

# ВОПРОСЫ НАДЕЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ФОРМ И КОЛИЧЕСТВЕННЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ПРИРОДНЫХ КВАРЦАХ

*Крылова Г.И.*

ФГУП «ВНИИСИМС»,  
г. Александров Владимирской области

## *Введение*

Кварц наряду с полевыми шпатами относится к самым распространенным минералам в масштабах литосферы. Изучение его как минерального вида и как полезного ископаемого проводится широко и всесторонне [1, 10, 12, 30, 33, 41, 42, 47, 48, 50 и др.]. Характеристические сведения по кварцу используются для генетической идентификации разнообразных геологических образований, при выяснении РТХ – параметров процессов минерогенеза и их градиентности. Нельзя переоценить его роли в познании общих закономерностей кристаллофизики и кристаллохимии минералов. Уникальная полигенность кварца и вариации его свойств делают правомерным употребление обозначений «кварцы», подобно как «алмазы», «корунды», «бериллы» и др.. В утилитарном смысле как минеральное сырьё многоцелевого назначения особый интерес представляют кристаллы с пьезооптическими свойствами и прочие разновидности неметаллоносного или нерудного кварца, относительно стерильные по содержанию элементов-примесей (ЭП). Они относятся к разряду стратегических, весьма дефицитных видов сырья, использующегося в более чем 400 видах изделий для техники. Для каждого из них соответствуют определенные требования к качеству кварцевых продуктов, которое улучшается путём применения многих методов обогащения [9, 12, 30, 39, 40, 48]. Набор и комплексирование их осуществляется в зависимости от генетически предопределенных характеристик кварца. Отправными пунктами служат сведения о типах кварцнесущих пород и данные о компонентах (в виде структурных примесей или инородных включений), определяющих состав исходного материала. Корректность сведений по разным свойствам кварцев предопределяет адекватность решения многообразных взаимосвязанных научных проблем теоретического и прикладного уровня.

Прагматический интерес к минералу кварцу подразумевает обоснование перспектив освоения потенциальных объектов и прогнозирование в них потребительских достоинств продукции. Соответствующие вопросы разрабатывались в процессе НИР ВНИИСИМС, поскольку институт вплоть до 2006 г был головной научной организацией СССР и РФ по кварцевому сырью. В институте постоянно осуществлялся сбор и анализ многоплановой научной информации по кварцам, включая методы их изучения. Кроме того, здесь были условия эмпирически проверять некоторые из них и пользоваться достижениями по синтезу искусственного кварца [2, 13, 17, 30, 39, 50 и др.]. Надо заметить, что из-за грифов секретности доступ к отчётным материалам был до ~1995 г. ограничен. Да и выходившие печатные работы страдали отсутствием необходимых привязок, т.к. названия объектов, как правило, зашифровывались. В предлагаемой статье реализуется возможность применить накопленный опыт по оценке особенностей химического состава природных кварцев разного генезиса. Их большая часть относится к традиционному кварцевому сырью. По прочему привлекаются и литературные источники, среди которых выбраны те, что содержат наиболее обширные блоки анализов по кварцам или где решаются вопросы методического значения. Наряду с несомненной важностью осмысления типоморфизма разных кварцев вообще, это делается и с учётом того, что нельзя оставлять без внимания попутные кварцевые продукты, особенно – «хвосты обогащения» некоторых рудных ГОКов.

Традиционное кварцевое сырьё – это монокристаллы и многообразные массивные агрегаты, включая близкие по составу к мономинеральным кварциты. По профилям использования оно подразделяется на плавленное (для выплавки особо стерильных кварцевых стекол, применяющихся в электронных, радиотехнических и оптоволоконных изделиях), варочное (для многокомпонентных стекол, керамических и прочих материалов), шихтовое (для синтеза бесцветных и окрашенных кристаллов), пригодное для получения поли- или монокристаллического кремния, а также кристаллосырьё с пьезооптическими свойствами.

Ведущими геолого-промышленными типами нерудного кварцевого сырья являются: 1 – кварцевые жилы, сложенные крупно- или гигантозернистым кварцем, неоднородные по структурно-текстурным параметрам, поскольку бывают в разной мере преобразованными за счет наложенных процессов динамометаморфизма или хрусталеобразования; 2 – жилы с относительно однородным средне- или мелко- (до тонко-)зернистым кварцем, претерпевшем рекристаллизацию с грануляцией, что, впрочем, не исключает и их исходно грануломорфную природу; 3 – кварцевые массы как составляющие порообразующие компоненты некоторых (в основном – слюдоносных, слюдяно-керамических, иногда – редкометалльных) типов пегматитов и силекситов; 4 – порообразующий кварц кварцитов; 5 – монокристалльное сырьё. В упрощенной терминологии далее им будут соответствовать подразделения: 1 – жильный крупнозернистый, 2 – жильный гранулированный, 3 – пегматитовый или силекситовый, 4 – кварцитовый – для полизернистых образований и 5 – горный хрусталь. Следует также заметить, что у каждого типа кварцев есть ряд подтипов, да ещё и со специфическими региональными вариантами

За последние 50 лет кварцевое сырьё всех видов изучалось многопланово и активно. Накоплены сведения о генетических отличиях кварцев, крупные блоки разнообразных аналитических данных, устанавливающих вещественные составы и видовое разнообразие дефектов, чем в комплексе и обусловлены технологические свойства кварцев. На сертификацию исходных и конечных продуктов созданы методические рекомендации, инструкции и ТУ (технические условия) [см. в 9, 31, 34, 39, 40, 45]. Есть много материалов по конкретным методам исследований кварца [2, 5, 8, 11, 15, 29, 31, 35, 36, 41, 42, 47; патенты №№ RU – 2145105 – С1, 2000 г., 2131779 и 2132236, 1999 г. и проч.], разного рода и назначения сводок с данными прикладного уровня по кварцевому сырью [9, 10, 23, 37, 43, 44, 48] или по кварцевым концентратам из определённых комплексов пород [4, 6, 7, 14, 25-28, 38, 49]. Несмотря на изобилие печатной и рукописной литературы, посвященной каким-либо характеристикам кварца, существенным пробелом является отсутствие современных обзорных работ и теоретических обоснований к выводам о реальности вхождения в кварцы значительных количеств ЭП (при ограниченной изоморфной ёмкости кварцевой решётки), о позициях в ней неструктурных примесей или кластеров, о природе, распределении и количественных соотношениях там сопряженных дефектов и т.п. Нередко информативность спектроскопических аналитических данных, выполненных даже одним и тем же методом, вызывает сомнение из-за их несопоставимости или несоответствия результатам, полученным другими путями. Приступать же кому бы то ни было к масштабным обобщениям исключительно трудно, поскольку исполнителями часто применяются разные способы подготовки и методики анализов проб. Да и отсутствие единых эталонов в аналитических лабораториях предопределяет отношение к получаемым результатам как к данным качественного уровня, которые трудно использовать в сравнительных целях. В этой связи не выдерживают критики ряд находящихся в настоящее время в обиходе патентов, инструкций, методических пособий и ТУ, регламентирующих оценку качества кварцевой продукции. Их пора пересмотреть или дополнить, учитывая новые научные концепции и возможности более совершенного современного приборного обеспечения аналитических исследований.

В статье основное внимание сосредоточено на вещественном составе и надежности методов его калькуляции в полизернистых кварцевых образованиях. Её целевое назначение:

1. Показать распространённые ошибки по оценкам содержаний ЭП в кварцах из генетически разных образований;
2. Обсудить некоторые причины некомплементарности данных по количественному определению структурных ЭП в разнотипных кварцах методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР);
3. Поднять вопрос о доработке или отзыве инструкций НСОММИ по методу ЭПР, предназначенных для перевода спектроскопических данных в количественно-весовые содержания структурных ЭП кварцев;
4. Обосновать целесообразность и неотложность постановки методических исследований с разработками современного уровня инструктивных документов по оценке структурных примесей, для чего превентивно подготовить эталоны по ведущим природным разновидностям с учётом специфики дефектности кварцев разного генезиса.

Опорными материалами служат базы данных ВНИИСИМС. В них первоначально включалось до более пятидесяти тысяч анализов, выполнявшихся для изучения общего вещественного состава кварцевых концентратов (крупки размерностью 0,1 – 0,4 мм) химико-спектральным (х-с) и атомно-абсорбционным (аас) методами. Но их большая часть относилась к исходному состоянию проб, когда в тех присутствовали полиминеральные сростки (или примазки) и даже самостоятельные инородные фазы. Количество примесей в исходном материале менялось в произвольных пропорциях, потому для сравнительных целей по оценке свойств кварцев подавляющая часть анализов была забракована. В рабочей базе данных были оставлены лишь порядка десяти тысяч, в которых содержания сумм минералов-примесей (МП) отвечали пределу  $<0,00n\%$ , где  $n = <1-3$ . Последние определялись благодаря полным или сокращённым минералогическим анализам и петрографическому изучению шлифов. Как правило, к ним дополнительно использовались другие необходимые характеристики качества кварцевых концентратов. Среди них важная роль принадлежит показателю относительной прозрачности кварцев, определяемому через коэффициент светопропускания –  $K_{сп}$  [см. в 20, 39], рассчитывавшемуся практически к каждой пробе изучаемого материала. Менее массово, но всё же в значительных объёмах выполнялись исследования по показателям содержаний растворимых и летучих компонентов (анализы микрохимии водных вытяжек, газовой хроматографии, вакуумной декрептофонии и масс-спектрометрии, соответственно – 600, более 300, 150 и около 100) и замеров потерь при прокаливании при 950°C (ппп. ~ 5000 данных). Важно также, что накапливаются (их уже ~150) анализы состава кварцев, выполненные методами ICP – AES, -MS, позволяющие на самом точном уровне оценивать содержания до 60 ЭП, вместо 9–13 в прошлые годы.

В ракурсе поставленных задач приоритетными являются данные о тех ЭП, которые входят в кварцы как структурные примеси. Они отражают физико-химические условия минерагенеза и обуславливают качество конечных продуктов передела кварцевых концентратов. Для этого предпринималось изучение кварцев разными спектроскопическими методами, в т.ч. ЭПР и люминесцентными (РЛ – рентгено и ТСЛ – термостимулированными), оптической и электронной микроскопией (ЭМ), локальной радиографией и другими,

позволяющими оценивать характер и степень дефектности исследуемых образцов. В настоящее время можно оперировать порядка 500 анализов ЭПР, 170 (или >2500 замеров спектров) РЛ, 700 снимков ЭМ и т.д. Описания методик упомянутых видов анализов имеются в [2, 5, 9, 18, 20, 21, 30, 35, 39, 40], поэтому их теоретические обоснования здесь не обсуждаются.

В тексте статьи далее используются аббревиатурные сокращения: ВМОС (включения минералообразующих сред, в том числе – ГЖВ – газовой-жидкие), ГН – газонасыщенность (содержание летучих, способных к возгонке компонентов, определявшихся при 1400°C). ПЦ и ЦЛ – парамагнитные и люминесцентные центры по данным ЭПР и РЛ и  $C_{Al}$ ,  $C_{Ti}$ ,  $C_{Ge}$  – содержания структурных ЭП в общем выражении, а дифференцированные их обозначения указываются в авторских вариантах из цитируемых работ.  $\Sigma ЭП$  – сумма по валовым химическим анализам (обычно на 11 ЭП, в ppm = 10<sup>-4</sup>%). Обозначения кварцев: ГХ – кристаллы горного хрусталя (= кристаллосырьё), ПК, ДМП, ОГП, ГрН, РГМ – жильные образования с разновидностями первичной кристаллизации, перекристаллизованными в связи с динамометаморфизмом, околонедрово перекристаллизованными, гранулированными нерудными и грануломорфными рудными соответственно; ПП и ПЯ – пегматитовые породообразующий и ядерный, С – силекситовый; ГП – породообразующий из гранитоидов, Кв/МП или Кв/П – кварцитовый метасоматически перекристаллизованный или в целом породообразующий кварцы. Зернистость указывается: т/з, с/з, к/з, г/з – от тонкой до грубой.

### ***Общие сведения о методическом обеспечении и результативности исследований***

Прежде всего, надо отметить, что мероприятия по количественной оценке ЭП кварцев непременно требуют специальных методических подходов и прецизионного исполнения. Содержания ЭП в кварцах так малы, что на результаты анализов их состава влияют многие причины. К ним относятся: сорбционные свойства, способность к адгезии пыли, наличие в матрице кварцев аморфизованных продуктов, большой диапазон по степени кристалличности и своеобразных вариантах дефектности, контролирующей растворимость (в дальнейшем также плавкость стекол и сроки службы изделий), резко различная радиационная устойчивость, большие возможности к рекомбинации дефектов и, в частности, – ПЦ и ЦЛ, и т.д. [см. в 1, 2, 5, 10, 12, 29, 33, 41, 48, 50]. Важно понимать, что кварц обладает разными соотношениями ионной и ковалентной межатомными связями, имеет весьма жёсткую, ограниченную по изоморфной ёмкости решётку, куда почти нельзя вместить элементы с крупными ионными радиусами (как К, Rb и др.), но в нём возможно нахождение разных кластеров или неструктурных фаз. Содержания ВМОС могут значительно влиять на валовый химический состав, и тем более – включения других минералов. Изучение кварцев рекомендуется превентивно осуществлять комплексно методами минералогии, петрографии и термобарогеохимии, с применением ЭМ и лазерной ультрамикроскопии, рентгенофазовых а также других современных методов анализов.

В начальную стадию подготовки проб, т.е. крупки кварцевых концентратов размерностью в +0,1 мм, входят такие операции как дробление, истирание, промывка. Оптимальность их осуществления зависит от сведений о формах границ и крупности зёрен кварца, характере их сростков или прорастания другими минералами, о составах ВМОС, их распределении и т.д. Удобный способ – термодробление не всегда бывает самым рациональным, если НИР сосредоточены на особенностях типоморфизма кварцев. Прогрев при  $\geq 750^\circ\text{C}$  может стимулировать некоторые диффузионные явления, а использование серебряных лодочек – сорбирование кварцем Ag. На некоторых наших пробах мы получали заражение серебром в почти 30 раз: от фоновых  $\leq 0,2$  ppm до 14 ppm. Впрочем, системных работ в этом отношении ещё никем не проводилось, да и материалы ВНИИСИМС сугубо фрагментарны.

Относительно истирания проб в ступках из агатов и яшм сведения старые, но они получены благодаря специальному изучению соответствующих вопросов в бывшем ВНИИстекло. Там установлено, что от яшмовых кварц заражался в ~2 раза по Ti, Al, Mn, в 6 раз – по Mg, в 13 раз – по Na, а по Fe и K аж в 20-30 раз. Эти ступки, конечно, исключаются безоговорочно. А вот агатовые – используются часто. При высокой – до  $10^{-5}\%$  – чувствительности контрольных анализов в них отмечалось заражение кварца железом в 2-7 раз и довольно значимо – по Ca, Na, Mg. Но совсем не проверено: поступает ли в пробу аморфизованный кремнезём или какие-то прочие ЭП, что может трансформировать затем некоторые спектроскопические показатели. Во всяком случае, специализированные лаборатории пользуются ступками из кристаллов искусственного кварца или из кварцевых стёкол.

Особая склонность дроблёного кремнезёма к сорбции проявляется во многих случаях [1, 10, 33, 43, 48 и др.], в том числе при промывке проб. На серии образцов к/з ПК и ДМП кварцев это было зафиксировано и у нас, когда для одной из партий применялась промывка только дистиллированной водой, для другой – первое отмучивание проточной, затем – трёхкратная промывка дистиллятом. Выяснилось, что и при кратковременной обработке водопроводной водой все пробы увеличили содержания Na, K, Ca (кроме Li) на 10-90%. При оценке потребительских свойств кварцев, как правило, применяется обработка кварцевой крупки получасовым кипячением в кислотах [30, 39, 40], предшествующая изучению её разными видами анализов.

Следующие затем стадии обогащения подразделяются на предварительную и глубокую [39, 40]. Первая, не применяя особенно агрессивных сред, предполагает в основном удаление карбонатных и магнитных, плёнок ожелезнения (МП), пыли и ГЖВ из трещин. Вторая состоит из многих вариантов сепараций, флотаций длительной обработки концентрированными кислотами, иногда – с хлорированием или хлоридизированием при  $\geq 1000^\circ\text{C}$ , часто включает высокотемпературные – до  $1200^\circ\text{C}$  обжиги и проч. методы. Каждая обогатительная операция вносит какой-то вклад в изменение исходных свойств кварцев, что важно учитывать при сравнительном анализе результатов, получаемых для проб, проходивших разные способы подготовки.

Влияние МП, как известно, можно рассчитать исходя из весов минерала при определённых размерах его фракций в изучаемых концентратах. Труднее выявляются плёночного уровня примазки и микровростки внутри гранул. Среди последних оказываются МП как первичного, так и техногенного происхождения (за счёт обогатительного передела), включая т.н. неструктурные фазы (НФ) коллоидной природы. Диагностика их не обходится без применения ЭМ [2, 21, 50].

О влиянии ВМОС на валовые составы кварцев системных данных мало. На опыте работ с разными видами кварцевого сырья было установлено, что содержания, размерность, фазовый и компонентный составы ВМОС меняются в очень широких пределах. Оперативно о содержаниях ВМОС или ГЖВ судят по прозрачности кварцев, измеряемой через  $K_{сп} = 0 - 100\%$ . Этот показатель имеет значимые отрицательные коэффициенты корреляции с ГН и ппп. Конкретные материалы о последних приведены в [20, 50] и в «Тр. 12-ой МК по термобарогеохимии», 2005 г. В суммарных значениях ГН для проб с предварительным обогащением составляет от порядка 130 до  $>1000$  ppm в полизернистых разновидностях и до 50–100 ppm в ГХ. В работе [20] внесено предложение об изменении нормативов ТУ [40] по ограничению пределов ГН для плавочных кварцев до 250 ppm, а после глубокого обогащения летучих компонентов в них должно оставаться не более 10–70 ppm. Надо иметь в виду, что в результате процессов передела происходит удаление или разложение ВМОС с диссоциацией и последующей диффузией некоторых составляющих компонентов, вплоть до вхождения их в структурные дефекты кварцев.

В нерудном сырье установлено, что в составе ГЖВ находятся в разных сочетаниях растворимые соединения с Na, K, Ca,  $\pm\text{Mg}$ , Fe, Li. Изучение по сериям проб  $K_{сп}$  и суммарных количеств Na + K + Ca в к/з кварцах выявило, что снижение  $K_{сп}$  на ~ 6% увеличивает долю этих ЭП на ~ 1,5 ppm, а при изменении его на 10% – уже на 5 ppm. Привлекая в расчёты (!довольно старые) данные по микрохимии водных вытяжек можно прогнозировать вхождение в валовые составы нерудных кварцев за счёт ВМОС до 4 – 5 ppm Na, 3 – 5 Ca, 2 – 3 K и 0,2 – 0,8 Mg. А вот современными методами исследований с применением ICP MS [22] по золоторудным жилам доказывался переход в растворы гораздо большей группы ЭП: Na, K, Mg, As, B, Rb, Cs, Mo, Ge, Tl, Li, Sc, Ga, Zr, Y, Al и даже редких земель. Похоже, не все они – компоненты ВМОС, но и пока не ясно за счёт чего они оказались в растворах. При анализе кварцевого материала жил, однако, такой прецедент выявлен.

Для нужд кварцевой отрасли валовые составы кварцев обычно анализировались по методике ГИРЕДМЕТ [39], предусматривающей применение х-с -метода в комбинации с аас на щелочные ЭП. В большинстве лабораторий определялись 11 ЭП (Al, Ti, Ge, Fe, Mg, Mn, Cu, Ca, Na, K, Li), реже + Cr, Ni, Co, Pb, учитываемых как основные регламентирующие качество сырья примеси. Главным аналитическим центром долгое время была лабораторная база ЦУГРЭ (с. Новоалексеевское Свердловской обл.). Там выполнялись минералогические исследования и анализы кварцевых проб х-с и аас- методами. Последние частично дублировались в разных организациях, что в дальнейшем позволяло достаточно оправданно и корректно делать их математическую обработку. Целенаправленная проверка аналитических материалов для контроля надёжности и сопоставимости результатов разных лабораторий предпринимались в период с ~1986 по 1995 г. Между действовавшими тогда лабораториями ЦУГРЭ, ПУГРЭ, ВНИИСИМС, ГОСНИИКС, в том числе и на перерабатывающих кварц заводах «ЭЛВАКС» и «ЛИСМА» пределы ошибок по отдельным элементам составляли 10-50%. Их допустимыми пределами считались вариации значений, не выходящих за порядок данных на каждый элемент. Суммарно это могло быть до двух-трёх раз, что для природного сырья расценивалось как приемлемые разбросы. Наиболее существенными были расхождения по Ca, иногда – Ti и Na с Al. Единичные контрольные анализы выполняли лаборатории ИТЭФ и Института сверхчистых материалов (Москва). Прочие лаборатории не котировались и данные некоторых из них, поступавшие вплоть до 1995 г., в конце концов, были полностью или частично забракованы (х-с анализы ИГ Коми НЦ УрО РАН и Кыштымского ГОКа, количественные спектральные анализы ВСЕГЕИ, ИМГРЭ, ИГЕМ и др.), хотя они и опубликованы в [10, 23, 30, 42, 44, 46 и др.]. Отметить стоит такой признак добротности валовых химических анализов как соотношение показаний  $\text{Al} > \text{Na}$ . Обратное возможно только при существенном загрязнении проб из-за МП, в полизернистых кварцевых образованиях, находившихся в корях выветривания, и в некоторых синтезированных монокристаллах [9, 17]. Во всех других случаях такие анализы нужно относить к браку.

С развитием новой техники понадобились точные данные о B, P, Zr, Ba, Sr, U и др. ЭП и силами ВНИИСИМС в 1998 г. были активизированы поиски организаций, способных анализировать кварц новыми современными методами. Это было осуществлено на базе химической лаборатории РНЦ «Курчатовский институт» под руководством ныне покойного д.х.н. Э.Г. Чудинова, а теперь – А.В. Бобкова. Благодаря финансированию

наших НИР со стороны Департамента по нефти, газу и минеральным ресурсам Х-МАО в РФ впервые стали массово делать анализы методом ICP AES (атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой). За эталон был взят IOTA- кварц США, т.к. других в РФ просто нет. Контроль качества анализов проводился в Германии («Dorfner Company») и в США («Quartz Technology», Inc). Опыт Курчатковского НЦ затем был использован при создании лабораторного комплекса в ОАО «Полярный кварц». Сейчас эти две лаборатории уже можно бы считать как арбитражные, поскольку там анализируются пробы из многих регионов. Но именно на кварц они до сих пор не сертифицированы, хотя в надёжности их данных сомнений нет. Прочие лаборатории некоторых институтов пока только набирают необходимый опыт, обслуживая свои нужды.

ВНИИСИМС в процессе выполнявшихся НИР иногда использовал некоторое количество данных нейтронно-активационного, специальных химанализов, позволяющих определять ряд TR, U, As, Sb, F, Cl, I, Au, и локальной радиографии (на Li, B) [18, 30, 48]. Получаемые результаты большей частью непосредственно не перепроверялись. Но в дальнейшем применение методов ICP MS по очищенным кварцам подтвердило сходство в порядке значений по многим ЭП. В частности то, что пределы содержаний U, Th, Sc, Rb, Cs, Au, Ag, Ga, Hf, PЗЭ не превышают пределы  $n \times 10^{-8} - 10^{-6}\%$ ; As, Sb, F, Hg –  $n \times 10^{-7} - 10^{-6}\%$ ; большинство элементов-металлов –  $n \times 10^{-6}\%$ ; В и Р –  $n \times 10^{-6} - 10^{-5}\%$ , а такие как Mg, Ge и Ti чаще фиксируются в  $n \times 10^{-4}\%$ , хотя иногда – в  $n \times 10^{-5}\%$ , как и щелочные ЭП; Al обычно – в  $n \times 10^{-4} - 10^{-2}\%$ . А вот, опыт по применению результатов количественных спектральных анализов, выполнявшихся в 1987-90 гг. в ИМГРЭ и в других лабораториях, был неудачным. Оказалось, что по многим ЭП данные завывались на 2 – 3 порядка из-за неподходящих эталонов. Потому аналогичные издержки есть основания ожидать и в ряде публикаций, например, содержащих обобщенные материалы [24, 26, 42, 46 и др.]. Вместе с тем в настоящее время замечено немало ошибок в интернетовских рекламах, что делается иногда и простым перемещением запятой в обозначениях количеств ЭП. Их можно принять и за нечистоплотный рекламный трюк, но есть они и как бы нечаянные. Так, лаборатория завода ЛИСМА в своих ведомостях выдаёт значения некоторых ЭП в  $n \times 10^{-2} - 10^{-3}\%$ , тогда как всегда они учитываются уже только в  $n \times 10^{-4}\%$  (ppm). Незамеченные такие «опечатки» сразу выводят кварцы по составу в разряд «особо чистых» и далее эти сведения переходят из отчёта в отчёт, а потом – в публикации. По мере возможностей ВНИИСИМС контролировал подобные дезинформации, но теперь никакой кураторской деятельности в РФ по кварцу не предусмотрено.

Проблемы вхождения в кварцы структурных ЭП и их там поведение исследовались многими методами [12, 13, 18, 30, 32, 34-36, 41, 42, 50 и др.]. Подробный обзор их результативности имеется в отчёте ВНИИСИМС за 2001г. (Крылова Г.И. и др. «Изучение физико-химических свойств основных типов кварцев Приполярного Урала с целью разработки рекомендаций по их рациональному обогащению», кн. 1 и 2) и в [10, 12, 18, 27]. В тематике НИР ВНИИСИМС наиболее широко применялись ЭПР и люминесцентные [5, 45], курировавшиеся профильными специалистами-физиками – С.Л. Вотяковым и Л.Т. Раковым. Понимая, как важно изучать не только каждый из примесных дефектов непосредственно, но и их взаимовлияние, они пришли к решению выполнять исследования по особой методике подготовки проб: проводя после традиционной кислотной обработки крупки получасовые отжиги при 300°, 450°, 600°, 950° и 1200° С (единично – до 1400° С) и  $\gamma$ -облучение в  $10^6$  и  $10^8$  рад (= 1 Мрад и 100 Мрад). Дозы облучения соответствовали обычным для изучения ЭПР-эффектов ( $\gamma=10^6$  рад) и тем максимально граничным ( $\gamma=10^8$  рад), при которых образцы достигают уровня насыщения и далее кинетические эффекты становятся практически не видными [29, 31, 45]. Комплекс исследований (ЭПР + РЛ + ТСЛ ± ЭМ, РСА, ИКС и проч.) для разнородностей кварцев ПК, ДМП, ОГК, ГрН и ГХ позволил наметить ряд закономерностей по перестройке у них дефектов, по признакам приуроченности ЭП к каркасу или каналам в решётке кварцев и др. [12, 35 и др.]. Ранее (по несколько упрощённой методике) подобные НИР ВНИИСИМС проводил с украинским коллективом ИГФМ – А.Н. Тарашаном, В.В. Мазыкиным, Г.В. Кузнецовым, Г.Т. Остапенко. Часть соответствующих материалов вошли в [18, 21 и в сб. тезисов «Минералогия кварца», 1992 г.]. Кроме того, во ВНИИСИМС в прошлые годы было сделано >1000 анализов ЭПР по кристаллосырью при участии М.И. Самойловича, А.И. Новожилова и А.М. Семенковича [13, 27, 30 и др.]. В итоге, пробираясь нередко «методом проб и ошибок» ВНИИСИМС наработал сравнительные материалы и немалый опыт.

В ранге директивных документов по пересчёту данных ЭПР-спектроскопии на количественные весовые значения структурных ЭП существуют инструкция и методические рекомендации, разработанные ВИМС и утверждённые НСОММИ [31, 45]. Но располагая обширными базами данных по химическим составам кварцев и сопоставляя их с результатами ЭПР, во ВНИИСИМС уже к 1990 г. усомнились в надёжности последних. Было немало фактов, когда по ЭП выдавались на  $S_{Al}$  гораздо более высокие количества, чем их содержалось по валовым химическим анализам, а по  $S_{Ti}$  и  $S_{Ge}$ , напротив, пониженными. В конце концов, это увидели и другие (см в [5 и 12]), но на доказательства ошибок затрачено было, как видим, около 15 лет. Суть главной ошибки заключалась в том, что не учитывалась общая разнообразная дефектность кварцев. За контрольный стандарт, подготовленный во ВНИИФТРИ, брался образец высокопримесного совершенного строения монокристалла (?) из пегматитов. В нем было Al = 130 ppm, Ti = 9,6 ppm, Ge = 0,26 ppm. А измерять пришлось полизернистые кварцы с разной дефектностью и кристалличностью, где содержания ЭП бывают на 1-2 поряд-

ка ниже. Принимая во внимание диалектическое развитие науки, когда «факты накапливаются – закономерности познаются», не универсальность документов НСОММИ признал и один из их авторов – Л.Т. Раков [12, 35, 36]. Он предложил свою теорию существования активных / пассивных и стабильных / нестабильных спаринг – дефектов, контролирующих формирование ПЦ. Несколько иначе к объяснению явлений рекомбинации дефектов в зависимости от степени кристалличности кварцев подошел В.П. Лютоев (ИГ Коми НЦ [12, с. 28–31]. В дальнейшем эти новые взгляды предстоит попытаться использовать при разработке будущих методических рекомендаций.

В настоящее время часть лабораторий (МГУ, ВИМС, ИГ Коми НЦ УрО РАН) выдает результаты по инструкции НСОММИ в весовых значениях ЭП, другие (ИГЕМ, ОИГГим) – в условных или единицах сп/г. Сравнить их исключительно трудно, т.к. методические приёмы везде несколько трансформированы, хотя и с соблюдением температурных параметров измерения: 300К и 77К, как это рекомендовано в [45]. Вместе с тем, ИГ Коми НЦ УрО РАН работает на радиоспектрометре SE/X 2547 с предварительным часовым отжигом проб при 500 – 530°C и 1000°C, а дозы  $\gamma = 30$  Мрад и 0,5 Мрад (для Ge). В ОИГГим СО РАН – без отжигов, с дозами 2 и 10 Мрад, на спектрометре «Radiopan» SE/X 2544. В МГУ данные получены на спектрометре Varian E-115 с принятыми дозами радиационного насыщения ПЦ: на Al-центры с  $\gamma = 10^5$  Гр; на Ti-центры –  $10^4$  Гр, а для Ge-центров –  $2 \times 10^3$  Гр. В ВИМС регистрация и измерение концентрации ПЦ производится по записанным спектрам на приборе ER-420 («Брукер»), во ВНИИСИМС, в ИГЕМ, в ИГФМ, во ЦНИИГеолнеруд работы осуществлялись на приборах РЭ-1301, 1306. Дозы облучения менялись от  $10^3$  до  $10^7$  Гр. Как пример неувязки полученных результатов даже по одним и тем же пробам, приводится таблица № 1 с использованием данных из [9, 14].

Таблица 1

Сравнительные данные по примесному составу кварцев Карельского региона

№№ проб	C <sub>Al</sub> =сп/г		C <sub>Ge/Li</sub> сп/г		Валовые содержания по химическим анализам, ppm				Типы кварца
	ИГ Коми НЦ	ОИГГим СО РАН	ИГ Коми НЦ	ОИГГим СО РАН	Al	Ge	Ti	Li	
Пр-50	6-164*	5,05	0,11	1,08*	28	0,4	7,4	0,84	Пегматитовый
Ян-10	15-113	5,74	0,05	1,06*	нет данных				К/з жильный
Хв-129	0-151	7,09	0,37	7,22*	48	н.д	10,3	2,95	Перекристаллизованный жильный
РХ-97/1	0-264	7,07	0,11	2,45*	21	?0,1	2,2	3,5	Гранулированный жильный
РХ-100	4-151	4,45	0,08	1,78	19,4	н.д	10,2	1,8	Перекристаллизованный жильный
Ф-32	3-90	0,97	-	-	58	<0,1	0,4	0,3	К/з жильный сильно замутненный
Щ-2/98	0-134	2,63	0,03	1,79	41	1,1	10,5	0,15	Кварцитовый перекристаллизованный

Результаты C<sub>Al</sub> по лаборатории ИГ Коми НЦ УрО РАН указаны от C<sup>o</sup><sub>Al</sub> (в исходных пробах) до C<sup>s</sup><sub>Al</sub> (отожженных при 1000°C, 1 час, и  $\gamma$ -облученных дозой 30 Мрад), по лаборатории ОИГГим -  $\gamma=10$  Мрад. C<sub>Ge</sub> соответственно по лабораториям – отжиг 500° +  $\gamma=0,5$  Мрад и  $\gamma = 2$  Мрад (с регистрацией трёх разновидностей Ge- ПЦ, из которых C Ge\* – это Ge<sup>3+</sup> – ПЦ, если не фиксируется Ge<sup>3+</sup> – Li<sup>+</sup> – ПЦ.

Валовые химические анализы ЭП в табл. 1 иллюстрируют, что пробы были достаточно неплохо очищены от МП, хотя в тех, где валового Ti  $\geq 7,4$  ppm, очевидно, есть вросстки рутила. Пробы с перекристаллизованным кварцем – заметно более литиевые. Они-то и показывают самые высокие значения C<sub>Al</sub> и C<sub>Ge</sub>, т.е. роль Li<sup>+</sup> как компенсатора выражена значительнее, чем других M<sup>+</sup>. Интересно, что в замутненном кварце (проба № Ф-32) отсутствуют или гасятся ряд обычных ПЦ, в т.ч. ПЦ E<sub>1-3</sub>, O. Особенности таких, а также кварцев серого (!) цвета, проявляются и люминесцентными методами [5]. Значит, нужно искать причины такой специфики в дефектности, возможно – в связи с ВМОС – ГЖВ. Но всё же контрастно различимых закономерностей на приведенных анализах ЭП усмотреть трудно. Можно заметить, что и другие имеющиеся материалы (любезно предоставлявшиеся во ВНИИСИМС Л.А. Данилевской со сведениями по составам карельских кварцев) по ЭП не проявляют какой бы то ни было определённости, например, не подчёркивают фоновых низких содержания Ge и Li в сравнении с другими регионами.

При большем охвате типов ПЦ в разных кварцах информативность расширяется. Например, по данным ОИГГим на карельских пробах наметились следующие тенденции:

- C<sub>Al</sub> = 5,42 в пегматитовых кварцах (10 проб) в среднем выше в ~ 2 раза, чем в кварцево-жильных образованиях (34 пробы), если содержания Li в тех и других были в пределах 0,3–0,8 ppm. Но когда в жильных кварцах (6 проб) литий достигал ~2–5 ppm, то показания C<sub>Al</sub> там резко возрастали, превышая почти в 2 раза таковые в пегматитовом кварце и, кстати, тогда же, и только в них проявляется ПЦ Ti<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup>. В пегматитах вместо него замечен Ti<sup>3+</sup>-H<sup>+</sup> ПЦ, практически отсутствующий в жильных кварцах;
- резко выделяются пегматитовые кварцы по ПЦ Ge: средние значения = 9,7, в жильных – 0,45–0,75, кроме группы «литиевых», где его ~ 2,1;
- по средним содержаниям ПЦ E<sub>1</sub> ( $\pm E_3$ ) изученные кварцы различались не столь существенно. Но вот, кварцы из кварцитов (6 проб) показали наличие только ПЦ E<sub>2</sub>, которого в них обычно более в 2 раза, чем ПЦ

$E_1$  в жильном и пегматитовом кварцах. В кварцитах же наиболее постоянны ПЦ с вакансиями –  $O^-$  и  $O_2^{3-}$ , которые спорадически отмечены в жильном кварце только отдельных месторождений.

Принимая к сведению известные закономерности о том, что влияние на ПЦ оказывают степени пересыщения минералообразующих растворов, геохимическая их специализация и скорости кристаллизации, полученные материалы можно использовать для интерпретации особенностей флюидных режимов, рассматривая в ракурсе того, что в окислительных условиях идет больше катионных вакансий и дырочных центров, тогда как в восстановительных возникают ионизированные примесные центры и электроны проводимости. Однако, расчётные весовые значения структурных ЭП явно сомнительны, что со всей очевидностью видно в [8, 12, 14].

В работе [14] результаты ЭПР интерпретированы в аспекте сравнения качества сырья. Там приведены ПЦ А1 по глубоко обогащённым ПП-кварцам из плагиопегматитов США (= ЮТА-кварц) и по предварительно очищенному ГП-кварцу из гранитоидов Алданского щита – № NH. В них (в условных единицах) оказалось  $C_{Al} \sim 71$  и 18, тогда как по х-с анализам – Al  $\sim 15$  ppm и порядка 150 ppm соответственно. Причинами столь несоответствующих пропорций являются повышенная степень кристалличности первого, а также то, что после глубокого обогащения в нём произошла перестройка дефектов с одновременным удалением ряда ЭП. В итоге это привело к тому, что большинство ЭП фиксируется уже на уровне ppb, и лишь структурные Ti, Ge, Al сохраняются в относительно постоянных количествах [21]. Не учтены, впрочем, и очень интересные данные, полученные на экспериментально синтезированных кристаллах с высокими содержаниями  $\beta$ -фазы, из-за чего в них не фиксируется часть ПЦ с алюминием (см. в [35]). А ведь изучавшиеся гранитоиды содержали как раз кварц, проходивший  $\beta$ - фазовую стадию кристаллизации. Значит, сравнивать показания ЭПР по генетически разнородным пробам и с разными стадиями их обогащения – не корректно, и тем более делать вывод о более чистом составе ГП кварцев.

Тем не менее, для отражения формационной принадлежности оруденения и типоморфных особенностей кварцев материалы ЭПР имеют большие возможности, что подтверждено работами ВИМС на примере рудных объектов. Так, на кварце из вольфрамоносных грейзенов Т.И Гетманская и Л.Т. Раков (см в [12], с. 97) показали зависимость концентраций Al-O<sup>-</sup> и Ti-Li, Ti-H ПЦ от стадий рудогенеза в связи с физико-химическими параметрами минералообразующих растворов, контролируемые условиями открытости / закрытости систем. Факты о более высоких концентрациях ПЦ в закрытых и относительно высокотемпературных условиях объясняются особой благоприятностью ряда факторов для вхождения изоморфных примесей в кварцы. И в таких условиях, подобно как и в пегматитах (см. в [3, 12]) отчётливо повышается общее  $C_{Ti}$  и конкретно – доля ПЦ Ti-H по сравнению с Ti-Li-ми. В условиях же открытых пульсационных систем  $C_{Ti}$  в кварцах всегда уменьшается, в том числе, возможно и потому, что в них часть изоморфных ЭП может перемещаться в интерстициальные позиции. Подобным образом и в оловоносных рудных месторождениях установлены факты, свидетельствующие о том, что на составы и концентрацию ПЦ в РГМ кварцах комплексно влияют разные структурные дефекты (см. в [12] и др. работы О.О. Ставровой–Горячкиной 1994–97 гг.). Там весьма показательными при выделении стадий минерогенеза тоже были соотношения ПЦ Ti с литием или с водородом, причём, кварцы высокотемпературных стадий отличались максимальными значениями Ge-Li и Ti-Li ПЦ, но минимальными Al<sup>+</sup> и  $O_2^{3-}$  ПЦ, т.е. иначе, чем в грейзенах.

Относительно роли дефектности кварцев на вариации получаемых результатов убедительные сведения получены на кварцево-жильных объектах Приполярного Урала. Когда там были проведены достаточно массовые детальные исследования методом ЭПР, то оказалось, что на каждом месторождении фоновые значения  $C_{Al}$  для к/з кварцев типов ПК и ДМП изменяются всего в 2–2,5 раза. Из-за повышенной кристалличности кварца ОГП и монокристалльности ГХ, у которых обычно оказываются и более высокие значения  $C_{Al}$  (хотя валовые количества алюминия у всех кварцев различались несущественно), изменчивость показателей  $C_{Al}$  возрастала до порядка. Кроме того, проведение НИР с усложнённой методикой подготовки проб позволило выяснить ряд других закономерностей, показывающих связь пороговых содержаний ЭП и характером дефектности кварцев. В частности это касается сложных взаимоотношений ионов изоморфного германия с другими дефектами. Оказалось, что при отжигах (особенно с  $T = 1250^\circ C$ )  $Ge^{4+}$  взаимодействует с кислородными вакансиями, создавая ПЦ Ge(III) и активность процесса меняется от особенностей исходных кварцев. По соотношениям  $C_{Ge(III)} / C_{Ge}$  природные кварцы можно расклассифицировать по степени их относительной дефектности. Вместе с тем, на этих данных Л.Т. Раковым [35] выдвинута гипотеза о том, что именно Ge может обеспечивать образование и сохранение  $\beta$ -фазы в относительно низкотемпературных кварцах при их чистоте или с низкими значениями Al. Такой факт немало удивил физиков, поскольку фазовые переходы доказаны как реальность вне температурной зависимости.

Трудности ЭПР – единственного метода, имеющего возможности выдавать количественные значения  $C_{Al} = n \times 10^{-4}\%$ ,  $C_{Ti} = n \times 10^{-5}\%$ ,  $C_{Ge} = n \times 10^{-6}\%$ , состоят в непреложной необходимости соблюдать однотипность методических приёмов. В полизернистых образованиях на разбросы данных ЭПР может повлиять смешение кварцев разных генераций, обусловливаемых стадийностью минерогенеза. Контрольными данными для оценки показателей ЭПР могут служить анализы химического состава проб, проходивших глубокое обогащение с хлорированием кварцевой крупки, в комплексе с материалами люминесцентных исследований.

Учитывая многообразность дефектности кварцев, люминесцентные методы не могут претендовать на определение весовых содержаний ЭП. Они лишь поставляют сведения о наличии, позициях и устойчивости дефектов с конкретными ЭП. Издержки методов люминесценции в том, что модели дефектов строятся на разных косвенных признаках: на корреляции с данными валового химического состава, показаниями ЭПР или ИКС и др., и очень много неясностей ещё остаётся по центрам тушения. Поэтому полностью непротиворечивых моделей для природных кварцев, по мнению чл. корреспондента РАН С.Л. Вотякова, нет. На опыте ВНИИСИМС, ИГиГ и ВИМС [5, 12, 18, 21, 50], комбинируя методы РЛ и ТСЛ с ЭПР и др., отмечена возможность не только увереннее классифицировать кварцы разного генезиса, но и прогнозировать разрушение отдельных примесных центров в кварцевом сырье при проведении обогатительного передела. С помощью РЛ, ТСЛ и катодоллюминесценции отслеживаются перегруппировки ЦЛ в процессах воздействия на кварцы кислотами, отжигами, радиацией и проч.

Наиболее системные и широко охватные по количеству кварцесущих объектов изучения – это работы С.Л. Вотякова [5] и украинских учёных Г.В. Кузнецова и А.Н. Таращана («Люминесценция минералов гранитных пегматитов», 1988). Причём, в [5] приведены сведения по кварцам гранитоидов, рудных и нерудных жил, силекситов и пегматитов. Там имеются характеристики их основных ЦЛ и детерминированные данные для кварцев разного генезиса. Особенно важно отметить, что по РЛ и ТСЛ поведение кварцев, различающихся степенью совершенства своей структуры, резко различно. При высокой кристалличности исходной матрицы вследствие залечивания дефектов и упорядочения структуры яркость свечения ЦЛ, как правило, возрастает, что особенно проявляется на кристаллах ГХ. По динамике вариаций показателей ЦЛ видно, как и в методе ЭПР, что изменения, бывают тем меньше, чем более примесные кварцы. Именно в них сильнее затруднены структурные изменения в связи как бы с заполненностью дефектов – стоков для ЭП в их матрице. Соответствующие разности обычно окрашиваются при  $\gamma$ -облучении (результат безизлучательных переходов) с понижением значений яркостей ЦЛ от исходных.

Большинство относительно низкотемпературных кварцев составляет группу радиационно неустойчивых. Но и среди них отмечены различия для прозрачных ( $K_{сп} > 60\%$ ) и непрозрачных ( $K_{сп} < 40\%$ ) разновидностей. Одна из ярко выраженных черт у последних – это активное формирование после  $\gamma$ -облучения и отжига ЦЛ  $[AlO_4/Me^+, H^+]$  в полосе с  $\lambda \sim 370$  нм. Это можно объяснить активизацией диффузионных процессов с участием компонентов ВМОС. Количественно по типам кварцев меняются также показатели ЦЛ:  $AlO_4/Li^+$  ( $\sim 490$  нм),  $SiO_4/Na^+$  ( $\sim 390$  нм),  $AlO_4/Na^+$  (420 – 440 нм),  $SiO_4/Me^+, H^+$  (450 – 470 нм) и др. Делая параллельно исследования ЭПР и РЛ есть возможность точнее идентифицировать природу центров и понять позиции ряда ионов по расположению в каналах или в междуузлиях кварцевой решётки.

Существуют свои проблемы и по количественному определению  $C_{Ti}$ . Ti-содержащие ЦЛ наиболее отчетливо проявляются по ТСЛ. По РЛ нахождение  $Ti^{4+}$  в узлах решётки кварца отмечено в синтезированных образцах [32] как ЦЛ в полосе 830 нм и в розовых кварцах как  $TiO^{4+}$ -ЦЛ в полосе 610 нм. ТСЛ отчетливо показывает, что только в высоко температурных кварцах наблюдается титановый пик на 135К, тогда как в других его нет, но зато присутствует пик 188К. Отжиги и облучение частично проявляют Ti-содержащие устойчивые комплексы типа  $[MeO_4/Me^+]^+$ , так что и по ЭПР при отжигах в 950°C у кварцев ПК и ДМП зафиксировано появление Ti-Na-ПЦ, тогда как в других условиях в них виден лишь Ti-Li-ПЦ. Из пяти известных электронных ПЦ с титаном в практической деятельности используется пока не более трёх. И многие очень низкие результаты замеров  $C_{Ti}$  вызывают сомнения [3,9,12, 15,23, 34, 43 и др.]. Так, по данным ВИМС, например, по глубоко очищенному ЮТА-кварцу, где после максимальной степени обогащения остаются постоянными содержания титана в 1,2–1,4 ppm, по ЭПР рассчитывается только  $C_{Ti} < 0,1$  ppm (?). Подобное получилось и с кварцем из Алданских гранитоидов, где валового Ti = 2–5 ppm, а по расчёту с графиков ЭПР снимаются только значения  $C_{Ti} < 0,1$  ppm (кстати, и по германию: валовые его содержания в пределах 0,5–0,6 ppm, а  $C_{Ge} < 0,02$  ppm). Весьма сомнительные данные по  $C_{Ti}$  выдаёт, например, лаборатория МГУ. Так, по среднеуральским кварцево-жильным объектам, в с/з и м/з ГрН кварцах которых валовые содержания Ti не снижались ниже 1,2–2,6 ppm, по ЭПР получено, что никакие ПЦ с титаном или не обнаруживались(?), или шли с результатами  $< 0,1$  ppm только там, где определявшиеся значения  $C_{Al}$  превышали 20 ppm, т.е. в самых высоко примесных кварцах. По ТСЛ Ti-центры в ГрН-кварцах всегда отчетливо отмечаются [5], потому в этом усматривается явная методическая недоработка проведенных ЭПР анализов.

Издавна хорошо известно: какие непреодолимые трудности могут возникнуть при сравнительном анализе данных, полученных проведением методически различных исследований. Но, тем не менее, это имеет место быть, т.к. недостаточно искушённые в соответствующих вопросах исполнители ограничиваются лишь возможностями доступных им лабораторий. В итоге, при не специализированности таковых на столь специфичный для анализа материал – кварц, результаты можно отнести к разряду «напрасного труда». Бывают и такие, где что-то проявляется на уровне «там – больше, тут – меньше», но при отсутствии сведений о причинах, интерпретации их тоже сомнительны. Поэтому рефреном к этому разделу статьи является вывод о важности осуществления комплексного подхода к выяснению форм и количеств ЭП в очень разнообразных по своим типоморфным характеристикам природных кварцах. Надо признать, что нельзя создать одновариант-



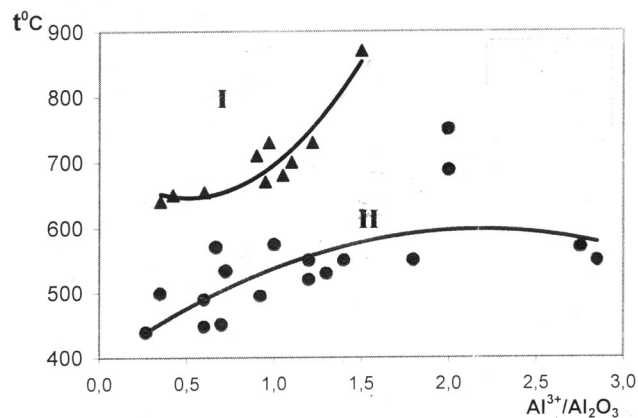
ной методологии исследований, пригодной для изучения кварцев любой геолого-формационной принадлежности. Но особо важный спектроскопический метод ЭП должен быть доведен до уровня универсальности получения количественных результатов на С<sub>ЭП</sub>.

### **Комментарии к материалам по примесному составу кварцев из магматических пород, пегматитов и рудных жил**

В одной из давнишних работ Л.В. Таусона [38], когда тщательно изучались геохимические особенности *гранитоидов*, имеются и данные о содержаниях некоторых ЭП в породообразующих кварцах. Всего тогда использовалось порядка 40 проб кварцев ГП с определением в них 10 ЭП. Методика включала дифференциальное выщелачивание (слабым растворителем без разрушения решетки) и микрорадиографию. В результате было отмечено, что часть ЭП являются кристаллохимически независимыми (они-то и растворяются), часть – изоморфные и прочие – представители разных микрофаз, надо полагать, – и ВМОС, нередко остеклованных или расплавленных. Среди первых выделялись ЭП в форме атомного и молекулярного рассеяния, что в наше время определялось бы уже как кластеры. Относительно связи Si-O подчёркивалось, что она гибридная, и всего лишь на примерно 50% ионная (ср. в [33]: для кварца её принималось 11–35%), зависящая от значений электроотрицательности и потенциалов ионизации примесных элементов. При высокой своей электроотрицательности соединения с кислородом усиливают ковалентную составляющую и наоборот. Вероятно, это следует учитывать сравнивая кварцы с разными наборами ЭП. Л.В. Таусоном акцентировано, что Rb и Tl в кварцах не обнаружены, а Ga – (?) случайная примесь, хотя в отдельных пробах из гранитоидов и тоналитов его было до > 2–5 ppm. Стоит отметить факт о том, что содержания U в кварцах были зафиксированы в  $U = 0,3–9 \times 10^{-4}$  ppm (=γ/г), при минимальных значениях в ГП лейкогранитов. Они по разным регионам варьировали в 4–10 раз, но всегда оказывались существенно более высокими, чем в полевых шпатах. По радиографии и обработкой проб слабыми растворами (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> или HCl было доказано, что U, скорее всего был сорбирован и находился в дефектах решетки кварца в форме молекулярного рассеяния. Значения Li были от 3 до 10 ppm, Mo – 0,01–0,8 ppm, Ge < 0,9 ppm, а Sn и Pb указаны ~2–5,5 ppm и Zn в 7–11 ppm. Заметим, что по Sn, Pb, Zn подобные содержания фигурируют и в ряде современных работ, т.е. или они как таковые типичны, или это – возможности применявших методов анализа. Идея же о наличии ЭП в формах молекулярного рассеяния привлекательна для объяснения разных «избыточных» растворимых компонентов, которые трудно представить в иной форме.

В более поздних обобщающего характера работах особенно широко изучались разнотипные гранитные интрузивы в масштабе СССР [10, 12, 25, 26 и др.] и северокавказские [5, 6, 15, 25]. Так, в своих работах Т.Т. Ляхович [12, 26] оперирует данными по 1062 и >2000 пробам кварцевой фракции из 35-ти гранитных массивов корового и мантийного происхождения. По ним выведены средние содержания ~ 15-ти ЭП в ГП-кварцах магматического генезиса. Много сведений есть в работах: [25] (использовано 1757 поэлементных отдельных анализов на кварц); на комплексы ЭП в [15] (134 пробы), в [6] (29 проб) и т.д. Однако при столь солидных базах данных нельзя сориентироваться: в какой же форме и сколько реальных ЭП связано именно с кварцем. Претензии возникают к методике подготовки проб и их анализов. При использовании 98-99% концентратов из кварцевой фракции [6 и др.] (среди которых даже были <92-х процентные, т.е. далеко не «моно») будет фиксироваться много ЭП, не имеющих связи с кварцем. Такие данные это – результат сростков и включений инородных фаз и загрязнения проб при истирании в агатовых ступках. Применение же в большинстве случаев количественных спектральных методов вызывает подозрение о завышении на почти два порядка указанных в цитируемых работах ЭП, кроме Li [18]. Таких как Mn, P, Ag, Hg, La – даже возможно в пределах трёх порядков. Особенно грубы ошибки по Rb, Cs, Th, P. В материалах [5, 6, 24, 26, 49 и др.] на кварц из гранитоидов указываются такие пределы (в общих разбросах данных): Cu=4,5-10 (до 40 !), Pb=7,9-22,9; Zn=10-31,5; W=0,7-5,3; Mo=0,5-7,9; Cr=1,9-5,1; Co=0,03-0,9; Ni=3-4,7; Sn=2,2-16,9; Nb=2,6-13,4; Ta=0,2-5,4; Be=0,5-1,04; Sc=0,1-1,3; Th=0,2-9,5; Hf=0,4-12,9; B=4-10; F=155-775,8; Li=0,3-26; Rb=1,8-41,4; Cs=0,12-1; Sr=70-94,2 ppm. Наряду с этими ЭП иногда указываются содержания Fe=35-2380; Na =196-1440; K=725-76675 ppm. Несомненно, в анализировавшихся пробах было много не кварцевых фаз и рассуждать о вариациях ЭП в кварцах просто нет оснований, а тем более строить на таких данных какие-то схемы зональностей или прочих закономерностей. Вызывают сомнение и такие выводы авторов [6] как то, что таких ЭП как Ta, Mo, Zn, U – в кварце всего в 1,3–1,9 раз меньше чем во всей полиминеральной породе (?!). Причём, содержания урана, показанные в [6], на 3–4 порядка превышают те, что зафиксированы в работе Л.В. Таусона [38]. Конечно изменчивость геохимической специализации изучавшихся гранитоидов специфична в каждом регионе, но с учётом ограниченной изоморфной ёмкости кварца оперировать столь высокими значениями многих ЭП нельзя признать правомерным. Сами авторы весьма скрупулёзно отмечают в гранитоидах разные акцессории (циркон, апатит, флюорит, сфен и др.), которые являются носителями определенных ЭП. Значит, их можно ожидать в сростках с кварцами и даже внутри их зерен. Таким образом, в цитируемых работах уместнее бы применять хотя бы терминологию «кварцевая фракция».

Регионального уровня различия гранитоидов по содержаниям  $C_{AL}$  из ГП-кварцев рассматриваются в статье М.М. Мануйловой и др. [28]. Там приведены данные по 50-ти монофракциям кварца из докембрийских гранитоидов районов Приладожья и СЗ-Прибайкалья (с привлечением единичных проб из пород Патомского и Сангиленского нагорий). Температуры кристаллизации определялись по полевошпатовому термометру Дж. Стермеда. Диапазоны  $TP$  для указанных групп гранитоидов были установлены в 470–650°C, 2–5 кбар и 660–800°C, ~ 1 кбар (до 6 кбар) соответственно. А общий вывод авторов заключался в том, что на вхождение алюминия непосредственно в кварц влияли глубинность, глинозёмистость и щелочность магм, менее чётко – именно содержания в породах  $Na_2O$ . Для доказательств использовались результаты определения в кварцах методом ЭПР структурного  $Al^{3+} = O^-(Al)$  центр после отжига в течение 15 мин при 300°C и последующего облучения  $\gamma = 10^8$  рад; и валовые содержания  $Al_2O_3$  в изучаемых гранитоидах. Оказалось, что все показатели плотно группировались в пределах поля с  $Al^{3+} = 0,05–0,3 \times 10^{-3}\%$  и  $Al_2O_3 \sim 14–17\%$  и что в 82% проб значения  $Al^{3+}$  были  $\leq 2$  ppm. На флангах распределялись только пробы из пород с особо выраженной неравновесностью повторно перекристаллизованных парагенезисов или при усилении их щелочности, как правило, с наличием амфибола. На построенном по данным авторов графике – рис. 1 видны определенные отличия степенных трендов (рассчитанные во ВНИИСИМС) опорных разновидностей гранитоидов из разных регионов, но это не значит, что в них не было других ПЦ с алюминием. При общем разбросе  $Al^{3+}$  в <0,5–10 ppm, лишь две пробы показали 12 и 14,5 ppm (соответственно из Ирельского и Сангиленского комплексов). Причём, все значения по сравнению с современными сведениями крайне низки для кварцев гранитоидов [7, 12, 15, и др.], т.е. очевидно, что перевод показаний ЭПР в весовые содержания  $C_{AL}$  тогда был сделан ошибочно заниженным (аналогично и в [27]), и все данные ЭПР того времени надо признать совсем не сопоставимыми с нынешними [7, 15, 43, 48, 49, и др.]. Прочие ПЦ и общая дефектность кварцев вообще не изучались. Следовательно, констатируя тенденцию роста структурного алюминия в кварцах с повышением температур их генезиса, авторы [28], к сожалению, граничных параметров не выявили.



**Рис. 1.** Соотношения содержаний структурного алюминия в кварцах гранитоидов в зависимости от глинозёмистости пород и температур их формирования, по [28] Степенные тренды соответствуют: I (треугольники) – районы Прибайкалья; II (точки) – по Приладожью.  $Al^{3+}$  – брались в ppm,  $Al_2O_3$  – в % валовых содержаний в породе

Собственный опыт автор имеет лишь по Тарынскому массиву (Алданский щит), из которого специально изучался ГП кварц. Он представлен близкими к дипирамидальному габитусу вкрапленниками (претерпевшими  $\alpha \leftrightarrow \beta$  переход), внешне – очень похожими на монозерна. Однако, петрография и электронная микроскопия установила прорастания по всему объёму преимущественно альбитом (до размеров менее микрона), которого, видимо, до ~3% по объёму. Выделить из этих вкрапленников кварца чистую фракцию размером в 0,1-0,2 мм не удалось ни нам, ни в США. Все наши старания закончились на концентратах с составом: Al=148-267; Na=107-236; K=5,2-12; Ca=5,2-13; Fe~7, Mg=2-6,8; Ti=2-5 ppm. Дополнительно заметим, что содержания таких ЭП, как Mn, Ba, B, Ge, Pb, Sr, Zr, P  $\leq 0,2 – 0,3$  ppm; Cr, Cu, Ni, Zn –  $\leq 0,03 – 0,09$  ppm, Li=0,05 ppm, других ЭП – ниже чувствительности метода ICP AES. При грубой интерполяции можно прикинуть, что непосредственно в кварце было не более 130 ppm Al. Значит, в очищенном бы кварце из гранитоидов содержания большинства примесных ЭП совсем невелики.

Похоже, что чистый кварц из гранитоидов выделить в принципе невозможно. На такой вывод наталкивает и анализ многих других работ. Например, в [12, с. 91-92] приведены сведения по приполярно-уральским гранитам. Там указаны содержания Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Mn, Cu, Li и видно, что по  $\Sigma$  ЭП, уже достигающей > 0,07-1,2%, все концентраты нельзя считать «монофракциями», а к ним надо добавить и Na, K, Ge и т.д. В этом плане показателен также пример с т.н. «титановым термометром» В.А. Курепина [24], неприемлемость которого очевидна из-за того, что автор оперировал явно ошибочными данными содержаний титана в

ГП кварцах от 1000 до 3000 ppm (!), очевидно, не проконтролировав это минералого-петрографическим и электронно микроскопическим изучением зёрен. Один из ориентиров на оценку чистоты исходных проб кварцев предлагал Л. Юнг [48], показывая границу в 100–200 ppm Al для кварца гранитов и пегматитов, больше – до 300 ppm – для риолитов, меньше 100 ppm – для кварцевых жил.

Среди работ по пегматитовым кварцам есть смысл выделить [3,11, 49], но отдельные блоки анализов имеются и в [9, 10, 12, 14, 16-21, 27, 39, 44, 48] из прилагаемого списка литературы.

В [11] освещены результаты изучения 9 разной специализации типов гранитных пегматитов протерозойского и 8 фанерозойского возрастов из районов Сибири, Казахстана и Кольского полуострова. Анализ ПП-кварцев проводился на 27 ЭП, а количество проб в каждом типе пегматитов было от единичных до 23-х. Применялись методы количественного спектрального и нейтронной активации анализов. В результате выделялись границы между пегматитами безрудными, Ве-носными или с литиевой специализацией. Для последних примерные границы были: Li >16, Rb <8, Cs >0,6, Ta >0,2 ppm, содержащихся в кварцах. Индикаторами специализации пегматитов признавались также Ве, Ga, Ge, а прочие ЭП отнесены к неинформативным. Но, к сожалению, здесь усматриваются те же ошибки, что оговаривались выше: недочищенность концентратов кварца и, очевидно, неподходящие эталоны. Авторами во всех пробах указывались: Al = 3600 – 24750, Fe = 190–1100, Ti = 20–200, Mn = 11–160, Li = 3–120 ppm. Это подтверждает, что монофракциями они не являются, потому и разбросы содержаний по другим ЭП достигали 1–2-х порядков. Всё можно бы и понять как действительные различия самих кварцев, но содержания, например, Cu, Cr, Zn, Cs, Rb до 30 – 130 ppm выглядят совсем для кварцев нереальными (ср. [17, 39, 48 и др.]).

Работа [49] построена на материалах изучения пород из 12-ти стран. Использован 41 образец кварцев из пегматитов, 16 – из гранитов, 5 – из риолитов, 8 – из кристаллов (морионов, раухтопазов, цитринов), 5 – из розового ПЯ-кварца, а общее количество анализов составило ~ 276. Главный метод анализа кварцевых проб – эмиссионная спектроскопия, причём, за пределами чувствительности всегда оказывались Cr, Mo, Sn, Sr, а нередко также Rb, Ba, Ве, Co, Ga, Nb, Zr, Ni, Pb, V. К реальным концентрациям (в ppm) авторы [49] отнесли: Al = 20 – 1000; Fe, Mg, Li = <3–150; Ag, B, Ba, Cu, Ca, Ge, Mn, Ti, Rb – <1–10. Значения Al в пегматитовых кварцах в основном были от 22 до 820, но иногда они повышались до 1300–3600, т.е. чистота проб «идеальной» не была. Опираясь данными по ВМОС и соотношениями Ge/Fe, сделаны некоторые заключения об условиях мобилизации ЭП кварцев из материнских пород. Выбрав наиболее надёжные данные, авторы построили диаграммы – см рис. 2, где по содержаниям Ge, Ti, B, Cu и Al отразились некие различия между кварцами. Следует заметить, что значения в [49] по Mg, Cu, Ag представляются существенно завышенными, причём, для Ag (= 0,1 – 6 ppm) – весьма вероятно за счёт того, что пробы измельчались термодроблением в серебряных кюветках. Часть анализов по мориону и цитрину была из Волынского месторождения (Украина) и по сравнению с нашими данными (! х-с метода) результаты были гораздо более высокими по Fe, Mg, Cu, но заметно ниже по Ge и Al. И в целом разграничения с классификационным подходом авторов выглядят не убедительно и уязвимы для критики.

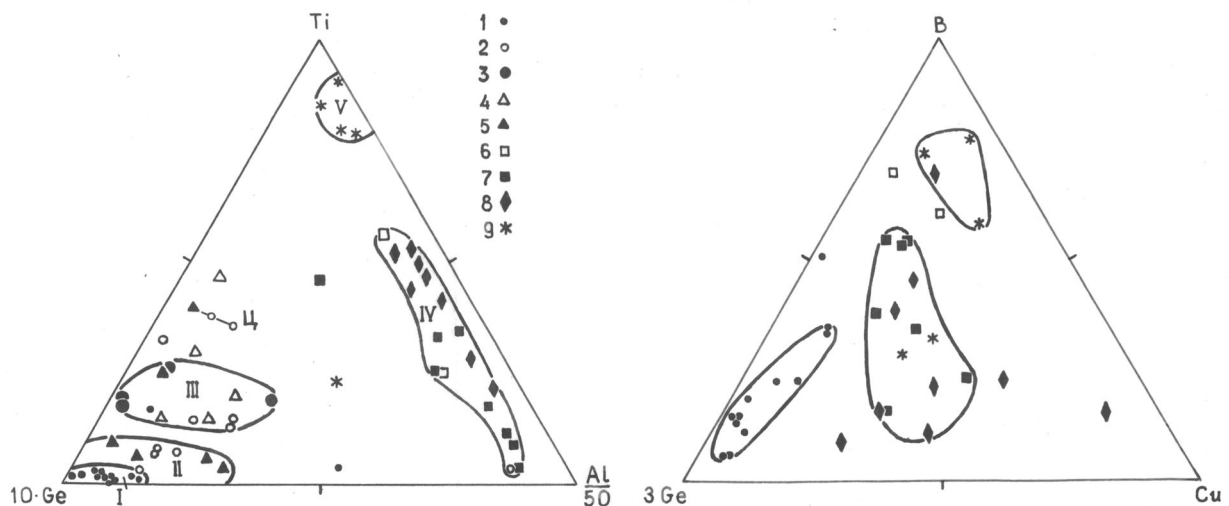


Рис. 2. Относительные содержания элементов-примесей в кварцах из разнотипных пегматитов, гранитов и риолитов, по [49]: 1-5 – кварцы из пегматитов, 6-8 – из гранитов, 9 – из риолитов, в том числе: 1 и 2 – с низкими и высокими значениями Ge, включая цитриновые кристаллы (Ц); 3 – редкометалльные пегматиты со Sn – W-специализацией; 4 и 5 – данные по розовому и густо дымчатому кварцам соответственно; 6 – кварцы из гранит-пегматитов; 7 и 8 – из молодых и древних гранитов соответственно. На левой диаграмме отмечены поля типов кварцев: I-III – пегматитовых, IV – интрузивных гранитов, V – риолитов, на правой – концентрационных содержаний для пегматитовых, гранитовых и риолитовых кварцев. Цифровые значения для Ge указаны с увеличением в 3-10, для Al – с уменьшением в 50 раз

В ВИМС методом ЭПР изучалось порядка 50-ти проб кварцев из пегматитов хрусталеносной, хрусталеносно-цветнокаменной, редкометальной и слюдоносной формаций. Авторы работы [3] пришли к выводу, что самые высокие содержания  $C_{Al}$  были в кварце литиеносных и цветно-каменных пегматитов. Но в них же – и самые низкие  $C_{Ti}$ , тогда как максимумы отмечены в связи с фторовой минерализацией в хрусталеносных пегматитах.  $C_{Ge}$  резко повышено в кварцах пневматолитового этапа, нежели в гидротермальных образованиях, но всё же германий явно концентрируется лишь в кварце редкометальных пегматитов. При этом авторы оперируют значениями только в ppm, переводя показания спектров ЭПР по инструкциям [31, 45]. Общие разбросы данных на  $C_{Al} = 24-370$ ,  $C_{Ti} = \text{сл.}-9$ ,  $C_{Ge} = 0,01-4,72$  ppm, и они значительно расходятся с показаниями валовых содержаний по анализам кварцев аналогичного генезиса [9, 16, 30, 39, 44, 48]. Результирующий тезис авторов о том, что глубинные образования несут самый чистый кварц, конечно, отнюдь не беспорочен...

При изучении кварцев из пегматитов на предмет их промышленного использования во ВНИИСИМС собрана собственная база данных из ~570 валовых анализов по слюдоносным, хрусталеносным и некоторым редкометальным типам. В ней учтены пробы, проходившие только предварительное обогащение. По х-с анализам суммы 9–13-ти ЭП в них составляют от 70 до 450 ppm, в совсем небогатом – до 360–1500 ppm, где количества Al варьировали от 30-170 ppm до почти 500 ppm. Такие же пределы приводятся и в работе [9]. Все они, как видим, резко отличаются от данных из [11, 48, 49 и др.]. Классификационные границы по ЭП кварцев для пегматитов разной специализации просматриваются пока только по Ti, Li, Ge. Как вид кварцевого сырья пегматитовое у нас считается «грязным».

В плане очищения ПЯ-кварцев из пегматитов после глубокого обогащения соответствующих концентратов показателен пример Норвегии. Там из множества разнообразных пегматитов выделены типы, где в кварцах достигаются содержания Al=13-26, Li=0,7-4,2 ppm и т.д. в пределах общей суммы ЭП около 35 ppm. Это позволило Норвегии стать, по сути, поставщиком – монополистом кварцевой пудры и порошков для наполнителей и подложек к электронным приборам. Примером прецизионного обогащения ПП-кварцевой составляющей пегматитов (заметим, плагиопегматитов специфического слюдяно-керамического подтипа) можно считать получаемый американцами продукт с торговой маркой ЮТА- кварц [21, 48]. В хорошо очищенных от минеральных сростков пробах он по сумме 13 –17-ти ЭП имеет чистоту в 16-25 ppm. Хлорируя пробы (т.е. и воздействуя на дефекты с примесными ЭП) при прецизионном обогащении достигаются результаты в <10 ppm, когда Al <7 ppm, Ti = 1,2-1,4, Ca и Ge около 0,6 ppm, Zr=0,1 ppm, а прочие ЭП определяются только в единицах ppb или в их долях. Значит, и в пегматитовых кварцах прочно связанных структурных ЭП может быть совсем немного. Так что при дифференцированном подходе кварц ряда пегматитов – потенциально промышленный продукт, чего не скажешь о гранитоидном.

Материалы по рудоносным гидротермальным жилам весьма разрознены и фрагментарны, поскольку в них целенаправленно рассматриваются лишь отдельные виды ЭП. Остановиться следует на некоторых исследованиях с принципиальными выводами. Так, Г.А. Юргенсон [46, 12 и др.] изучал кварц из 26-ти рудных формаций, используя > 2030 его (?) монофракций. По ЭПР автор отметил прямую связь между степенью кристаллического совершенства – по уширению пиков (2354) – и алюминиевых ПЦ. В конкретных жилах это зафиксировано с укрупнением зернистости агрегатов в их центральных частях и по глубине на вертикальных разрезах. Кроме того, при размахе минерализации в 150 м с глубиной наблюдалось увеличение как алюминиевых так и титановых ПЦ в 1,5–3 раза, что, впрочем не проверялось на изменение типов ПЦ по ионам – компенсаторам. Заметим, что данные ЭПР были получены в лабораториях г.г. Новосибирска и Киева [27], и они оказались сопоставимыми. Оставляя без комментариев выводы Г.А. Юргенсона о распределении примесных ЭП кварцев в рудных формациях разных глубин, надо отметить их недостаточную убедительность из-за недочищенности основной массы концентратов кварцевой фракции. Изучая мелкозернистого сложения с РГМ-кварцем жилы автор за монофракции, скорее всего, мог принимать ~ 99% концентраты, что предполагается по высоким содержаниям валовых Al  $\geq 300-1500$  ppm, Ti  $\cong 20-200$  ppm, K  $\cong 840-2880$  ppm, Na = 215-748 ppm и высоким (для кварцев) значениям прочих ЭП. Наверно, более уверенные закономерности можно было выявить, используя тривиальные минералогические и рентгенофазовые анализы, а по кварцу изучать только ряд его физических свойств спектроскопическими методами. Но вывод о связи значений алюминиевых ПЦ по ЭПР со степенью совершенства кварцевой решётки является очень важным, и несомненно его следует принять к сведению.

Относительно комплексно изучались рудные вольфрамоносные (с шеелитом) кварцевые жилы Северного Кавказа [7]. Как и раньше в ИГЕМ под руководством А.Г. Гурбанова [6, 26 и др.], в этом случае тоже использовались 98-99% концентраты кварцевой фракции размерностью 0,1-0,5 мм. Следовательно, рассуждать о примесном составе кварцев особого смысла не имеет. Заметим только, что в подобных работах 1986–1994 гг. (см., например, ж. Геохимия, 1994, № 8 – 9, и др.) прослеживаются одни и те же ошибки по валовым содержаниям ЭП. За счёт них получается, что такие ЭП как Nb, Mo, Zn, U почти полностью переходили в кварц, минуя разные многочисленные акцессорные минералы, а содержания W достигали 18-39 ppm. Нерационально высокими для кварцев из жил оказались и средние содержания Ti, Mn, Fe, Na = 135, 145, 1375, 3625 ppm соответственно. Но привлечь внимание нужно к анализам ЭПР, выполнявшимся Л.В. Бершовым.

Оказалось, что кварцы из гранитов показали значения ПЦ  $Al^{3+}$  и Ti-Li-вых в 2,5–10 раз выше, чем из жил. Возможно, это закономерное увеличение таких ПЦ именно в кварце гранитоидов по сравнению с гидротермальными образованиями, в то время как Ge везде вёл себя довольно монотонно. По 28 пробам жильного кварца (с идентификацией в них Ti-H, Ti-Li,  $Al^{3+}$ ,  $Ge^{3+}$  ПЦ, в сп/г) были получены сведения, что на 700-х м по вертикали зафиксированы увеличения с глубиной ПЦ  $Al^{3+}$  (от 125 до 186) и ПЦ  $Ge^{3+}$  (от 0,1 до 0,2–0,6). Титановые ПЦ с водородом и с литием использовались как показатели кислотности и щёлочности сред минералообразования. В целом по сумме их в приповерхностных зонах было в 1,5–4 раза меньше при разбросах  $C_{Ti} = 0,4-1,7$  против 1,8–7,6 на глубине. Но Ti-Li-ПЦ везде относительно преобладали, хотя на поверхности всего в 1,1–3 раза, а на глубине – в ~ 5 раз над Ti-H ПЦ. Общий разброс значений последних укладывался в пределы ~0,1 – 1,3 сп/г. Такую тенденцию желательно, конечно, проверить и на других объектах.

Многоаспектное изучение разных кварцев проводилось в МГУ Д.Г. Кошугом [15 и др.]. Для целей этой статьи отметим результаты по Северокавказским гранитоидам и некоторым жильным образованиям. Так, на основании ЭПР-исследований был сделан вывод о том, что в дифференцированных магматических комплексах самыми чистыми являются кварцы из наиболее молодых дериватов. Однако, есть поздние выделения кварцев, в которых накапливаются германий и литий, что нарушает общую тенденцию. Количественные расчёты по [45] выявили разброс данных:  $C_{Al} = 10-90$  и  $C_{Ge} = 0,05-0,4$  ppm при валовом литии в 0,2–6 ppm. Интересно, что в кварце из золоторудных жил разбросы оказались существенно большими:  $C_{Al} = 15-260$ ,  $C_{Ge} = 0-0,8$  ppm и, кроме того, в них отчетливо проявилась обратная связь между указанными и дополнительными ПЦ (с  $CH_3$  и с O<sup>-</sup>M) с дефектностью или степенью кристаллического совершенства по [46] и содержаниями лития. На примере месторождения Кубака отчетливо отразился факт резкого изменения  $C_{Al}$  в м/з и к/з кварцах. Хотя и не всегда убедительно на фоне значительных разбросов данных, но предположение автора о роли степени кристалличности кварцев на показания ЭПР имеет под собой очевидную основу.

Сравнительный анализ около 400 проб кварцев из рудных жил, собранных во ВНИИСИМС, показывает, что если забраковать те, где  $Al > 0, n\%$ , то по сумме ЭП разбросы данных не выходят за пределы 0,0n%. Следовательно, более высокие значения вызывают сомнения по части подготовки проб и доброкачественности их анализов. Относительно Сэп в целом подтверждается тенденция увеличения в кварцах структурных Al и Ti в более высокотемпературных или глубинных породах [7, 16, 17, 28, 46, 48], хотя градиентность показателей как общих  $C_{Al, Ti}$ , так и их вариантов по ЭП-компенсаторам, специфична в зависимости от условий минерогенеза. Однако,  $C_{Al} = 260-370$  ppm, фигурирующие в [3,15], нельзя признать реальными, считая их издержками методики ЭПР-анализов, показания которых не калиброваны по состоянию степени кристалличности кварцев. По валовым значениям ЭП в ГП, ПП и РГМ кварцах рекомендуется браковать пробы, где суммарные содержания ЭП достигают  $> 0, n\%$ ,  $Al > 300$  ppm, K и Na  $> 50-60$  ppm. Есть основания предполагать возможность вовлечения в разряд потенциальных источников кварцевого сырья пегматитов и «кварцевых хвостов» из рудных жил со Sn, Be, W и прочими профилями геохимической специализации. И это стимулирует интерес к более тщательному и всестороннему их изучению.

### ***Некоторые итоги изучения нерудных кварцев***

Генетическое разнообразие кварцевого сырья – кварцевые жилы, пегматиты, силекситы, кварциты – предопределяет и дифференцированное отношение к каждому из его видов. Тем не менее действующие ТУ и инструкции стремятся в целом унифицировать показатели качества (в основном – соответствие требованиям по параметрам общего количества примесей и ГН после разных способов обогащения) без учёта специфики столь неоднородных пород. Так, жилы с нерудным кварцем – это продукты метаморфогенно-гидротермальных процессов, сопровождавших метаморфические преобразования литологически разнообразных комплексов и с разными в них РТХ- условиями минерогенеза. Среди пегматитов разновидности со слюдоносной специализацией относятся к метаморфогенным производным ультраметаморфизма, а прочие – продукты пневматолито- гидротермальных процессов, сопровождавших гранитоидный магматизм. Наиболее чистый кварц из метаморфических кварцитов создавался путём метасоматической перекристаллизации пород. Диапазоны их формирования охватывают по ТР весьма широкие интервалы: кварцевые жилы –  $< 300-550^\circ C$ , 1,5–8 кбар; пегматиты –  $550-650^\circ C$ , 3–8 кбар; силекситы – до  $530^\circ C$ , 5 кбар; кварциты –  $\sim 400-600^\circ C$ , 2–9 кбар; кристаллосырьё –  $\sim 140-380^\circ C$ , 0,2–1 кбар. По ЭМ установлено, что плотности дислокаций в кварцах меняются от  $10^5$  до  $10^{15}$  см<sup>-2</sup> с тенденцией роста с увеличением давлений. Скорости аморфизации или появления радиационных повреждений зафиксированы в пределах от 1 до  $> 35$  мин без особых закономерностей, но минимумы их относятся к низкотемпературным разновидностям, а максимумы – к силекситовым кварцам. Все эти и множество прочих сведений показывают, что каждому геолого-промышленному типу сырья должен соответствовать свой эталон, охарактеризованный граничными значениями его параметров качества.

Исследования по вопросам зависимости свойств кварцев разного генезиса и специализации во ВНИИСИМС проводились с учётом всех ведущих геологических факторов при сопоставлении их ролей в определении масштабов и типов кварцеобразования. Делалось много минералогических, петрографических и термобарогеохимических анализов как по вмещающим или сопровождающим кварцевые объекты породам,

так и непосредственно по монофракциям кварцев. Коллективным трудом выяснено, что изменчивость геохимических и термодинамических условий находит подтверждение в ассоциациях минералов-спутников (или в микровключениях МП) и в самих кварцах, включая особенности их дефектности и примесный состав [2, 13, 16, 27, 30, 39, 44 и др.]. В общем плане отражается закономерность роста концентраций растворов с повышением температур минерагенеза, что предопределяет вхождение в кварцы ЭП в определённых количествах и формах. РТ, флюидодинамика и кислотность/щёлочность сред наряду с этапностью и стадийностью развития каждого объекта обуславливали реальное непостоянство типоморфных особенностей находящихся в них кварцев. Роль щёлочности сред достаточно отчётливо прослеживается по вхождению в кварц алюминия, что зафиксировано и в синтезируемом сырье [13, 17, 50 и др.]. Суть в том, что щелочная среда растворов способствует образованию комплекса  $Al_4^{5-}$  с алюминием, имеющим координационное число = 4, благоприятствующем изоморфизму Si–Al. В условиях же подкисления сред, когда создаются комплексообразователи типа  $[AlF_6]$  из-за структурного несоответствия вхождение Al в решётку кварца затрудняется. В последнем случае со фторидными растворами нарушается линейность в обычной тенденции роста  $C_{Al}$  с ростом температурности процессов. При высоких скоростях кристаллизации много алюминия, иногда – Fe, Co и др. ЭП остаются в неструктурной форме [17, 50]. Надо полагать, что подобного рода явления обуславливают столь очевидную вариабельность свойств и природного сырья. Но, имея в виду ограничительные рамки журнальной статьи, развивать соответствующую тематику здесь не предполагается. Лишь в констатационной форме можно привести некоторые сведения, в той или иной мере значимые для понимания причин, влияющих на примесный состав кварцев.

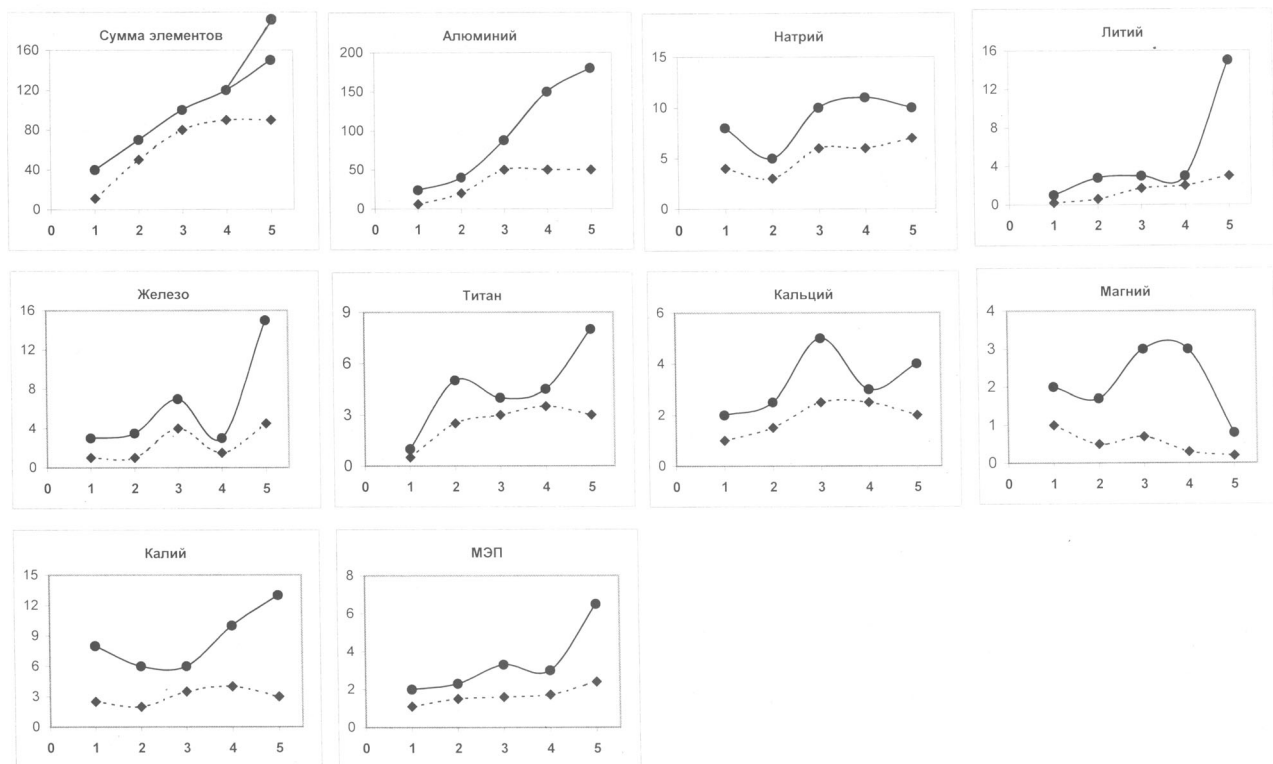
Наиболее конкретна роль метаморфического и литологического факторов. Поскольку метаморфизм контролировал фоновые РТ и общую энергетическую ёмкость систем с термодинамическими условиями минералообразования, то на основании его параметров прогнозируются масштабы распространения кварценоности в пространстве и времени, а также региональная специфика свойства рассматриваемого минерала. Литологический фактор определял ряд реологических и геохимических критериев, т.к. петрохимический состав пород имел значение и как среда, питающая кремнезёмом минералообразующие растворы, и как регулятор физико-химических параметров процессов, влияя нередко и на их флюидодинамику. За счёт последней создавались условия переноса кремнезёма, скорости и продолжительность процессов кристаллизации или перекристаллизации (вплоть до ГХ) кварцев, размах интервалов кварцеобразования, вероятно, при повышенных вертикальных температурных градиентах, например, до  $\sim 100\text{--}180^\circ\text{C} / \text{км}$  в районах с кварцево-жильным и горнохрустальным сырьём. Магматический фактор существенно влиял в основном только на некоторые типы пегматитов. Вместе с тем, в построении синергетических моделей объектов следует учитывать, что большинство их формировалось как диссипативные системы, испытывавшие неоднократные бифуркации – переходы в новые области с нелинейными свойствами. Соответственно, для кварцев из генетически типизированных образований можно ожидать установления лишь неких ограничительных пределов определённых характеристик и, в частности, примесных составов, что и выявляется в действительности обработкой крупных массивов наших проб.

База данных по химическим составам кварцевого сырья генерализована с учётом РТ-параметров минерагенеза. Математическая обработка её выполнена (! с вычетом аномальных) системой Geodad (автор В.И. Мишин, СПб) Н.Н. Пестриковым ещё в 1998 г. Она показала значимые различия содержаний некоторых ЭП в кварцах предварительной стадии обогащения в зависимости от их генетической принадлежности. Обобщённые результаты приведены на рис. 3, где просматриваются пределы для ведущих ЭП жильных кварцев из разных метаморфических комплексов, из силекситов и пегматитов. Теперь к ним можно бы добавить примерно 20 данных по Кв/МП-кварцев суперкварцитов В.Саяна наших и из [4], которые укладываются в показатели для кварцев первой группы, формировавшихся в условиях зеленосланцевого метаморфизма. Там преимущественно распространены жилы с к/з кварцами типов ПК, ДМП и ОГП ( $\pm$  ГХ); в условиях амфиболитовой – жилы с м/з или с/з ГрН, большинство силекситов и учтённых в базе данных пегматитов. Отдельно выделена группа жил из районов с площадной гранитизацией (мигматизацией), сопровождающейся специфическим флюидным режимом. Для пегматитов выделена по общей сумме ЭП только группа редкометалльных, т.к. другие показатели не столь очевидны на фоне значительных вариаций составов кварцев во всяких пегматитах. Стадия предварительного обогащения не гарантирует полной очищенности концентратов от МП, потому в массивах анализов показатели средних арифметических значений могут варьировать практически в два раза. Всё же, ориентируясь на минимальные пределы средних арифметических значений, достаточно устойчиво проявлена тенденция роста общих количественных содержаний ЭП, а особенно – титана, алюминия и лития в высокотемпературных кварцах. Для зеленосланцевых условий отразились их самые минимальные значения, за исключением магния, роль которого ярко снижается в пегматитовых кварцах.

С целью установления градиентности изменений содержаний ЭП в вертикальных разрезах по трем объектам из зон зеленосланцевого метаморфизма сделаны аналогичные обчёты  $> 2000$  данных с охватом интервалов размахов в  $\sim 120\text{--}250\text{м}$ . Для этого осуществлялись трудоёмкие действия с расчётом пространственных координат к каждой пробе. Было отмечено, что градиентность изменения содержаний для Al составила

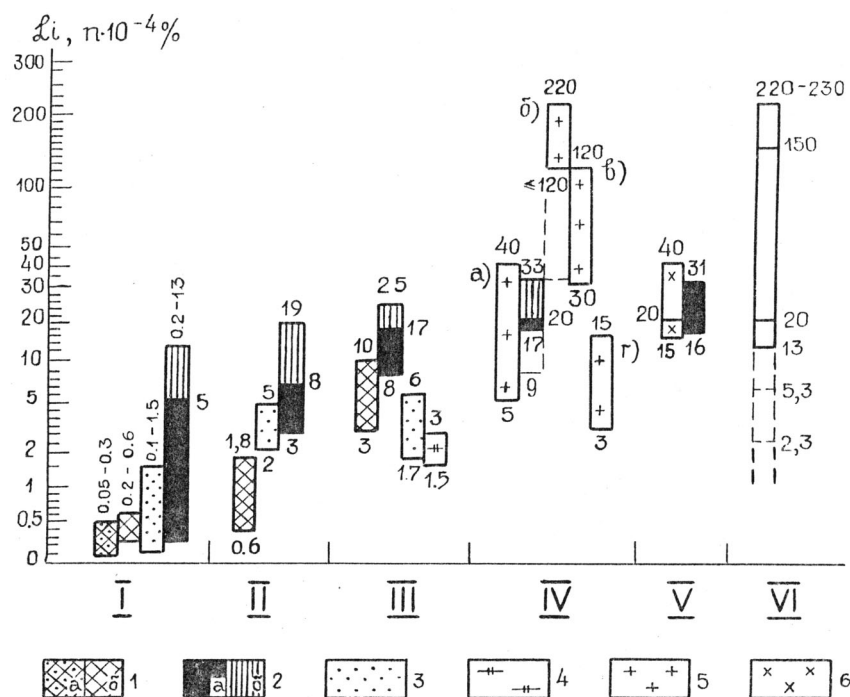
примерно 5 ppm/100 м, а Li – 0,15-0,2 ppm/100 м. Не претендуя на бесспорную представительность расчётов (из-за не строго выдержанной линейности в зональности процессов минерогенеза), всё же рост указанных ЭП с глубиной, т.е. и с температурами образования кварцев, был зафиксирован. Он соответствовал установленным, кроме того, очевидным признакам зональности по минералого-геохимическим показателям. Все обоснования к расчётам имеются в отчётах по НИР ВНИИСИМС 1994–2001 гг.

Представительный обзор содержаний лития в природных кварцах был осуществлён с использованием порядка 2300 результатов, включая данные из многих литературных источников по разным типам пород. Li выбран потому, что он – единственный элемент, данные всех лабораторий на который удовлетворительно сопоставимы при аас методах анализа проб из монофракций кварца [18]. На прилагаемом рис. 4 детально отражены только пределы содержаний Li по представителям кварцевого сырья, включая ряд типов пегматитов и грейзенов. Для рудных жил с РГМ кварцами систематизация не закончена из-за несопоставимости количества анализов по их разным формациям. Следует лишь отметить, что минимальные значения лития на рис. 4 относятся к золоторудным объектам Приполярного Урала, а максимальные – к низкотемпературным жилам Средней Азии с блёклорудно-серебряной специализацией и к гребенчатым кварцам некоторых оловорудных месторождений Восточной Сибири. Но если для неметаллоносного жильного кварца указанные пределы Li – это преимущественно структурный литий, то в последних его большая часть по косвенным признакам, скорее всего, находится в составе ГЖВ, что частично имеет место быть и в ряде ПП- и ПЯ-кварцев пегматитов, например, в украинских хрусталеносного типа. Новые данные по Li в кварцах из разных пород не выходят за указанные в [18] границы, а дополнительные материалы по синтетическим кварцам есть в [17], по природному сырью – в [4, 9, 12, 21, 43]. Подчеркнуть стоит факт очень низкого (= 0,08 – 0,3 ppm) содержания Li в Кв/МП- из саянских суперкварцитов, что сравнимо с некоторыми уральскими жилами м/з ГрН, связанными с породами основного состава с фоново низкими содержаниями там Li. В образованиях с к/з кварцами прослеживается тенденция заметного роста литиевости кварцев с усилением общей минерализованности систем, особенно – в районах проявления гранитизации. В пегматитах литиевость кварцев отражает специфику их формационной типизации, но не всегда при повышении температур их генезиса.



**Рис. 3.** Усредненные значения (в п.10-4% = ppm) валовых содержаний ЭП в генетически различных кварцевых образованиях. 1-5 – выборки кварцев из разных комплексов пород, в т.ч. 1 – из зеленосланцевых толщ; 2 – из пород амфиболитовой фации метаморфизма, 3 – то же с интенсивной гранитизацией или мигматизацией, 4 – из силекситов и 5 – из пегматитов. Верхняя линия – максимальные пределы средних арифметических значений, нижняя – минимальные. Использованы химико-спектральные анализы лаборатории ЦУГРЭ, их общее количество проб ~9970, в т.ч. в выборках: 1 ~ 5200, 2 – 2300, 3 – 170, 4 – 1750, 5 – 550 (210 по слюдоносным, 300 по редкометальным, 40 – по хрусталеносным пегматитам).

МЭП – Σ ЭП с низкими ( $\leq 0,1$  ppm) содержаниями: Cu, Cr, Ni < Pb, Ge



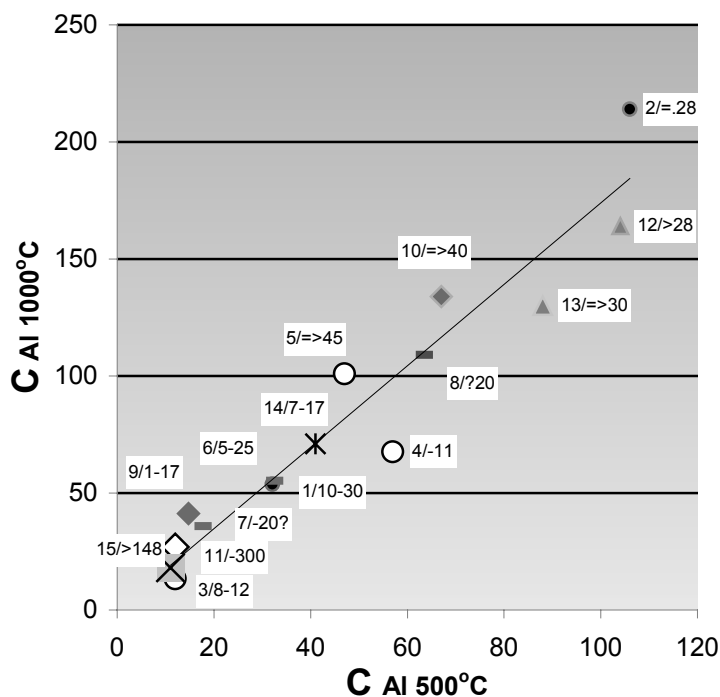
**Рис. 4.** Усредненные содержания лития в природных кварцах разного генезиса по [18]. I–VI – группировка кварцевых образований, в том числе: I–III – метаморфогенного и метаморфогенно-гидротермального генезиса из кварцевых жил, приуроченных к комплексам с зеленосланцевой или глаукофан-сланцевой фациями метаморфизма (1), к породам амфиболитовой фации (II), (III) – то же из регионов с гранитизацией или мигматизацией; IV – кварцы из пегматитов, V – из грейзенов, VI – из гидротермальных рудных жил. В т.ч.: 1 – ГрН кварц из жильных тел, локализованных в глаукофан-сланцевых (а) и в прочих кристаллических сланцах (б); 2 – ГХ бесцветных или дымчатых (а) и цитриновых (б) окрасок; 3 – г-к/з ПК и ДМП жильный кварц; 4 – С-кварц из тел силекситов; 5 – кварц III из пегматитов, в том числе а) – из хрусталеносных, б) – из редкометальных литиевых, в) – прочих редкометальных, г) – слюдоносных; 6 – полизернистый кварц и ГХ из грейзенов. Пунктирные линии в группе РГМ-кварцев относятся к единичным анализам

Влияние литологического фактора на объектах нерудного сырья проявляется многообразно. В хрусталеносных оно выражается видовым составом минералов-спутников горного хрусталя в гнездовых выполнениях, морфологическими особенностями кристаллов ГХ, составом в них ВМОС и количественными соотношениями ЭП [10, 13, 23, 44 и др.]. Не столь ярко выраженное, но всё же доказанное математическими расчётами влияние состава вмещающих пород на особенности ЭП жильных кварцев также не вызывает уже сомнений [19]. Это изучалось на специальных выборках проб однотипных кварцев как по конкретным объектам, так и по месторождениям или районам. В итоге установлено, что жильные кварцы, локализованные в кварцитах, заметно меньше содержат Ca, Fe, Mg по сравнению с таковыми из сланцевых толщ. Последние при метапелитовом их составе показывают повышенные содержания таких ЭП как Al и K, а при интенсивной их гранитизации дополнительно и Ti с Li. В условиях низких ступеней метаморфизма кварцы несут в своих ВМОС много неструктурных Na, K, Mg, Ca и др. ЭП, что синхронно выражается и их высокой ГН при низких показателях Ксп [12, 18, 20]. Интересно, что есть особенности у кварцев из углеродистых толщ [50, с. 231]: в составе их ГЖВ обычно повышены содержания CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, но даже будучи сильно замутнёнными они на 10–20% чище по сумме ЭП, хотя т.н. «малых» ЭП – Ge, Mn, Cr, Tl, часто – и Fe в них оказывается выше фона. В породах среднего и основного составов кварцы концентрируют больше Ca, Ti, Fe, Mg, в карбонатных комплексах особенно резко повышаются значения Ca, Mg, Sr, P, иногда – Pb, As, W, Ga, V. Последнее хорошо видно и на белых Кв/МП -кварцах суперкварцитов В. Саяна [4, 12], залегающих среди углеродистых разностей в составе карбонатных толщ. Составляющий их кварц среди прочего сырья особенно резко выделяется пониженными значениями Al (= 1–6,2 ppm) и Li (до < 0.1 ppm), но почти всегда на порядок превышает зафиксированные в других типах сырья значения по B, P, Y, Ba, Sr. В пегматитах и силекситах на фоне общей высокой примесности кварцев роль вмещающих пород по составам ЭП выражена не столь однозначно, но зато это находит отражение в сопутствующей минерализации и наборах МП внутри зерен кварцев. Исключительно примесными выглядят иногда исходные пробы из жил, залегающих в корях выветривания, обрабатывавшиеся много миллионов лет компонентами распада кристаллических пород на глины. Даже после предварительного обогащения они содержат некоторых примесей на 1–2 порядка выше, чем оказывается после проведения глубокого обогащения. Нередко в них проявляется нетипичное для природных кварцев соотношение компонентов, например, по данным ЭПР, показывающим C<sub>Al</sub> в два раза больше валового Al, определяемого х-с анализом [43]. Таким образом, можно заключить, что на свойства кварцев могут влиять и экзогенные процессы.



Сведений по пробам, проходившим глубокое обогащение, ещё не достаточно для какой бы то ни было систематизации. В опубликованном виде они содержатся в [12, с.208-209; 21; 48], дополнительно есть в базе данных ВНИИСИМС и ОАО «Полярный кварц». Следует заметить, что даже с применением хлорирования далеко не каждый кварц способен прецизионно обогащаться. Освобождаясь иногда и от ряда структурных дефектов, при требуемой размерности крупки в ГП-кварце, например из Тарынских гранитоидов, остаются недостижимыми микрофазы МП и раскристаллизованных ВМОС. Другие разновидности кварцев могут продуцировать новые фазы из-за реакций ВМОС с определенными кислотами. Потому по имеющимся материалам можно заключить, что динамика очистки кварцевых проб на разные ЭП специфична. Ряд жильных и пегматитовых кварцев показали довольно постоянные пределы конечных значений  $Al = 6-9$  ppm, возможно, это и есть те самые устойчивые  $C_{Al}$ . Содержания  $Ti$  и  $Ge$  сохраняют весьма стабильные свои значения и после всяких методов обогащения, не опускаясь ниже  $0,6-1,4$  ppm, что предполагает их прочную связанность в узлах кварцевой решётки. Глубокое обогащение позволяет существенно уменьшать ГН, что сопровождается и активными потерями компонентов, связанных с ВМОС. В целом природные кварцы с применением хлорирования по  $\Sigma$  ЭП могут очищаться в 2-4 раза. Кроме  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Ge$ ,  $Zr$  все остальные ЭП фиксируются в  $< 0,0n$  ppm или в ppb. Это доказывает возможность удаления многих дефектов, особенно в кварцах с исходно высокой степенью кристалличности.

Типоморфизм кварцев выявляется, разумеется, комплексом методов. Но если применять из спектроскопических только один ЭПР, то расшифровка получаемых результатов оставляет много неясностей. Как пример на рис. 5 приводится график с данными ЭПР, полученными в ИГ Коми НЦ. На нем видна якобы линейная зависимость по  $C_{Al}$  в пробах, отожжённых при  $500^{\circ}C$  и  $1000^{\circ}C$ . Но она не несёт никакой смысловой нагрузки кроме той, что у проб выдерживается некая пропорциональность между показаниями после разных температур их обработки. С содержаниями валового алюминия полученные значения не бьют ни в какой мере, равно как и с генезисом кварцев. Относительно уверенно можно ещё отметить, что все минимальные значения  $C_{Al}$  (см. №№ 3, 6, 7, 9, 11, 15) относятся к пробам с минимальными же значениями и лития (от  $\sim 0,01$  до  $0,2$  ppm). Значит, проявлялся лишь определённый ПЦ, тогда как остальные пока остались не известными. Характерна на графике особая позиция у приполярно-уральского кварца проявления Иг-шор (№ 4), который дистанцируется от своих аналогов потому, что имеет признаки естественного облучения и ярко дымчатую окраску. Такой кварц как бы аномален и по люминесцентным параметрам [5], хотя других отличительных признаков не обнаружил. В целом рис. 5 наглядно показывает, что гарантировать количество всего структурного  $Al$  на имеющихся данных невозможно.



**Рис. 5. Соотношения термически активированных при  $500^{\circ}C$  и  $1000^{\circ}C$   $Al$ -центров и валовых содержаний алюминия в разных типах кварцевых образований по [14].**

Обозначены номера выборок (числитель) и валовые содержания алюминия (в ppm) по результатам обогащения с данными х-с или ICP – анализов. ПУ, СУ, ЮУ – обозначения регионов Приполярного, Среднего и Южного Урала. 1-5 – к/з и 6-8-м- с/з ГрН жильные кварцы; 9-10 – кварциты; 11 – ПУ маршаллит; 12-14 – пегматиты; 15 – субщелочной гранит. В том числе: № 1 (12 проб) – хрусталеносные объекты ПУ, № 2 (1) – то же Казахстана, № 3 (3) – нехрусталеносный жильный кварц. ЮУ, № 4 (5) – то же ПУ, № 5 (2) – то же Карелии; № 6 (7) – ГрН кварц СУ, № 7 (8) – м/з из мелких жил ПУ, № 8 (1) – с/з ГрН Кейвской зоны Кольского п-ва; № 9 (3) – «суперкварциты» В. Саяна, № 10 (1) – кварцит месторождения Степаново озеро и № 12 (1) – пегматит м-ния Пиртима Карелии; № 13 (2) – редкометалльные пегматиты Мадагаскара, № 14 (2) – ЮГА-кварц США из плагипегматитов, № 15 (2) – порфиновые включения из гранитоидов Тарынского массива на Алданском щите

В подтверждение сказанному приводится табл. 2, где сведены данные ЭПР и результаты определений ЭП х-с анализами. В ней отчетливо видно как резко отличаются показатели ЭПР в совершенных по своей кристалличности монокристаллах, хотя валовые значения содержаний ЭП в них принципиально не отличаются от жильных кварцев. Контрастно выделяется радиационно устойчивый ГХ из пегматитов, где, как известно [см. в 17], доминируют водородные дефекты. По окраске он – антипод мориону, тогда как диапазоны ЭП в таких экземплярах весьма близки и с примерно одинаковыми высокими общими суммами ЭП до > 240 ppm. Надо заметить, что среди не окрашивающихся при облучении разновидностей есть и мало примесные, в которых суммы ЭП < 40 ppm. Они встречаются как зоны в ГХ и как представители жильных и кварцев из некоторых кварцитов. Отсюда вывод: по одним и тем же меркам нельзя подходить к разным видам кварцевого сырья, что предлагается в действующих методических рекомендациях и ТУ, потому их надо срочно пересматривать, опираясь на эталоны со всесторонне охарактеризованными свойствами.

Таблица 2

Сводные материалы по сопоставлению усредненных результатов определения элементов-примесей в кварцах Приполярного Урала

Месторождения (кол-во проб)	Данные ЭПР (ppm)						Валовые значения по химическим анализам (ppm)		
	C <sub>Al</sub>		C <sub>Ti</sub>		C <sub>Ge</sub>		Al	Ti	Ge
	ж.кв.	гх	ж.кв.	гх	ж.кв.	гх			
Объекты с крупнозернистым жильным кварцем									
Додо (33)	~28		~0,3		0,08		~12	0,7	0,5–0,9
(15)		<b>42,4</b>		<b>0,3</b>		<b>0,13</b>	<b>10–17</b>	<b>0,6–1</b>	<b>~0,6</b>
(1 <sup>х</sup> )		<b>22,3</b>				<b>0,15</b>	«-»	<1	«-»
Пуйва (16) ог	22–33		0,3		0,06		11–14	0,7–1	~0,4
(3)	5–6		0,5		0,12		«-»	«-»	«-»
(1)		<b>35</b>		<b>0,4</b>		<b>0,8</b>	<b>15</b>	<b>0,6</b>	<b>1,2</b>
Желанное (12)	12		0,15		0,5?		10–35	0,3–0,7	~0,8
(150 <sup>хх</sup> )	3–15				0,1–0,25		«-»	«-»	«-»
(12 <sup>хх</sup> )	5,1						18,4	«-»	«-»
(14 <sup>х</sup> )	17,9				0,11		≤10–26	~«-»	«-»
(1) дымч.		<b>30</b>		<b>0,1</b>		<b>0,5</b>	<b>16–20</b>	<b>~0,6</b>	<b>1–1,4</b>
(10 <sup>хх</sup> )		<b>10–25</b>					«-»	«-»	«-»
(6 <sup>х</sup> )		<b>22,7</b>				<b>0,3</b>	«-»	«-»	«-»
(7 <sup>х</sup> ) д-цитр.		<b>89,6</b>				<b>0,61</b>	<b>14–32</b>	<b>≤1,8?</b>	<b>4,0–5,7</b>
Разные (20)	~8						~8–30		
(12)		<b>38,8</b>					<b>15–30</b>		
Морион (1)		<b>44</b>					<b>≥100</b>		
Радиационно устойчивый (1)		<b>1</b>					<b>≥100</b>		
Объекты с м/з или (?) гранулированным жильным кварцем									
Разные (9)	11,3				0,02		≥5,3–17	≥0,6	1?

Примечания: (х) – отмечены пробы, выполнявшиеся в Коми НЦ (с отжигом и облучением дозой  $\gamma = 30$  мегарад), (хх) – пробы МГУ (без отжига при  $\gamma = 10^6$  рад, замеры при 77 К), прочие – ВИМС (облучение  $\gamma = 10^6$  рад). Вопросы стоят около единичных замеров, т.е. не на все количество проб данной выборки. Выделены материалы по кристаллосырью, из них морион и радиационно-устойчивый горный хрусталь – из казахстанских пегматитов (взяты как сравнительный материал); ог – околонедровый кварц высокой прозрачности, дымч. – кристаллы дымчатой и д.-цитр. – дымчато-цитриновой окраски

Подтверждение находим и в материалах [15] по хрусталеносному месторождению Желанное. Там значения C<sub>Al</sub> отчетливо выше в пробах горного хрусталя, т.е. в моноиндивидах совершенного строения, а не в полизернистом ПК-жильном г/з материале. Интервал значений C<sub>Al</sub> составлял 25–30 против 5–15 ppm соответственно при сопоставимых содержаниях валового алюминия (=18,4–25 ppm) по х-с анализам. Содержания C<sub>Ge</sub>, как и везде, были стабильно низкими, кроме ГХ. В кварце вмещающих кварцитов германиевые ПЦ вообще не зафиксированы, что объясняется различиями условий генезиса гидротермальных и метаморфических пород.

Опираясь на опыт проведенных во ВНИИСИМС НИР, настоятельно хочется привлечь внимание к необходимости системно комбинировать ЭПР и люминесцентные исследования. В настоящее время люминесцентные свойства кварцев эвристически изучаются довольно широко [12], т.ч. обозначено уже немало сведений по вариациям характеристик рудных и нерудных кварцев. Но для сравнительного анализа нерудных кварцев из объектов СНГ – рис. 6 – удалось использовать пока только анализы, выполненные в ИГФМ. На их примере для построения рис. 6 использовано 130 проб из 20-ти месторождений. Рассчитанные условные факторы натривости – fs и литиевости – f<sub>L</sub> позволяют пользоваться такими относительными обозначениями, нивелируя возможные межлабораторные погрешности. На основании существующих моделей ЦЛ теоретически по ним отражается ряд основных типоморфных особенностей, включая роль дефектов с ионами-компенсаторами Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup> по их приуроченности к структурным каналам или к междуузлиям кварцевой решетки. Группы объектов с относительно высоко- и низкотемпературными кварцами можно подразделить с границей ~ fs = 0,6, т.к. все

первые имеют более высокие её значения. В сравнении с жильными кварцами по фактору  $f_L$  резко контрастно выглядит тренд для данных по ГХ, подчёркивая, что везде его показатели отличаются от таковых у полизернистых агрегатов. Аномально выглядят свойства синтезированных монокристаллов и кварцев из алданской хрусталеносной провинции. Общее у них то, что они отличаются максимальной натровостью (до  $>10-22$  ppm против  $<1-7$  ppm у остальных) и литиевостью (соответственно  $> 3-15$  ppm и  $< 0,8-3$  ppm). Подобным образом граничные значения для жильных кварцев из зон высоких и низких ступеней метаморфизма, пегматитов, силекситов и гранитов в других параметрах отражены и в работе ИГИГ [5], выполненной, надо заметить, со своим лабораторным эталоном.

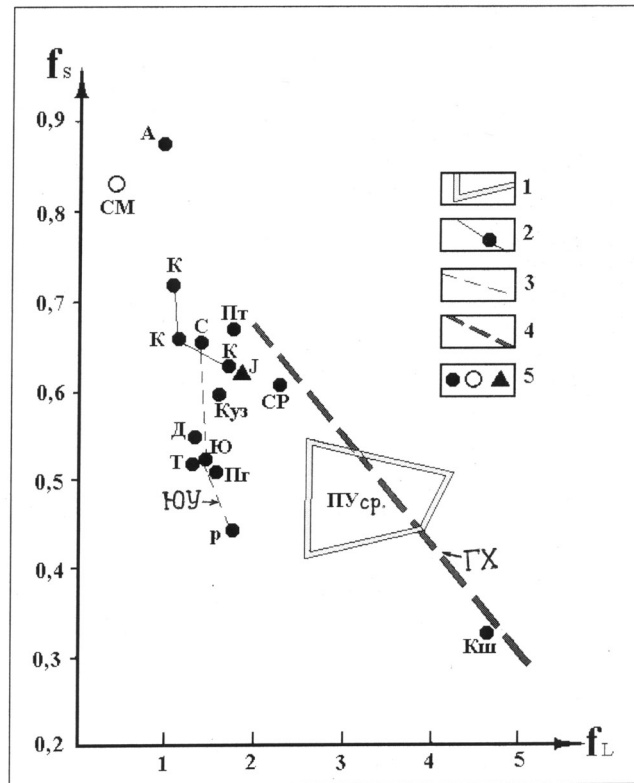


Рис. 6. Соотношения условно натровых и литиевых рентгенолюминесцентных факторов в кварцевом сырье разных регионов (по данным лаборатории ИГФМ, Киев).

1 – обобщенный контур средних значений по объектам с крупнозернистыми жильными кварцами Приполярного Урала (ПУ); 2 – тренд для разнотипного кварцевого сырья Кольского региона (К); 3 – то же по объектам Южного Урала (ЮУ), где С – Светлинское, Ю – рудник Южный или Астафьевское, Р – Речное месторождения; 4 – тренд для кристаллосырья. 5 – средние значения по кварцам из конкретных объектов: А-к/з ПК хрусталеносный Ю. Якутской (Алданской) провинции; Пг – с/з ГрН Патомского нагорья, м-с/з ГрН Кыштымского (Кш) района на Среднем Урале, там же: Куз – м/з ГрН Кузнецкихинского, СР – С Светлореченского и к/з ДМП Пугачёвского (Пг); а также ПК Дальнего (Д, Памир) и к-с/з ДМП Тыйского (Т, Прибайкалье) месторождений. СМ – синтезированные монокристаллы. I – ЮТА-кварц керамическо-мусковитового подтипа плагнопегматитов (эталон плавочного продукта). Факторы  $f_s = I_{380}/I_{420}$  и  $f_l = I_{420}/I_{480}$  – отношения интенсивностей (I) свечения в областях 380 нм (отражают наличие Si-Na – центров); 420 нм – (Al-Na – центров) и 480 нм – (Al-Li – центров)

В результате системного изучения сырья Приполярного Урала с применением усложненной ступенчатыми отжигами и разными дозами облучения методами РЛ и ТСЛ получены опорные характеристики по к/з разновидностям ПК, ДМП и ОГП кварцев. Они были использованы также и для решения вопросов технологической сертификации сырья. Изучая поведение ЦЛ, показателей скоростей разгорания и тушения, особенно – скоростей образования Al/Li-ых центров и интенсивностей свечения соответствующих полос на интервалах 490 (=  $I_1$ ) и Si/Na-ых на 390 (=  $I_2$ ) нм, наметились пределы по ним для сырья высокого качества плавочного значения и низкосортного. Вместе с тем выявлена [5, 21] исключительно важная роль в очистке кварцев от дефектов с разными ЭП видов применяемых для этого кислот и их концентраций. За счёт внутрикристаллической диффузии (! особенно активной при 950°C) могут создаваться условия устойчивых дефектов, что способно ухудшать качество кварцевого сырья при его обогащении. Некоторые вновь образованные дефекты одновременно подтверждались по РЛ, ЭПР и ЭМ. Но всё же надо признать, что должной методологии по адаптации спектроскопических и прочих методов к технологическим проблемам пока не выработано, а деятельность ВНИИСИМС прервана насовсем...

Хорошим ориентиром на оценку вариаций количеств примесей в кварцах могут служить данные о пределах общих содержаний ЭП в кристаллах ГХ, где практически исключаются МП и содержания ВМОС минимальны [13, 17, 44]. В зависимости от условий образования ГХ обобщённые суммы в них ~ 11-ти ЭП бывают от <15–23 ppm до 60–100 ppm из гнёзд в уральских и казахстанских кварцевых жилах. До 150–260 ppm – фоновые значения в жилах из гранитизированных пород Алданского щита, а кристаллы из пегматитов показывают суммы ЭП и до ~ 300 ppm. Характерно также, что мало примесные ГХ – это плавочное сырьё с разнообразными дефектами разных уровней. Стабильностью же пьезооптических свойств обладают кристаллы более примесные, для которых условной границей можно считать  $\geq 60$  ppm. Именно подобный образец из приполярно-уральского месторождения (? Пелингичей) в РФ используется как эталон для РСА, где по данным И.Е. Каменцева [12, с. 22] примесей более 140 ppm, а ещё более примесный ГХ служит эталоном при выполнении ЭПР-анализов (см. выше). По поводу их представительности надо заметить, что они обязательно должны иметь привязку к месторождению, ибо неправильно относить конкретный эталон к региону в целом, т.к. там всегда присутствуют разные типы кварцев.

Общая солидная база данных по валовым составам кварцев, проходивших предварительное обогащение, позволяет констатировать, что неметаллоносные кварцы с увеличением температур минерагенеза отчетливо проявляют тенденцию роста их общей примесности, а наиболее выражено это линейностью роста валовых содержаний Al, Ti, Ge и Li. Частично или полностью указанные ЭП представляют основную долю структурных компонентов, создавая и типоморфную дефектность кварцев. Их есть основание признать пригодными для классификационных градаций. Границам вариаций реальных валовых содержаний ЭП в полизернистых кварцах, различающихся по РТХ -условиям формирования, приведенным на рис. 3, можно придать статус реперных. На них предлагается ориентироваться при расчётах структурных ЭП по ЭПР, что часто делается как бы самими по себе, не вписываясь ни в какие пределы, но и учитывая также, что глубокое обогащение доводит чистоту кварцев до примерно на порядок меньшего, чем показаны на графиках.

### ***Резюме по изученности пределов примесности кварцев***

Современное состояние материалов по характеристикам составов кварцев отвечает методологиям НИР с феноменологическим подходом к решению прикладного уровня минерагенических проблем. Критический обзор их выявляет очевидные недоработки теоретических обоснований к наблюдаемым вариациям позиций структурных ЭП у многочисленных разновидностей природных кварцев. Отмечая к тому же издержки по установлению валового состава, фрагментарность по части числа охваченных изучением ЭП, и использование во многих случаях проб, не являвшихся монофракциями кварца, приходится констатировать ограниченность степени информативности и научной значимости соответствующих работ для расшифровки свойств рассматриваемого минерала. А ведь на некорректных данных о количествах и формах ЭП невозможна разработка классификационных параметров как по генетическим (геолого-формационным), так и по геолого-промышленным типам кварцев.

На текущий период более всего используются материалы о валовом химическом составе кварцевых концентратов разной степени очистки. По ним делаются заключения о типоморфных особенностях кварцев определённого генезиса и о вкладах в общий вещественный баланс как ЭП, связанных с МП, так и с ВМОС. Остаток относится к долям структурных ЭП и НФ. Пользуясь соответствующим алгоритмом действий геологи пытаются выяснять и причины наиболее распространенных ошибок по количественным значениям определяемых спектроскопическими методами структурных позиций ЭП. Насколько уверенно это можно делать зависит от детальности проведения сопутствующих минералогических и термобарогеохимических исследований. Односторонность подхода в методике ЭПР к расчёту структурных примесей в многообразных по естественной дефектности природных кварцах и в общем-то малый объём анализов (!) привели к отсутствию надёжных критериев для обоснованных интерпретаций получаемых данных. Принимая как данность всегда присутствующую степень неоднозначности и приблизительности калькуляции валовых значений ЭП, отметим важность комплексности подходов к поиску путей к оценкам форм примесей

К проблемам достоверности относительных степеней примесности кварцев можно привлекать материалы РСА по параметрам элементарных ячеек (ПЭЯ). Обобщённые из разных источников данные по размерам ПЭЯ показывают довольно значительные разбросы:  $a_0 = 4.9122\text{--}4.9141$  (с аномалиями до  $4.9156\text{--}4.9174$ ?),  $c_0 = 5.4035\text{--}5.4055$  (до  $5.4065\text{--}5.4084$  ?) в Å. Это доказывает нахождение в структуре в самых разнообразных сочетаниях не только ряда ЭП, но и воды (или ОН<sup>-</sup> - групп), и некоторых газов, возможно, в виде кластеров. Теоретически однозначные решения вопросов изоморфной ёмкости кварцевой решётки пока не существуют, хотя уже есть некоторые варианты расчёта нахождения в ней предельных количеств (! с различиями до в 1–2 порядка) некоторых ЭП [12, с. 22, 31; 42, 47]. Например, у Дж. Брайса [47] значения структурных Al = 4,5–90 ppm, K < 0,03 ppm, Li – 0,2–9,3 ppm и т.д., а у И.Е. Каменцева [12, 42] – Al до >170 ppm, Li до 210 ppm и т.п. Наряду с произвольной трактовкой позиций ЭП [13, 33, 41 и др.] все такого рода неоднозначности привели к тому, что в современных трудах по кристаллохимии кварц не рассматривается, хотя проблемы заполненности его решётки имеют отношение и к актуальным в наше время нанотехнологиям.

Трудности изучения структурных примесей обязаны сложности выявления многообразных решёточных дефектов. Они классифицируются на: а) – примесные, с замещением Si, но с подразделением на электронные и дырочные; б) – вакансионные за счёт вакансий кислорода или кремния; в) – те, что находятся в междуузлиях или структурных каналах. В тех или иных позициях как ведущие Сэп признаны: Al, Ge, Ti, P, V, Fe, Ga, V, Sn, Ta, Bi, ?F, а в синтетических кварцах – Co, W, тогда как As, Sb, Cu, Mn, Mo, Ni, Ag, Au и др. считаются более редкими или проблематичными. В виде элементов-компенсаторов валентности бывают H, Li, Na, K, Ca, Mg. Установлены также радиационные дефекты непримесной природы: вакансии кислорода, дивакансия кислорода, вакансия кремния, дивакансия кислород-кремний, междуузельный кислород, дефекты типа разорванных связей, образующиеся в результате смещения атомов [13, 29, 31, 41, 45 и др.]. Типизация большинства центров из-за сложности их комбинаций не всегда однозначна, но в почти любых кварцах фиксируются по ЭПР ПЦ с Al, Ti, Ge, которые и определяют основные черты типоморфизма природных кварцев. Однако прямая линейная зависимость между конкретными Сэп и их валовыми содержаниями в матрице кварцев проявляется не всегда, что объясняется физико-химическими и термодинамическими параметрами систем минерогенеза. Фактические материалы показывают, что особенно на примесный состав кварцев, а также на разупорядоченность (степень кристалличности, дефектность) структуры индивидов на уровне элементарных ячеек и их групп существенно влияли скорости кристаллизации кварцев, зависевшие от многих причин [1, 33, 41, 42].

Спектроскопическими методами достоверно установлено, что из-за своеобразной дефектности может меняться структура ПЦ (и ЦЛ), с вариантами перехода в не регистрируемое состояние. Тогда показания значений  $S_{Al, Ti, Ge}$  оказываются очень низкими, т.е. не полностью зафиксированными, с соответствующими издержками дальнейшей интерпретации результатов. Относительно ведущих Сэп кварцев можно привести некоторые обобщенные черты (? закономерности) их поведения.

На рост  $S_{Al}$  отчётливо влияет повышение содержаний лития в составе кварцев, тогда как показания  $S_{Al}$  становятся минимальными в кварцах, проходивших  $\alpha \leftrightarrow \beta$  переход или кристаллизовавшихся во фторидных средах. Можно также напомнить, что долгое время у геологов-кварцевиков развивалась идея о влиянии наложенного давления на очистку кварцев от  $S_{Al}$ , что, дескать, типично при грануляции [10, 23, 30, 37 и др.]. Но веских доказательных аргументов к её утверждению до сих пор не получено. Напротив, есть мнения об отсутствии таких эффектов [8, 12]. Не отрицая роли барических условий на термодинамику сред минералообразования, все факторы в них, надо полагать, действовали синхронно. На вхождение в кварц структурного алюминия более выражена роль рН, Т и общей минерализованности растворов, а также степень глинозёмистости систем минерогенеза. Давление выступало вкупе со всеми этими первичными параметрами сред. На последующую миграцию ЭП в твердофазном субстрате (т.е. с выведением из структуры кварца Al) его роль проблематична, учитывая низкие скорости таких процессов. Во всяком случае ясно, что нельзя ограничиваться изучением однофакторных моделей процессов для выяснения количеств  $S_{Al}$ . При расчёте главного структурного компонента – Al важно определять разные варианты ПЦ по типам ЭП-компенсаторов, иначе не выявить его реальной доли в валовом составе.

$S_{Ti}$  по ЭПР преимущественно определяется на 1-2 порядка ниже, чем дают х-с и ICP методы. Далеко не всегда это можно списать на микровключения рутила, как предлагается физиками. Видимо, надо «грешить» на недостатки методики или эталона. Соотношения Ti/N и Ti/Li ПЦ, очевидно, особенно значимая типоморфная характеристика специфики условий кристаллизации кварцев.  $S_{Ge}$ , как и  $S_{Ti}$ , тоже иногда на два порядка не совпадает с валовыми его содержаниями. Тем не менее всегда видно, что  $S_{Ge}$  резко повышено в пегматитах (особенно – редкометалльных), в цитриновой окраски ГХ и в к/з ПК кварцах из зон гранитизации. По [45] отмечалась такая тенденция как то, что 80%  $S_{Ge}$  – это Ge/Li - ПЦ, что на жильных к/з кварцах доказала свою справедливость. А возможности трансформации ПЦ с Ge (по соотношениям  $S_{Ge(III)} : S_{Ge}$ ) рекомендованы [35] для оценки уровня структурной дефектности кварцев. В итоге, несмотря на очевидные недочёты метода ЭПР, именно он поставляет те опорные материалы, на которых необходимо развивать дальнейшие исследования о Сэп.

Относительно систематизированными являются сведения по нерудным кварцам, комплексно изучавшимся после достижения существенной очистки от МП и ВМОС в процессе их обогащения. В кварцах предварительной степени обогащения суммы ведущих ЭП редко превышают пределы 160 – 180 ppm (рис. 3). Прецизионно очищенные кварцы из жил и пегматитов показывают очень узкие пределы суммарных содержаний наиболее распространённых 11–13 ЭП: от <10 до ~35 ppm. В них главная доля принадлежит Al. Она достигает 70–90% в жильных, силекситовых и пегматитовых кварцах, но в чистых Кв/МП всего до ~30%. Содержания Ti, Ge, Zr даже после глубокого обогащения сохраняются на уровне 0, n –n ppm, тогда как большинство других ЭП фиксируются в гораздо более низких значениях (см. в разделе «Методич. обеспечение ...» и в [21]). В сравнении с ними данные, опубликованные в работах [6, 7, 11, 24-27, 46], по ГП, ПП, и РГМ кварцам, где суммы ЭП достигают >1,2 – 8,3%, нужно признать абсолютно нереальными. Такого уровня значения следует относить к загрязнённости проб в связи с МП или к ошибкам определений ЭП количественно-спектральным методом. Судя по имеющимся во ВНИИСИМС х-с анализам из аналогичных групп кварцев, все они

после предварительного обогащения не превышали пределов в 0,0n%, а после глубокого обогащения – и 0,00n%, а на А1 приходилось от 52 до 70%. Конечно, остаются ещё открытыми вопросы о присутствии в рудном и кварце из пегматитов и гранитоидов ЭП в неструктурных формах – во ВМОС или из-за явлений сорбции. Все они пока слабо изучены.

Необходимость применения комплекса методов: ЭПР, РЛ, РСА, ЭМ и прочих не требует особых заверений, поскольку их роль в выявлении типоморфных черт природных кварцев доказана со всей очевидностью. Химические составы кварцев рациональнее всего определять на основе метода ИСР, позволяющего оперативно фиксировать с высокой точностью большое количество ЭП. Расширяя спектр методов исследований появляется возможность конкретизировать и количественно градуировать получаемые характеристики. Использование же любого одного метода анализов никогда не решит всю ту массу проблем, что возникают при практической деятельности. Например, в кварцевой отрасли, если не изучать сложную дефектность у каждого природного типа сырья, то мы никогда не найдём причины таких парадоксов как: при весьма близких данных по химизму из одних разновидностей кварцев изделия служат в несколько раз дольше, чем из других, и многих отличий по технологическим свойствам сходного сырья из разных регионов. Таким образом, будущие исследования должны обеспечивать как системность, так и достижение однозначности трактовки сопоставляемых данных.

## **Заключение**

На основании проведенного обзора по указанным во «Введении» пунктам целевого задания настоящей статьи ответы можно привести в соответствующем им порядке.

1. Полигенность и различия РТХ-условий кристаллизации кварцев достаточно контрастно отражаются в общих количествах и соотношениях отдельных структурных и ЭП от присутствия ВМОС и МП. На фоне относительной чистоты группы нерудных кварцев неясны (не достаточно корректно изучены?) большие пределы значений и формы присутствия многих металлов, РЗЭ и прочих ЭП, указывающихся в РГМ из жил с рудной специализацией, в кварцах из эффузивов, в ГП из гранитоидов и некоторых подразделениях пегматитов и грейзенов. В одних случаях это можно понять как очевидную недочищенность проб от МП, и тогда на них не следует обращать внимание и тем более делать по таким данным какие-то выводы. В других определения ЭП сомнительны из-за неподходящих эталонов и методов анализа, в частности, – количественно-спектральных, а не х-с или ИСР. В третьих – за счёт ненужного использования очень старых данных, полученных в неспециализированных лабораториях. По разным причинам есть основания для претензий к количественным значениям ЭП в [6, 7, 10-12, 23-26, 30, 42, 44, 46, 49]. Вместе с тем надо признать мало изученными возможности нахождения в полизернистых кварцах НФ типа тех, которых иногда очень много бывает в синтетических монокристаллах (см. в [17]), или кластерных образований, давно доказанных в разновидностях ГХ. Таковыми можно бы объяснить «избыточные компоненты», предполагаемые, например, в работах [22, 38 и др.]. Кроме того, пока никто не стремился оценивать и степень аморфизации материала истёртых проб, что может влиять на спектроскопические показатели.

2. Необходимые (как важные типоморфные характеристики кварцев и ориентиры на пределы очистки сырья при обогащении) данные о структурных ЭП по методу ЭПР уязвимы из-за своей трудной проверяемости. На качественном уровне ЭПР вполне дееспособен в вопросах отражения локального уровня особенностей кварцев определённого генезиса [5-8, 27, 28, 35, 36 и др.]. Но однозначные количественные значения структурных ЭП в настоящее время метод ЭПР, по сути, вообще не готов поставлять, судя по большим разбросам и несостыковкам, обнаруженным в публикациях. Последнее подтверждается отсутствием какой бы то ни было пропорциональности в соответствии ЭПР-показателей и весовых содержаний определяемых ЭП по х-с или ИСР методам (см. табл. 1, 2 и рис. 5). Главные причины сбоев в логике результатов ЭПР: недооценка специфики дефектности у разных кварцев при их неоднородной степени кристалличности, несоответствие эталона, а также весьма ограниченные блоки опорных контрольных данных о содержаниях ЭП в прецизионно очищенных кварцах, установленных с применением ИСР-анализов. Физики уже сосредоточили на этом своё внимание [12, с. 27-31 и 53-56; 36] и ищут выход из тупиковых ситуаций. Особые сложности предвидятся относительно оценок разноразмерной дефектности. Но совершенствуя методологии и осуществляя комплексность исследований, надо, что называется, продираться и через её дебри. Немаловажными при этом должны стать как можно более полные минералого-геохимические сведения с геологическими привязками к типам пород. С помощью люминесцентных методов должен обеспечиваться повышенный уровень надёжности в фиксировании ряда примесных дефектов и кинетики их поведения. По РСА и ЭМ рекомендуется оценивать степень кристалличности и размерность в кварцевой решётке блоков совершенного строения, с лазерной ультрамикроскопией – отслеживать неоднородности фазового состава и т.д. Представляется, что только объединёнными усилиями разных специалистов предстоит решать столь трудные вопросы по калькуляции в кварцах структурных ЭП.

3. Из предыдущего пункта 2 сам собой вытекает вывод: инструкцию и методические рекомендации [31, 45] следует отозвать, т. к. время их изменений и замены явно подоспело. Это – диалектический процесс нормального развития науки. Далее предстоит поэтапная работа по увязке опорных геологических данных для

обоснования типоморфизма кварцев разного генезиса, по систематизации в них ведущих дефектов, по выбору эталонов, всестороннему изучению их свойств и т.д., и т.п. Как уже говорилось, при нынешнем состоянии дел, когда каждая лаборатория делает только сугубо фрагментарные исследования и только по своим методикам, использование их результатов другими специалистами очень затруднительно. Выход видится в том, чтобы не регламентируя и не ущемляя проблематику НИИ, физические лаборатории (как, допустим, химические) выдавали определённый минимум методически стандартизированных данных по главным ПЦ кварцев. Будучи на госбюджетном финансировании у всех должна быть и общая ответственность за результаты НИР!

4. Призыв к необходимости замены ряда инструкций и коррекции ТУ [40] по оценке качества кварцевого сырья нельзя изолировать от вопросов о неотложности методических разработок, отвечающих современным требованиям науки. МПР РФ такого направления НИР категорически не финансирует, а акционировавшиеся предприятия не имеют ни кадров, ни желания тоже. Очевидно, для соответствующей коллективной работы следует привлекать разных специалистов – кураторов конкретных направлений, где особая миссия должна возлагаться на кристаллофизиков и кристаллохимиков. Заметим, что вопросы геолого-формационных классификаций по многим видам минерального сырья уже проработаны достаточно основательно и типы кварцев в них известны. В главные эталоны уже сейчас можно рекомендовать не менее 10-ти, не исключая и возможной внутригрупповой их детализации. Это наиболее распространённые типы жильных – ПК, ДМП, ОГП, ГрН, РГМ, кварц из пегматитов (ПП или ПЯ), из силекситов (С), из кварцитов (Кв/П или Кв/МП), кварц ГП из гранитоидов и монокристаллы или ГХ. Решать же надо: кто может возглавить (скажем, через какие-то гранты) такие исследования? Представляется, что координатором НИР методического направления мог бы стать какой-либо институт РАН или ВИМС, где имеется заделный материал по характеристикам разнотипных кварцев и хорошо укомплектованный современный аналитический комплекс. Открытыми на сегодняшний день остаются ещё также вопросы об арбитражных центрах.

Важность и актуальность предлагаемых мероприятий в том, что на основе данных о составляющих кварца компонентах решается множество теоретических вопросов минералого-геохимической проблематики и материаловедения. А от адекватности теоретических обоснований к идентификации специфики типоморфизма реальных разновидностей кварцев зависит успешность развития прикладных направлений. Знания о количественных соотношениях и о позициях ЭП в матрице кварцев позволят разработать научно обоснованные тесты к оценке качества исходного сырья, целенаправленно оптимизировать схемы его обогащения и выбирать способы утилизации, без чего невозможно освоение генетически различных отечественных объектов. Это должно стимулировать теоретиков и практиков наладить обратные связи в обмене информацией, признавая, что объективная оценка разноплановых материалов создаётся путём известного кибернетического приёма: построение надёжного целого из множества ненадёжных элементов...

*Благодарности приносятся своим коллегам за помощь в сборе данных, проведении научных исследований и обсуждении их результатов – С.Л. Вотякову, Л.А. Данилевской, Н.Н. Пестрикову, Л.Т. Ракову, а также принимавшим участие в оформлении материалов статьи – И.А. Басмановой, Т.Ф. Климовой и А.В. Турашевой. Одновременно нужно отдать должное уважение памяти тех, кого уже нет в наших рядах, но они вложили много своих творческих сил в осмысление затронутых проблем – В.Г. Балакиреву, Е.И. Воробьёву, И.Л. Комову и Г.Т. Остапенко.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезёма. М.: Мир, 1982. Книги 1 и 2. 832 с.
2. Балакирев В.Г., Мельников Е.П. Электронно-микроскопическая фрактография кварца // Мингео СССР, ВНИИСИМС. М.: Недра., 1991. 120 с.
3. Бушев А.Г., Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Мусфонов В.М. Алюминий, германий и титан в кварце как поисковые критерии рудной специализации пегматитов // Геология рудн. м-ний. № 1. Т. 33. 1991. С. 94–100.
4. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // Доклады РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 219–223.
5. Вотяков С.Л., Крохалёв В.Я., Пуртов В.К., Краснобаев А.А. Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца. – Екатеринбург: изд. УИФ Наука, 1993. 70 с.
6. Гурбанов А.Г., Бершов Л.В., Карташова Л.Ф. Редкие элементы в кварцах из пород кристаллического ядра и разновозрастных магматических формаций Большого Кавказа. // Известия АН СССР, серия геологическая. 1985. № 10. С. 44–55.
7. Гурбанов А.Г., Бершов Л.В., Рехарский В.И. и др. Геохимия и генезис Кти-Гебердинского вольфрамового месторождения (Северный Кавказ) по данным геохимического и ЭПР исследования кварца и шеелита // Геохимия. 2000. № 3. С. 243–255.
8. Данилевская Л.А., Раков Л.Т. Структурные примеси в кварце как важный критерий оценки качества кварцевого сырья и прогноза его технологических свойств // Материалы 1 Росс. семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2006. С. 119–124.
9. Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С., Щипцов В.В. Кварцевое сырьё Карелии. - Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2004. 226 с.

10. *Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якишин В.И.* Жильный кварц Урала в науке и технике. - Свердловск: Средне-Уральское книжное издательство, 1986. 272 с.
11. *Земская И.П., Ляпунов С.М.* Типохимические особенности кварца из гранитных пегматитов // Типохимизм минералов гранитных пегматитов. М.: ИМГРЭ, 1984. С. 46-54.
12. Кварц. Кремнезём / Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН и ВМО, 2004. С. 27 – 31; 67; 91–95; 109–118; 207–209.
13. *Комов И.Л., Самойлович М.И.* Природный кварц и его физико-химические свойства // Мингео СССР, ВНИИСИМС. М.: Недра, 1985. 126 с.
14. *Котова Е.Н.* Примесные парамагнитные центры в кварце основных промышленных месторождений и районов // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2007. № 1. С. 5–8.
15. *Кошуг Д.Г.* Структурные примеси и типоморфизм кварца (по данным ЭПР-спектроскопии) // Автореферат докторской диссертации. М.: МГУ, 1998. 48 с.
16. *Крылова Г.И.* Тенденции изменений содержаний элементов-примесей в не металлоносных (безрудных) кварцах в зависимости от их генезиса. // Минералогия России. Тез. докл. ежегодного собрания МО при РАН, посвященного 300-летию горно-геологической службы России. СПб., 2000. С. 161–162.
17. *Крылова Г.И.* Содержания элементов-примесей в разноокрашенных разновидностях природных и синтетических кристаллов кварца // Уральский геол.ж. 2007. № 3 (57). С. 77–92.
18. *Крылова Г.И., Мальшев А.Г., Пестриков Н.Н., Заднепровский Б.И.* Литий в природных кварцах // Геология, методы поисков и оценки месторождений твёрдых полезных ископаемых. Обзор. М.: ЗАО «Геоинформарк», 1994. № 9. 52 с.
19. *Крылова Г.И., Пестриков Н.Н., Скобель Л.С., Шатнов Ю.А.* Изменчивость состава кварцевых образований в зависимости от вмещающих пород // Структура и эволюция минерального мира: Тез. докладов междунар. семинара. Сыктывкар, 1997. С. 30–31.
20. *Крылова Г.И., Крейсберг В.А., Митрофанов А.А., Астафьев В.Н.* Газонасыщенность кварцевого сырья и валовые содержания в нем воды. // Материалы XI Международной конференции по термобарогеохимии. Александров, 2004. С. 320–354.
21. *Крылова Г.И., Скобель Л.С., Митрофанов А.А., Балакирев В.Г.* Геологические и минералого-геохимические сведения о кварце с торговой маркой ЮТА (США, штат Северная Каролина). Возможности поиска его аналогов в России // Уральский геологический журнал. 2003. № 4 (34). С. 81–122; № 5 (35). С. 193–195.
22. *Кряжев С.Г., Прокофьев В.Ю., Васюта Ю.В.* Использование метода ICP MS при анализе состава рудообразующих флюидов // Вестник Московского ун-та, сер. 4, геол., 2006. № 4. С. 30–36.
23. *Кузнецов С.К.* Жильный кварц Приполярного Урала. СПб.: Наука, 1998. 203 с.
24. *Курепин В.А.* Титансодержащий кварц как высокотемпературный геотермометр // Минералог. Журнал. 1992. Т. 14. № 3. С. 30–39.
25. *Ляхович В.В.* Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. М.: Недра, 1972. 200 с.
26. *Ляхович Т.Т.* Геохимические особенности кварца гранитоидов корового и мантийного происхождения // Геохимия. 1991. № 2. С. 290–295.
27. *Мальшев А.Г., Мишенов В.М., Новожилов А.И.* Содержание структурной примеси алюминия в различных генетических типах кварца Забайкалья // Геология рудных м-ний. № 2. 1979. С. 75–77.
28. *Мануйлова М.М., Данилевич А.М., Котов А.П., Кириков А.Д.* Структурная примесь алюминия в кварце как показатель условий формирования гранитоидов // Сов. Геология. № 7. 1983. С. 77–87.
29. *Матяш И.В., Брик, А.Б., Заяц А.П., Мазыкин В.В.* Радиоспектроскопия кварца. Киев: Наукова Думка, 1987. 168 с.
30. Методы изучения и оценки месторождений кварцевого сырья // Под ред. Е.П. Мельникова и др. М.: Недра, 1995. 207 с.
31. *Орленов В.П.* Концентрационные измерения электронно-дырочных центров в кварце методом ЭПР. Инструкция. - М.: ВИМС, 1986. 23 с.
32. *Остапенко Г.Т., Гамарник М.Я., Горогоцкая Л.И. и др.* Изоморфное замещение кремния титаном в кварце ( по экспериментальным данным ) // Минералог. ж. 1987. 9, № 5. С. 30–40.
33. *Прянишников В.П.* Система кремнезёма. Л.: Стройиздат, 1971. 240 с.
34. *Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.Н., Огурцов В.Г.* Новый метод оценки качества кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. № 7. 1993. С. 36–38.
35. *Раков Л.Т., Крылова Г.И.* Роль структурных примесей в полиморфных превращениях в кварце // Геохимия. – 2001. № 12. С. 1277–1284.
36. *Раков Л.Т.* Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце // Геохимия. 2005. № 11. С. 1196–1207.
37. *Страшненко Г.И., Мельников Е.П.* Метаморфогенные месторождения технически чистого жильного кварца. // Развитие и охрана недр. 1989. № 6. С. 11–12.
38. *Таусон Л.В.* Геохимия редких элементов в гранитоидах. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 331 с.
39. *Ташкер Э.М.* Методические рекомендации по оценке качества кварцевого сырья для плавки и оптического стекловарения. М.: Мингео СССР, 1983. 67 с.
40. Технические условия – ТУ 5726-002-11496665-97 на «Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол» и ТУ 5726-001-1496665-97 на «Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для варки кварцевых стекол». – Москва: МПР и «Центркварцсамоцветы». 1997. 8 с. и 25 с.
41. *Фразер Д.* Примеси и внутреннее трение в кристаллическом кварце./Физическая акустика. М.: Мир, 1973. Т. V. С. 72–133.
42. *Франк-Каменецкий В.А., Каменцев И.Е.* Микроизоморфизм и условия образования кварца // Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л.: Наука, 1967. С. 68–76.



43. Цюцкий С. С., Кусова Т. А. Каолиновые коры выветривания – новый потенциальный источник кварцевого сырья // Уральский геологический журнал. 2000. № 3 (15). С. 139–144.
44. Шатнов Ю.А., Костелов Н.П. Хрусталеносные месторождения России и СНГ. Александров: изд. ВНИИСИМС, 2005. 258 с.
45. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. Методические рекомендации. М.: ВИМС, 1991. 16 с.
46. Юргенсон Г.А. Типоморфизм, условия образования и рудоносность жильного кварца // Диссертация в виде научного доклада на соискание учёной степени д.г.-м.н. Чита, 1997. 139 с.
47. Brice J.C. Crystals for Quartz Resonator // Reviews of Modern Physics. 1985. V. 57. № 1. P. 105–146.
48. Jung L. High purity natural quartz. // Quartz Technology Inc. New. Jercey, 1992. 550 p.
49. Schröen W., Schmäedicke E., Thomas R. Geochemische Ubdersuchungen an pegmatitgazzen // Z. geol. Wiss. – 1988. 16, № 3. P. 229–244.
50. Single crystals and their application in the XXI century – 2004 // The International Yubilee Conference. Alexandrov / VNIISIMS, RANS, M.n.r. RF. 2004. P. 224; 226; 273–275.

## МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ

*Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С.*

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Природный кварц содержит, как правило, довольно большое количество примесей, которые могут находиться в различных формах – это твердые минеральные и газовой-жидкие включения (ГЖВ), пленочные, а также структурные примеси. Содержание примесей в кварце после операций технологического передела определяет спектр его использования в различных областях промышленности. Наиболее ценным являются кварцевые продукты, содержащие минимальное количество примесей. В частности в плавочных сортах кварца, используемых для плавки однокомпонентных кварцевых стекол, содержание элементов-примесей не должно превышать 20–30 ppm.

В зависимости от характера и количества примесей в кварцевом сырье подбираются соответствующие технологии его переработки для максимальной очистки кварца от примесных элементов. Основные традиционные способы обогащения кварца представлены в таблице 1.

Таблица 1

Примеси в кварцсодержащих породах и традиционные способы обогащения

Удаляемые примеси		Способы обогащения	Применяемые методы обогащения
Минеральные примеси	Глинистые	Механические	Промывка
	Зернистые		Сортировка, гравитация, сепарация магнитная и электрическая, флотация
	Пленочные		Механическая и химическая очистка поверхности
Включения внутри зерен кварца	Твердые	Физико-химические	Пирометаллургия
	Газовой-жидкие		Термообработка Химическое обогащение, гидрометаллургия

Если минеральные, газовой-жидкие включения и пленочные примеси могут быть удалены в той или иной степени с помощью различных механических и химических методов обогащения, то структурные примеси практически неудаимы и характеризуют предел обогатимости кварцевого сырья. В данной статье структурные примеси не рассматриваются (эта тема подробно затронута в предыдущем сборнике), основное внимание уделяется примесям, от которых зависит подбор технологий обогащения кварца.

### **Минеральные примеси**

Минеральные примеси по способу их влияния на кварцевые стекла подразделяются на две группы. К первой группе относятся примеси, создающие остеклованные бесцветные включения в стеклах (слюды, хлорит, полевые шпаты, карбонаты, минералы группы эпидота), что приводит к образованию неоднородностей, «свилей» – полос стекла с аномальными физическими свойствами: пониженной термостойкостью, иным светопропусканием, что значительно снижает качество стекла. Во вторую группу входят примеси, образующие при расплаве окрашенные участки в стеклах (рудные, рутил и др.), что делает стекла непригодными для использования [1, 2]. Содержание этих включений лимитируется, в высококачественных концентратах сумма минеральных примесей не должна превышать  $n \cdot 10^{-4}\%$ .