

Определенные по НСН программе устойчивые в растворе кремний содержащие частицы и их содержания приведены в таблицах 2 и 3.

**Обсуждение результатов расчетов.** Согласно расчетам, в растворах могут присутствовать как незаряженные частицы:  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ , так и заряженные частицы:  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{SiF}_5^-$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

Уровень и распределение частиц при различных давлениях остаются близкими. На рис. 2 показаны данные для давления 100 МПа. Из рисунка видно, что до концентраций 0,01м HF в растворе преобладает комплекс  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , типичный для чисто водного раствора. При концентрациях выше 0,1м HF наибольшую концентрацию в растворе уже имеет нейтральная частица  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$ , т.е. начинает преобладать Si-частица также с четверной координацией, но где половина (ОН)-групп замещено фтором.

Содержания других комплексов в растворе, равновесном с кварцем при 200°C и в диапазоне концентраций от чистой  $\text{H}_2\text{O}$  до 1м HF, остаются очень низкими, менее  $10^{-5}\text{м}$ , т.е. пренебрежимо малы. Причем, согласно расчетным данным содержание заряженного комплекса  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , не содержащего в своем составе F, уменьшается с ростом концентрации HF в растворе. Содержание других F-содержащих частиц:  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiF}_5^-$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$  напротив, - резко возрастает с увеличением концентрации HF в растворе. Но даже при 2м HF в растворе их концентрации остаются заметно ниже концентраций  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и тем более  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$ .

Если сравнить результаты расчетов с экспериментальными данными, когда «валовой», суммарной, кажущейся частицей остается частица  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$ , то тогда следует предположить распределение наиболее устойчивых частиц в растворе при этих параметрах:  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$ , как 1/1, согласно соотношению:  $2 \text{Si}(\text{OH})_3\text{F} = \text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2 + \text{Si}(\text{OH})_4$ .

Работа поддержана грантами РФФИ № 06-05 64980 и НШ-7650.2006.05

#### ЛИТЕРАТУРА

- Аксюк А.М. (2002) Экспериментально обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. Т. 10, № 6, с. 630-644.
- Аксюк А.М., Жуковская Т.Н. (1998) Растворимость кварца в водных растворах фтористоводородной кислоты при температурах 500-1000°C и давлениях 100-500 МПа // ДАН, 301, № 2, с. 244-247.
- Буслаев Н. С. и др. (1960) // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. Т.10, с. 57-63.
- Haselton H. T. (1984) // Amer. Geophys. Union Trans. vol. 65. P. 308.
- Manning C. E. (1994) The solubility of quartz in the lower crust and upper mantle // Geochim. Cosmochim. Acta. 58, No 22. P. 4831-4839.
- Shapovalov Yu.B., Balashov V.N. (1990) Quartz solubility in hydrofluoric acid solutions at temperatures between 300 and 600°C and 1000 bar pressure // Experiment-89. Informative volume. M.: Nauka, 1990, p. 72-74.
- Shvarov Yu. V. (1999) Algorithmization of the numeric equilibrium modeling of dynamic geochemical processes // Geochemical International. V. 37. P. 571-576

### **ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА СОДЕРЖАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В КВАРЦЕ**

Котова Е.Н.

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, [enkotova@geo.komisc.ru](mailto:enkotova@geo.komisc.ru)*

Результаты работы базируются на радиоспектроскопическом изучении жильного кварца и горного хрусталя приполярноуральской кварцевожильно-хрусталеносной провинции. Задачей настоящих исследований являлись выявление и оценка содержания наиболее распространенных структурных примесей алюминия в основных промышленных и потенциально промышленных типах жильного кварца. К таковым относятся гигантозернистый молочно-белый и прозрачный жильный кварц, в том числе его высокопрозрачные разновидности, гранулированный кварц, первично-мелкозернистый кварц, а также горный хрусталь. В рабочую коллекцию было включено около сотни образцов кварца, отобранных на месторождениях (Желанное, Николайшор, Центральная Лапча, Центральный и Верхний Парнук) и некоторых кварцевожильных проявлениях Верхнекожимского района.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) порошковых препаратов кварца регистрировались на серийном спектрометре X-диапазона SE/X-2547 (RadioPAN, Польша). Содержание структурных примесей алюминия в кварце оценивалось по стандартной методике на основе измерения концентраций связанных с ними парамагнитных центров (Экспрессное..., 1991). Такие центры образуются при радиационном облучении кварца и обусловлены возникновением областей с локальным избытком электрического заряда при изоморфном замещении примесью алюминия ионов кремния в структуре минерала. Для выявления примесных парамагнитных алюминиевых центров и оценки их концентраций нами использована следующая методика. Сначала образцы отжигались при 530°C и облучались дозой  $\gamma$ -лучей

в 30 Мрад, что приводило к интенсивному захвату дефектами свободных электронов или дырок и обеспечивало переход регулярных алюмощелочных комплексов в парамагнитные  $[AlO_4]^{0-}$ -центры, их концентрация –  $C_1$ . Далее проводился высокотемпературный отжиг проб при температуре 1000 °С, в течение часа, с последующим облучением дозой 30 Мрад. Следует отметить, что ранее высокотемпературный отжиг проб жильного кварца приполярноуральских объектов не проводился, хотя он очень важен, поскольку регистрируемая ЭПР концентрация ( $C_2$ ) отвечает общему количеству примесного алюминия в кварце, а отношение ( $C_2/C_1$ ) растет с увеличением степени дефектности кварца и его насыщенности ОН-группами.

Результаты оценки содержания структурных примесей алюминия в изученном кварце приведены в таблице. Большой интерес представляет природа возрастания алюминиевых центров при высокотемпературном отжиге проб. Ранее отмечалось, что это может быть связано либо с присутствием в кварце алюминия в неструктурной форме, который при высоких температурах входит в кристаллическую структуру, либо с присутствием структурного алюминия, остающегося в непарамагнитной форме при облучении отожженных при 530 °С проб (Вахидов, 1975; Кузнецов, 1998). Рассчитанные нами коэффициенты термической активации алюминиевых центров  $K_T=C_2/C_1$ , отражают степень их возрастания при высокотемпературном отжиге (см. таблицу). Замечено, что чем больше общее содержание алюминиевых центров ( $C_2$ ), тем выше значение  $K_T$  (рис. 1). Максимальный эффект возрастания этих центров в результате высокотемпературного отжига характерен для дымчато-цитриновых кристаллов. Эти же кристаллы, как известно, характеризуются наиболее сильным поглощением в инфракрасной области, указывающим на высокое содержание в них ОН-групп. Наиболее вероятной причиной возрастания содержания алюминиевых центров при высокотемпературном отжиге проб является распад алюмоводородных и других сложных дефектов, связанных с алюминием и их переход в обычные парамагнитные  $[AlO_4]^{0-}$ -центры (Лютюев, 2004). На диаграмме соотношения содержания алюминиевых центров и коэффициента  $K_T$  фигуративные точки, отвечающие различным типам кварца распадаются на две области (рис. 1). В первой области мы наблюдаем прямую корреляционную зависимость между содержанием алюминиевых центров и  $K_T$ . Очевидно, что существенный вклад в содержание алюминиевых центров здесь вносят алюмоводородные разновидности дефектов, переходящие в парамагнитное состояние после высокотемпературного отжига и облучения. В эту область попадают околосредовой кварц и дымчато-цитриновые кристаллы. Для второй области точек характерен широкий диапазон значений  $K_T$  при относительно узкой вариации содержания алюминиевых центров и, следовательно, отсутствие корреляционной зависимости между этими величинами. Общему содержанию алюминия во втором случае отвечают в основном алюмощелочные разновидности дефектов. В данную область попадают гигантозернистый молочно-белый, первичный мелкозернистый, стекловидный, гранулированный, высокопрозрачный реликтовый кварц и дымчатые кристаллы.

Таблица 1. Содержание структурных примесей в кварце

Характеристика кварца	Число проб	$[AlO_4]^{0-}$ центры		
		$C_1$ , усл.ед.	$C_2$ , усл.ед.	$K_T$
Первично мелкозернистый (согласные жилы)	11	$\frac{7-23}{13}$	$\frac{18-45}{32}$	$\frac{1.2-3.6}{2.5}$
Гигантозернистый молочно-белый слабопрозрачный (согласные жилы)	9	$\frac{12-29}{17}$	$\frac{25-58}{35}$	$\frac{1.1-3.8}{1.9}$
Гигантозернистый стекловидный(согласные жилы)	7	$\frac{30-66}{52}$	$\frac{55-76}{68}$	$\frac{1.1-2.1}{1.4}$
Гранулированный (согласные жилы)	15	$\frac{1-36}{19}$	$\frac{10-95}{41}$	$\frac{1.4-3.2}{2.0}$
Гигантозернистый молочно-белый слабопрозрачный (секущие жилы)	22	$\frac{13-41}{24}$	$\frac{22-64}{45}$	$\frac{1.3-2.8}{2.1}$
Гигантозернистый высокопрозрачный (реликты в слабопрозрачном кварце секущих жил)	9	$\frac{17-51}{39}$	$\frac{45-98}{65}$	$\frac{1.0-2.8}{1.8}$
Гигантозернистый полупрозрачный околосредовой	7	$\frac{46-119}{76}$	$\frac{68-161}{123}$	$\frac{1.2-2.8}{1.7}$
Горный хрусталь (дымчатые кристаллы)	12	$\frac{15-63}{33}$	$\frac{29-101}{57}$	$\frac{1.2-3.1}{1.8}$
Горный хрусталь (дымчато-цитриновые кристаллы)	8	$\frac{60-116}{90}$	$\frac{144-359}{268}$	$\frac{1.8-3.8}{3.0}$

*Примечание:*  $C_1$  – содержание алюминиевых центров в кварце измеренное в пробах после отжига 500°С и облучения дозой 30Мрад;  $C_2$  – содержание алюминиевых центров в кварце измеренное в пробах после отжига 1000°С и облучения дозой 30 Мрад;  $K_T$  – коэффициент термической активации алюминиевых центров ( $C_2/C_1$ ). В числителе интервал, в знаменателе – среднее значение.

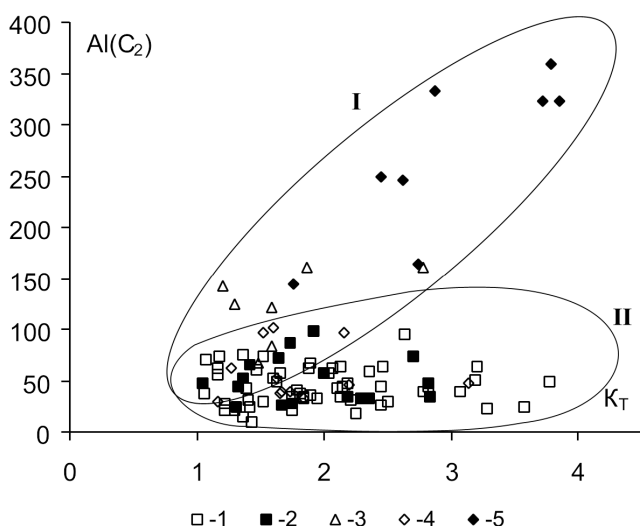


Рис. 1. Соотношение содержания  $[AlO_4]^{0-}$ -центров в кварце и коэффициента термической активации ( $K_T=C_3/C_2$ ) для различных типов жильного кварца: 1 – гигантозернистый молочно-белый согласных жил, стекловидный, гранулированный, первично-мелкозернистый; 2 – гигантозернистый молочно-белый секущих жил, высокопрозрачный реликтовый; 3 – околосредовой; 4 – дымчатые кристаллы; 5 – дымчато-цитриновые кристаллы.

Таким образом, различные типы жильного кварца приполярноуральских месторождений дифференцированы как по общему содержанию алюминиевых центров, так и по их алюмощелочной специализации.

Работа поддержана грантами Президента РФ «Молодые кандидаты наук» МК-1044.2005.5.

#### ЛИТЕРАТУРА

Вахидов Ш. А., Гасанов З. М., Самойлович М. И., Яркулов У. Радиационные эффекты в кварце. Ташкент: ФАН, 1975. 188 с.

Кузнецов С. К. Жильный кварц Приполярного Урала. СПб.: Наука, 1998. 203 с

Лютюев В. П. Особенности вхождения примесей алюминия в кристаллическую структуру минералов кремнезема // Материалы Междунар. семинара «Кварц, кремнезем». Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 28—31.

Раков Л. Т. Поведение парамагнитных дефектов при термическом отжиге кварца // Кристаллография. 1983. Т. 34, вып. 1. С. 260—262.

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

## РЕДКОМЕТАЛЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТИТОВ ВУЛКАНА КЕРИМАСИ (ВОСТОЧНО-АФРИКАНСКИЙ РИФТ, С.ТАНЗАНИЯ)

Купцова А.В., Петров С.В.

СПбГУ, Санкт-Петербург, [irbis\\_313@mail.ru](mailto:irbis_313@mail.ru)

Исследование редкометалльной минерализации проводилось в элювиальных отложениях кратерных фаций паразитических конусов карбонатитового вулкана Керимаси (Северная Танзания). В работе применен шлиховый метод опробования, который позволил впервые выделить и проанализировать редкие минералы эффузивных карбонатитов (карбонатитовые туфы и туфобрекчии) и базальтовых лито- кристаллокластических туфов (содержащих, в том числе, и обломки кальцитовых карбонатитов).

В тяжелой немагнитной фракции шлихов обнаружены: бастнезит, кальцитрит, бадделейт, пироклор, перовскит, титанит, апатит, флюорит, барит, кальцит.

Минералы группы пироклора были классифицированы по габитусу и морфологии поверхностей. Выделено три группы: кристаллы октаэдрического, кубооктаэдрического габитуса и кристаллы с комбинацией граней (111), (100), (110). Последние две грани всегда имеют подчиненное значение, по отношению к граням октаэдра и наблюдаются лишь в комбинациях с ним (рис. 1a,b,c).

По морфологии поверхностей минералы группы пироклора не отличаются разнообразием, в отличие от пироклоров из древних карбонатитов и их кор выветривания. Различаются кристаллы: 1) с неразвитым микрорельефом, гладкие, с острыми ребрами; 2) с мелкочешуйчатым рельефом, «округленными» ребрами; 3) пористые, с червеобразными углублениями (рис. 1d,e,f).

Химический состав пироклоров прослежен по результатам 11 микрозондовых анализов (табл. 1). Состав пироклоров существенно не отличается как друг от друга, так и в пределах одного зерна. Они характеризуются низкой дисперсией содержаний Na, Ca, Ti, Nb и Al. По соотношению главных катионов в позиции В изученные пироклоры относятся к подгруппе собственно пироклоров ( $Nb+Ta > 2Ti$ ).