции имеют сложный состав и представлены $\text{AlO}_4/\text{Me}^+(\text{H}^+)$.

Полоса 390 нм проявляется в спектрах РЛ в связи с процессами рекомбинации на комплексах SiO_4 . Образование кремний-кислородных центров РЛ в кварце происходит при разрыве Si-O-Si связей и стимулируется присутствием ионов натрия. Яркость свечения в полосе 390 нм зависит от температуры регистрации спектров, температуры отжига и кислотной обработки образцов, характера радиационного облучения.

В полосе 465 нм при температуре жидкого азота отмечается достаточно интенсивная РЛ кварца, нередко в десятки раз превосходящая свечение в полосах 490 и 390 нм. Природа свечения остается дискуссионной. Предполагается, что оно связано с центрами экситонного типа при значительном вкладе центров SiO_4/Na^+ и SiO_4/Me^+ (в которых в роли иона компенсатора может выступать ион H^+). Неэлементарная природа свечения кварца в полосе 490 нм осложняет возможность ее использования для оценки содержания примесных центров.

Результаты изучения РЛ кварца свидетельствуют о возможности использования этого метода при оценке состава и содержания структурных элементов-примесей. Наиболее информативными являются полосы 490, 390, 370 нм.

Индекс кристалличности (CI). Параметры кристаллической решетки кварца определяются с помощью рентгеноструктурного анализа, который позволяет путем сопоставления значений межплоскостных расстояний и соответствующих интенсивностей линий подсчитать индекс кристалличности, значение которого для идеальной кристаллической решетки кварца составляет 10 отн.ед. Индекс кристалличности рассчитывается по соотношению рентгенографических рефлексов в интервале углов $66 - 70^\circ 2\theta$ (рис. 17).

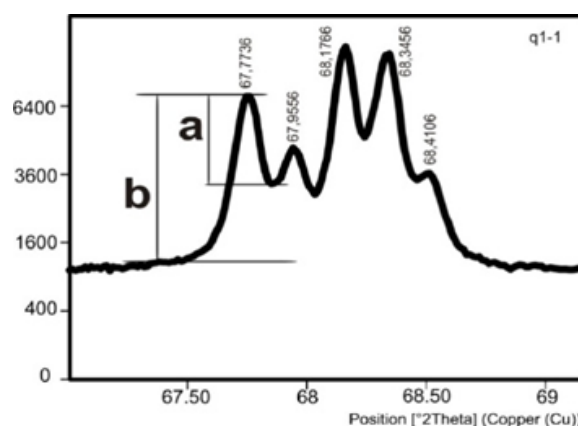


Рис. 17. Квинтиплетный пик в области $67^\circ \dots 69^\circ$ на рентгеновской дифрактограмме, используемый для расчёта индекса кристалличности кварца по методу Murata & Norman, а также Klug & Alexander

Для расчёта «индекса кристалличности» (K_{ci}) используется интенсивность пика при $2\theta = 67,77^\circ$ в квинтиплетном пике в области $67^\circ \dots 69^\circ$ (рис. 17). Значения интенсивности пика при $2\theta = 67,77^\circ$ использовались в предложенной Murata & Norman [10] по формуле:

$$K_{ci} = 10 F a/b,$$

где F – коэффициент масштабирования, принятый за 1.

Считается, что Al^{3+} , замещающий Si^{4+} в кремнекислородных тетраэдрах структуры кварца, приводит к увеличению параметра «с» его решетки, а ионы-компенсаторы увеличивают параметр «а» [10, 11, 12]. Параметры элементарной ячейки кварца, не содержащего примесей, равны: $a=4,91224 \text{ \AA}$, $c=5,40395 \text{ \AA}$.

CI кварца связан со структурными особенностями конкретного индивида, отклонениями реальной структуры от «идеальной» (рис. 17). Это происходит вследствие искажения кристаллической решетки из-за вхождения изоморфных элементов-примесей, уменьшения размеров кристаллитов, дефектностью микрокристаллов и т.д. Зависимость индекса кристалличности кварца от искажения структуры носит обратный характер – чем выше дефектность, тем меньше значение CI (рис. 18, 19).

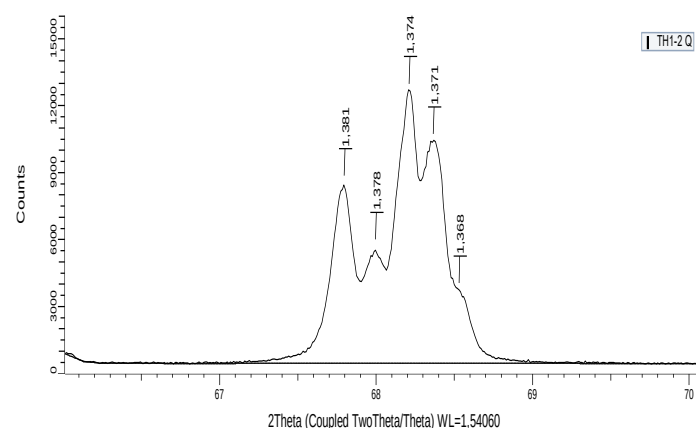


Рис. 18. Пример дифрактограммы для расчёта индекса кристалличности жильного кварца высокой степени кристалличности

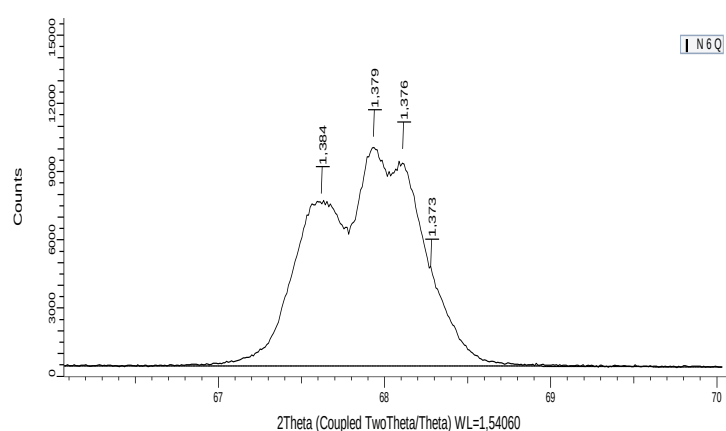


Рис. 19. Пример дифрактограммы для расчёта индекса кристалличности жильного кварца низкой степени кристалличности

В таблице 4 приведены некоторые относительные значения индекса кристалличности кварца, отражающие степень преобразования кварцитов разного генезиса [11].

Таблица 4

Расчётные значения индекса кристалличности кварцитов [11]

№ образца	Описание	Kci
2	Кварцит белый (Сопка-248)	2,88
6	Кварцит серый с примазками окислов Fe (Сопка-248)	5,38
4	Кварцит белый (Сопка-248, р.т.21)	6,67
9	Кварцит белый (Белокаменка, р.л.9)	6,71
3	Серый среднезернистый кварцит (Бурал-Сарьдаг)	7,14
1	Кварцит белый (Бурал-Сарьдаг)	7,81
16	Кварц гранулированный (Малокутулахское)	8,44
18	Кварцит серый, гранулированный (Малокутулахское)	8,71

2.4. Методы, используемые для оценки газово-жидких включений

Наряду с твердыми минеральными включениями в кварце широко распространены газово-жидкие включения, размеры которых зачастую очень мелкие и варьируют в довольно широких пределах от $0,00001$ до $0,1 \text{ мм}^3$ [15, 16, 17]. Невооруженным глазом хорошо различимы лишь редко встречающиеся крупные включения, макроскопически обнаруживаются также участки со скоплениями мелких и мельчайших включений, представляющих полосы или области замутнения. При довольно большом числе включений минерал становится непрозрачным.

Газово-жидкие включения образуются во время роста кристаллов (первичные флюидные включения), а также при повторном залечивании трещин в ранее существовавшем кристалле (вторичные флюидные включения), когда минерализующие жидкости проникают в кварц [15].

Газово-жидкие включения представляют собой большей частью субмикроскопические полости (вакуоли), в составе которых в различных соотношениях содержатся газы, жидкости и твердые соединения (фазы) (рис. 20).

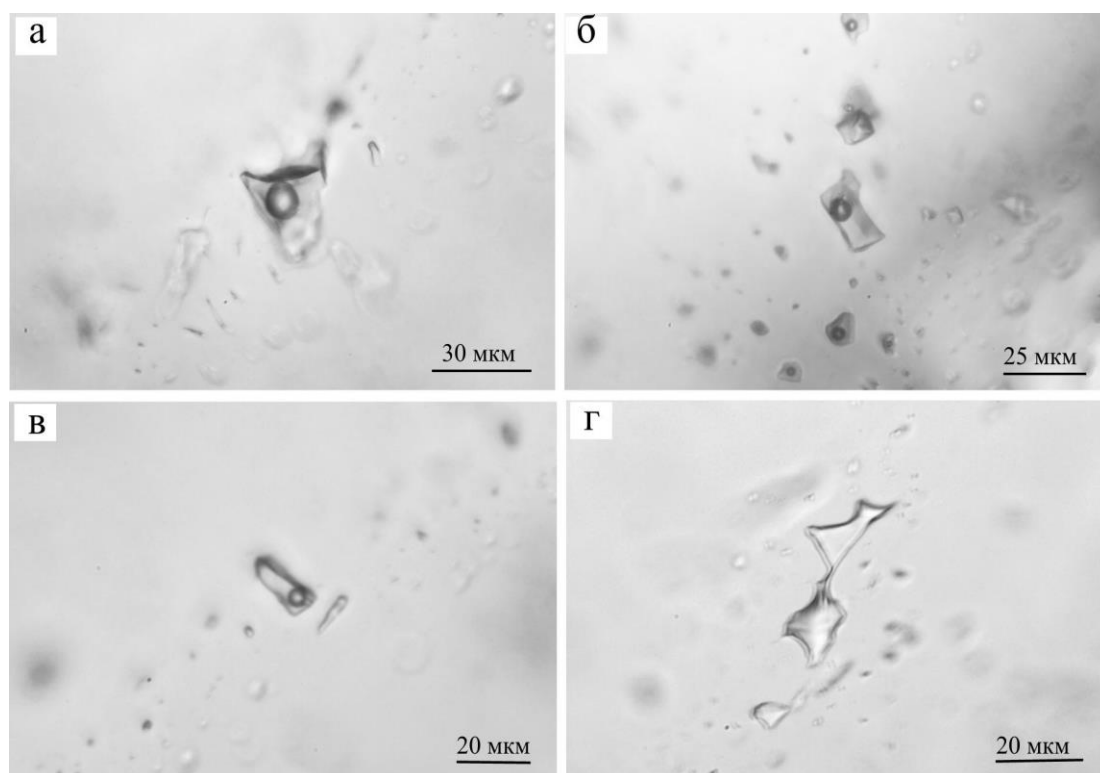


Рис. 20. Флюидные включения: а – двухфазовое включение с объемом газовой фазы около 15 об.%; б, в - двухфазовые включения в трещине с объемом газовой фазы около 10 об.%; г – водное однофазовое включение в трещине

В соответствии с фазовым состоянием законсервированных в вакуолях примесей, различаются газовые, газовой-жидкие, существенно жидкие и многофазовые включения [17]. Основу этих включений составляют вода, оксид и диоксид углерода, кроме того, присутствуют водород, азот, метан, которые влияют на технологические свойства кварца. Содержание высокотемпературных флюидных фаз в кварцевом концентрате определяет технологию наплава стекла.

Анализ кварцевых пород термическими методами. Понятие «термический анализ» охватывает широкий ряд методов. *Термогравиметрический анализ (ТГ)* – метод термического анализа, при котором фиксируется изменение массы образца в зависимости от температуры и времени при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью. Запись представляется термогравиметрической кривой, на которой масса должна наноситься на ординату с ее уменьшением вниз, а время или температура на абсциссу, возрастающую слева направо. *Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)* – метод, позволяющий регистрировать энергию (ΔH), необходимую для выравнивания температур исследуемого вещества и эталона в зависимости от времени или температуры.

При исследовании чистой монофракции кварца достаточно динамического нагрева, если же в системе присутствуют примесные минералы, для корректного определения основного компонента необходимо провести нагрев и охлаждение (рис. 21). Чистый, не содержащий примеси кварц, термогравиметрически инертное вещество. Соответственно, не должно быть набора и потери массы. Однако, при наличии примесных веществ, газовой-жидких включений на ТГ-кривых кварцевых проб наблюдается термическая активность.

Инфракрасная спектроскопия (ИК). Инфракрасная спектроскопия является одним из самых эффективных и информативных неdestructивных методов для изучения различных форм воды в кварце и изделиях из него. Инфракрасный спектр представляет собой «отпечаток пальцев» образца с полосами поглощения ИК излучения, которые соответствуют частотам колебаний связанных атомов, составляющих молекулам исследуемого образца (рис. 22). Поскольку для идентификации требуется спектр частот (значения интенсивности в зависимости от отдельной частоты), полученная интерферограмма не может быть обработана непосредственно. Требуется способ «декодирования» (расшифровки) отдельных частот. Это можно осуществить с помощью известного математического метода, называемого преобразованием Фурье.

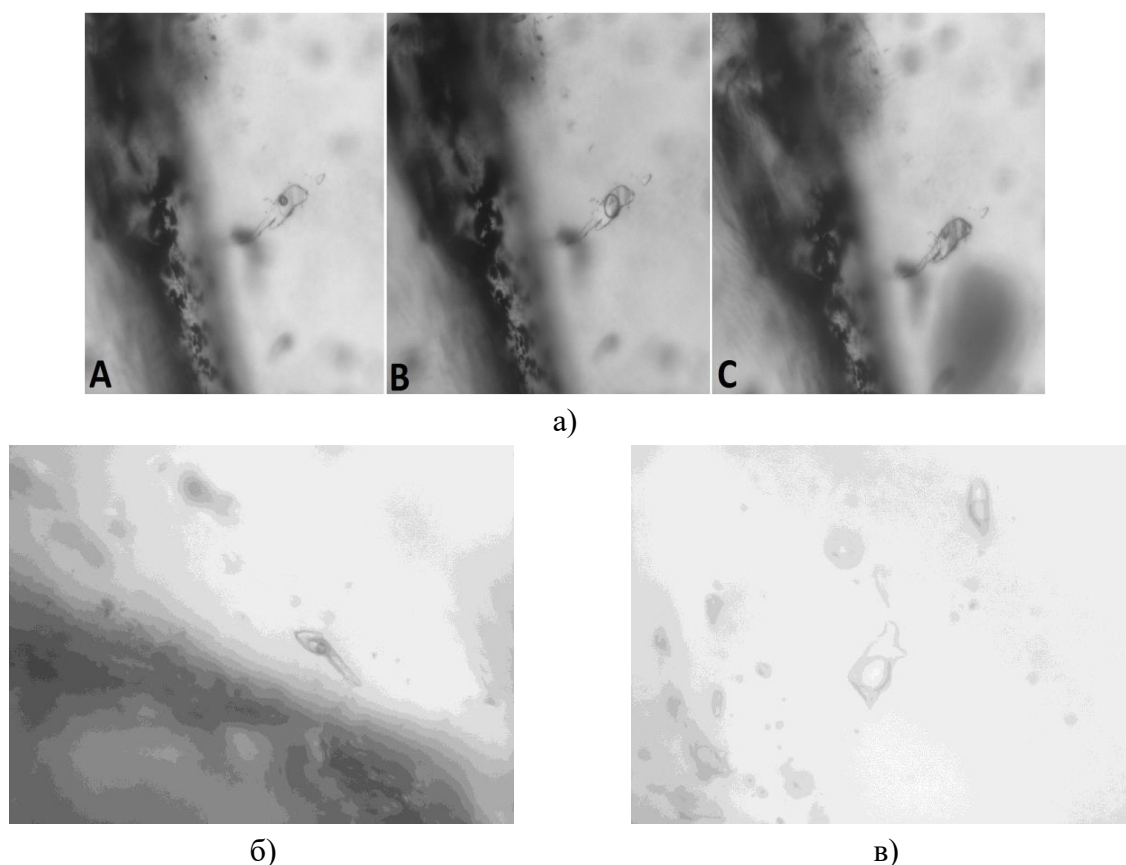


Рис. 21. Газово-жидкие включения в кварце (термостоллик Linkam THMS600 с рабочим температурным интервалом от -100°C до 350°C): а) изменение газово-жидких включений в кварце при различных температурах: А) -59°C ; В) $9,7^{\circ}\text{C}$; С) 157°C ; б-в) газово-жидкие включения в кварце при комнатной температуре для двух разных проб

Согласно литературным данным [18- 23] ИК спектр кварца в области фундаментальных валентных колебаний воды ($3000\text{-}3800\text{ см}^{-1}$) представляет собой широкую диффузную полосу, на которую накладываются узкие полосы, так называемых Н-дефектов. Широкая полоса приписывается молекулярной воде, находящейся в основном в трещинах и газово-жидких включениях. Узкие полосы обусловлены колебаниями структурно связанной воды, к которой в первую очередь относятся гидроксильные группы, находящиеся в различном структурном окружении. Основные полосы 3220 и 3410 см^{-1} принадлежат, соответственно, к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям связи О-Н в молекулах воды. Небольшие линии с максимумами 3198 и 3296 см^{-1} относятся к обертонам и составным частотам основных колебаний связи Si-O в решетке кварца. Узкая полоса с максимумом 3379 см^{-1} связана с колебаниями группировок Al-OH, образованных при замещении Si на Al в сетке

тетраэдров SiO_4 . Полосы 3600 и 3750 см^{-1} как правило приписывают колебаниям ОН-групп в тонкодисперсных водородсодержащих минеральных включениях в кварце. Эти полосы наблюдаются в спектрах слюд, которые, по данным минерального анализа, являются широко распространенными минеральными включениями в кварце. Полосы 3600 и 3750 см^{-1} могут быть связаны, соответственно, с симметричными и антисимметричным колебаниями ОН-групп в силанольных группировках или в изолированных молекулах воды.

Количественная оценка содержания различных форм воды основывается на законе Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d,$$

где A – оптическая плотность (поглощение); ε – коэффициент молярного поглощения ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); c – концентрация ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$); d – толщина поглощающего слоя (см).

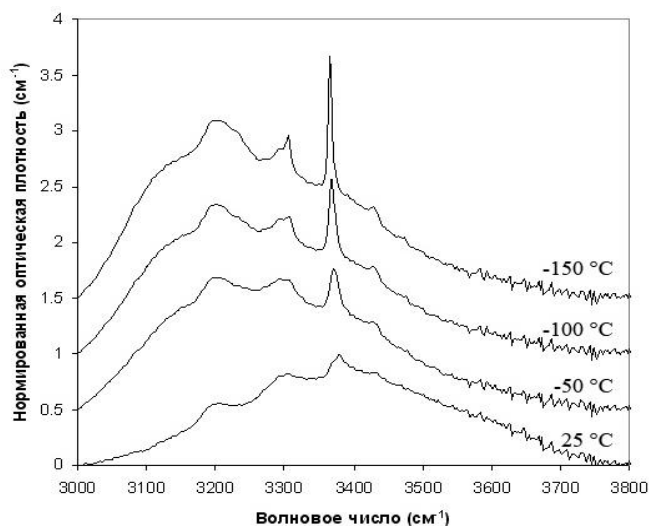


Рис. 22. Нормированные ИК спектры поглощения пластинки кварца. Цифрами показана температура, спектры сдвинуты по вертикали для наглядности

Газовая хроматография. Разделение компонентов в газовой хроматографии основано на различии скоростей движения и размывания концентраций, зон исследуемых веществ, движущихся в потоке газовой фазы относительно слоя неподвижной, причем эти вещества распределены между обеими фазами. Метод анализа газовой фазы включений минералообразующих сред, а также состава и структуры нелетучих органических соединений является валовым, то есть требует обязательного накопления газов, поскольку для нагревания навески необходимо определенное время. Накопление может осуществлять двумя путями: в перекрытой печи в инертной атмосфере или в токе

газа-носителя с переморозкой на форколонке. Использование охлаждаемой форколонки облегчает проблему разделения низкокипящих газов.

Посредством газовой хроматографии можно количественно оценить содержание флюидной фазы в кварце и проследить характер ее выделения из кварцевого концентрата при его нагревании (ступенчатый нагрев до 1000-1200 °С). Основными компонентами флюидных включений, фиксирующимися методом хроматографии, являются пары воды H_2O и углекислый газ CO_2 . Кроме того, определяется присутствие CO , N_2 , H_2 и углеводородных соединений. Расчет содержаний газов проводится с использованием калибровочного коэффициента. Ввод стандартной газовой смеси в реактор осуществляется с помощью кранадозатора.

Довольно широкое использование метода объясняется доступностью аппаратуры, надежностью и относительной простотой в эксплуатации при высокой селективности, чувствительности и универсальности. Также газовая хроматография при достаточно высокой информативности отличается большой экспрессностью и относительной дешевизной.

Микрорамановская спектроскопия. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) или рамановская спектроскопия – метод исследования тонкой структуры, физических характеристик и химического состава вещества, основанный на изучении его колебательных, вращательных и иных низкочастотных мод.

Рамановские спектрометры позволяют проводить двумерное и трехмерное картографирование образцов по сигналам в спектре (рис. 23) с высочайшим пространственным разрешением (1 мкм в плоскости и 2,5 мкм по глубине). Основными преимуществами рамановской спектроскопии являются следующие аспекты: это неразрушающий и бесконтактный метод, не требующий подготовки пробы, применим для анализа газов, достаточно экспрессный (время анализа от секунд до минут), нет ограничений на содержание воды в образцах.

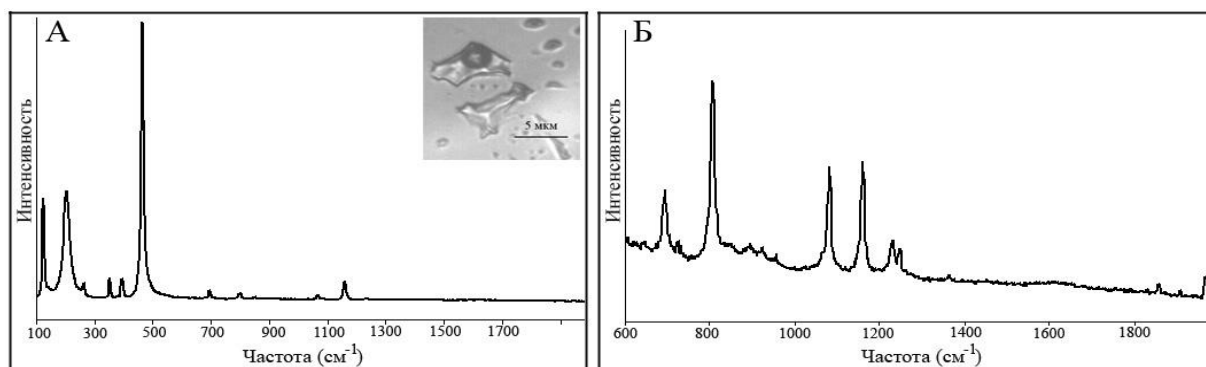


Рис. 23. Рамановские спектры газовой-жидких включений в кварце

Представляется возможным оценка минеральных фаз в срастаниях с кварцем, количественная оценка доли и размеров этих включений. Анализ имеющейся литературы позволяет говорить о возможности определения в составе включений большого количества летучих компонентов (SO_{4-2} , HSO_4 , SO_2 , O_2 , CO , N_2 , H_2S , CH_4 , H_2O , NH_3 , H_2). Рамановский спектр характеризуется наличием основных полос кварца (129 , 209 , 267 и 465 см^{-1}) и небольших полос (1285 и 1388 см^{-1}), соответствующих колебаниям связи C-O в углекислом газе.

Вакуумная декрипитация. Присутствующие в кварцевом концентрате флюидные включения при нагревании растрескиваются, а их содержимое выделяется в виде газовой фазы. Суть метода вакуумной декрипитации заключается в том, что минеральная крупка помещается в специальную камеру, в которой создается вакуум, затем камера вместе с крупкой нагревается до температуры вскрытия газовой-жидких включений. В процессе нагрева проводится синхронная регистрация температуры крупки и давления в камере. Результатом этого анализа является график приращения давления в камере по мере роста температуры (рис. 24).

Так как создание камеры, достаточно надежно удерживающей вакуум при нагревании, технически сложно, то, как правило, реализуется схема прибора, в которой весь процесс нагрева пробы в вакууме сопровождается откачкой газа с постоянной (эмпирически подобранной) скоростью. В интервалах температур повышенного газоотделения из минерала (вскрытия включений, химического разложения и т.д.) происходит повышение давления в камере, прекращение газоотделения фиксируется спадом давления. Таким образом, полученный экспериментально график представляет собой кривую с максимумами и минимумами. По крутизне линии изменения давления можно судить о скорости газоотделения, а по максимальным значениям – об относительном объеме выделившегося газа.

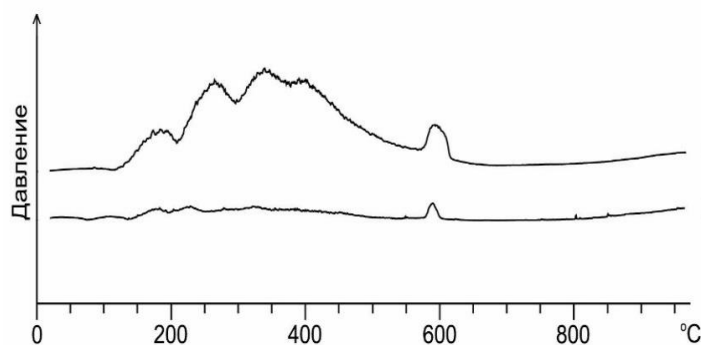


Рис. 24. Кривые вакуумной декрипитации жильного кварца для двух разных проб

Потери при прокаливании (ппп). Определение ппп проводится по гравиметрическому методу согласно ГОСТу 2642.2-86 «Материалы и изделия огнеупорные. Метод определения потери массы при прокаливании». Сущность метода заключается в определении убыли в весе при нагревании образца до 1000 °С при свободном доступе кислорода. Расчет потери массы при прокаливании производится по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) * 100}{m_0}$$

где m_1 - масса тигля с навеской кварцевой крупки до прокаливании; m_2 - масса тигля с навеской кварцевой крупки после прокаливании; m_0 - масса навески кварцевой крупки, взятой на испытание. Допускаемое абсолютное расхождение результатов двух параллельных определений составляет 0,3 %.

Величину ппп используют для определения суммарного содержания воды, ГЖВ, для пересчета содержания летучих элементов минеральной части.

Определение коэффициента светопропускания. Методы определения коэффициента светопропускания основаны на сравнении светопропускания при прохождении света через стандартный и исследуемый образцы. Образец помещается в иммерсионную жидкость с показателем преломления $1,543 \pm 0,002$. Светопропускание определяется для длины волны 530 нм в кюветах с толщиной слоя 5 мм в единицах абсорбции, которые пересчитываются на светопропускание в слое 1 мм. Методика проведения исследования изложена в приложении «Метод определения коэффициента светопропускания кварцевой крупки в видимой части спектра» ТУ 5726-002-1149665-97 «Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол».

Для оценки степени изменчивости коэффициента светопропускания по участкам рассчитывается коэффициент вариации по формуле:

$$V = \frac{\sigma}{\bar{A}} * 100,$$

где V – коэффициент вариации; σ – стандартное или среднеквадратичное отклонение; $\bar{A}$ – среднее значение показателя.

Стандартное отклонение рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \sqrt{D} = \sqrt{\frac{(\bar{A} - A)^2}{n - 1}}$$

где D – дисперсия; σ – стандартное или среднеквадратичное отклонение; $\bar{A}$ – среднее значение показателя; A – анализируемый показатель; n – количество значений в анализируемой совокупности данных.

Коэффициент светопропускания (табл. 5, рис. 25) рассматривается как важная характеристика качества кварца и регламентируется техническими условиями на определенные виды кварцевых продуктов.

Таблица 5

Коэффициент светопропускания (КС).
Пример отображения результатов анализа

<i>№ пробы</i>	<i>КС, %</i>
1	8,3
2	15,5
3	4,1
4	38,4
5	41,7
6	11

Спектры пропускания в УФ- области

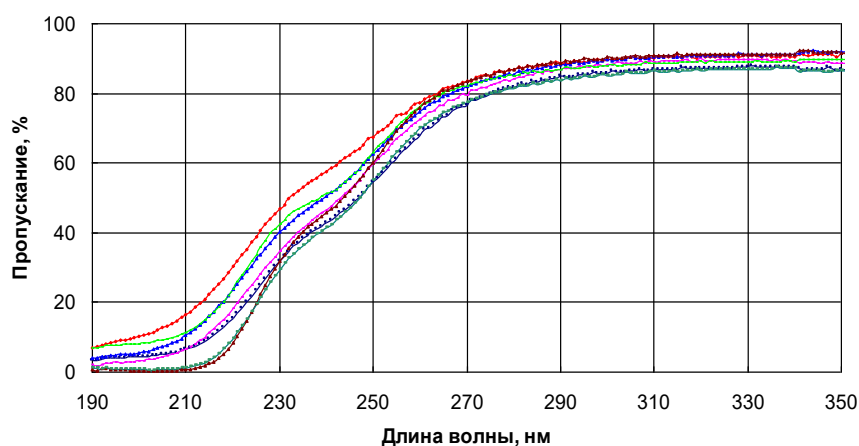


Рис. 25. Спектры пропускания в ультрафиолетовой области наплавленных кварцевых стекол. Цветом обозначены спектры для различных образцов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее учебно-методическое пособие предлагает системный подход и практические рекомендации, направленные на комплексное изучение кварцевого сырья и жильного кварца. В работе приведено описание лабораторных методов исследования, применение которых позволяет с высокой достоверностью оценить пригодность кварца для использования в высокотехнологичных отраслях – от производства оптического стекла и синтеза монокристаллов до получения кварцевых концентратов.

Лабораторные методы также позволяют изучить морфологические особенности жильного кварца, выявлять дефектные структуры кварца, структурно-текстурные особенности, что в конечном итоге позволяет установить термодинамические условия минералообразования, которые могут использоваться для выявления условий неравновесной кристаллизации жильного кварца и формирования золото-сульфидного типа оруденения [24-28].

Надо признать, что нельзя создать одновариантный оптимальный комплекс методов исследований, пригодный для изучения кварца любой геолого-формационной принадлежности. В целом комплекс методов в каждом конкретном случае подбирается в зависимости от конкретных задач, степени изученности объектов, исходя из имеющегося положительного опыта и может варьировать, особенно при изучении новых объектов. При этом необходимость применения комплекса методов не требует особых заверений, поскольку использование же любого одного метода анализов никогда не решит всю ту массу проблем, что возникает при практической деятельности. Каждый метод в этом комплексе выступает не изолированно, а как источник уникальной информации, которая, будучи наложенной на данные других методов, создает целостную, объемную модель изучаемого объекта.

Ключевая задача студентов – не механическое выполнение всех возможных анализов, а их осмысленный выбор, что позволяет не просто констатировать наличие или отсутствие примесей, но и реконструировать условия формирования кварца, выявить природу дефектов его структуры и, как следствие, с высокой долей вероятности прогнозировать его технологические свойства или установить связь с различными типами оруденения. Применение комплексного подхода способствует формированию у будущих специалистов компетенций, отвечающих современным требованиям минерально-сырьевого комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перспективы использования кварцевого сырья России в высоких технологиях / Е.М. Аксенов, Н.Г. Быдтаева, Ю.И. Бурьян [и др.] // Разведка и охрана недр. – 2015. – № 9. – С. 57-66.
2. Вертушков, Г.Н. Жильный кварц восточного склона Урала / Г.Н. Вертушков, Ф.Ф. Борисков, Э.Ф. Емлин // Свердловск: Тр. СГИ. – Вып. 66. – 1969. – 100 с.
3. Раков, Л.Т. Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце / Л.Т. Раков // Геохимия. – 2005. – №11. – С. 1196-1207.
4. Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Коваленкер В.А., Зорина Л.Д. Точечные дефекты в зонах неупорядоченной структуры кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье) // Литосфера. – 2024. – Т. 24. № 1. – С. 130-146.
5. Исаев, В.А. Структурные примеси в кварце. Часть I. Обзор и анализ традиционных способов очистки кварца от структурных примесей / В.А. Исаев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – №9. – С. 11-21.
6. Jung, L. High purity natural quartz. Part I: High purity natural quartz for industrial use. Part II: High purity natural quartz markets for suppliers and users / L. Jung. – Quartz Technology. – Inc., New Jersey, 1992. – p. 657.
7. Götze, J. Quartz and silica as guide to provenance in sediments and sedimentary rocks / J. Götze, W. Zimmerle // Contributions to Sedimentary Petrology. – 2000. – Vol 21. – 91 p.
8. Франк-Каменецкий, В.А. Микроизоморфизм и условия образования кварца / В.А. Франк-Каменецкий, И.Е. Каменцев // Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. – Л.: Наука, 1967. – С. 68-76.
9. Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов. Справочник. – М.: ВИМС, 2001. – 312 с.
10. Коровкин М.В., Ананьева Л.Г., Жерлицын А.А., Конддратьев С.С., Савинова О.В., Крупская В.С. Оценка степени кристалличности кварцевого сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг Георесурсов. – 2023. – Т.334. № 8. – С.59-67.
11. Murato K.J., Norman II M.B. An index of ckystallinity for quarz // Amerikan Journal of Science. – 1976. – V. 276. – P. 1120-1130.
12. Каменцев, И.Е. Изменение параметров элементарной ячейки кварца в зависимости от условий его образования в различных магматических породах

Большого Хингана / И.Е. Каменцев, А.А. Прияткин // Сб. «Рентгенография минерального сырья». – Вып. 3. – М: Госгеолтехиздат, 1963. – С. 44-54.

13. Разва О.С., Ануфриенкова А.М., Коровкин М.В. Оценка степени преобразования кварцитов методом рентгеновской дифракции // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 7-2. – С. 27-28.

14. Ситдикова Л.М., Полянская М.В. Индекс кристалличности кварца и структурно-морфологические особенности // Материалы XV Всероссийской научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 2025. – С. 85.

15. Samson, I. Fluid inclusions: analysis and interpretation / I. Samson, A. Anderson, D. Marshall. – Ottawa: Mineralogical Association of Canada, 2003. – Short course series, Vol. 32. – 374 p.

16. Gemeinert, M. On correlation of gasliquid-inclusion's properties and melting behaviour of different genetic quartzes for production of transparent fused silica / M. Gemeinert, M. Gaber, I. Hager, M. Willfahrt, D. Bortschuloun // Neues Jahrbuch Mineralogie, Abhandlungen. – 1992. – Vol. 165. – P. 19-27.

17. Shepherd, T.J. A practical guide to fluid inclusion studies / T.J. Shepherd, A.H. Rankin, D.H.M. Alderton. – Glasgow: Blackie & Sons, 1985. – 239 p.

18. ЛютоеВ, В.П. Электронный парамагнитный резонанс и термолюминесценция кристаллов кварца Приполярного Урала / В.П. ЛютоеВ // Физика минералов и их аналогов. – Л.: Наука, 1991. – С. 108-111.

19. ЛютоеВ В.П. Структура и спектроскопия халцедона. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 116 с.

20. ЛютоеВ В. П., Силаев В. И. Типоморфизм парамагнитных центров в структуре кварца из Уральского редкометалльного месторождения. – Mineral. Journ. (Ukraine). — 2008. — Т. 30, No 2. – С. 64-74.

21. Светова Е.Н., Пикулев В.Б., Логинова С.В. Изучение содержания воды и водородсодержащих дефектов в промышленных типах кварца Карелии (Россия) методом ИК-спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – №89(5). – С. 638-645.

22. Комов И. Л. Применение ИК-спектроскопии и ЭПР к изучению геохимических особенностей формирования кристаллов кварца / И. Л. Комов, Л. Н. Хетчиков, Л. И. Цинобер, М. И. Самойлович // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. – М.: Наука, 1975. – С. 222-227.

23. Плюснина И.И. Исследование структурной неупорядоченности халцедонов методом инфракрасной спектроскопии // ДАН СССР. – 1978. – Т. 249. – № 4. – С. 839-842.
24. Ильичёва О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З. О структурном совершенстве природного и синтетического кремнезема // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С. 459-464.
25. Коровкин М.В., Ананьева Л.Г., Анцифирова А.А. Оценка степени преобразованности кварцитов методом инфракрасной спектрометрии // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. - № 1. – С.47-54.
26. Раков Л.И. Научные основы применения структурных дефектов в кварце в качестве индикатора минералообразования // ФГУП «ВИМС» им. Н.М. Федоровского. – Москва, 2007.
27. Войтеховский Ю.Л., Лютое В.П., Чернявский А.В. Кварц золоторудных проявлений Пана-Куолаярвинской структуры // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2010. - №7. – С. 22-25.
28. Коротеев, В.А. Минерагения шовных зон Урала / В.А. Коротеев, В.Н. Огородников, В.Н. Сазонов, Ю.А. Поленов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. – 416 с.

Учебное издание

Галиахметова Лилия Хуснулловна

Ситдикова Ляля Мирсалиховна

Сидорова Елена Юрьевна

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ И ЖИЛЬНОГО
КВАРЦА**

Учебно-методическое пособие

Подписано к использованию _____
Научная библиотека им. Н.И. Лобачевского