Министерство образования и науки Российской Федерации
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Геолого-географический факультет
Кафедра минералогии и геохимии

УДК [549.514.51:550.84]

ДОПУСТИТЬ
К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП,
доцент _____И. В. Вологдина
«21» 06 2016 г.

Корнева Александра Павловна

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАМОРФОГЕННОГО КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ УФАЛЕЙСКОГО КВАРЦЕНОСНОГО РАЙОНА (Южный Урал)

Выпускная работа бакалавра
по направлению подготовки 05.03.01 Геология

Руководитель
канд. геол.-минерал. наук, доцент
_____О. В. Бухарова

Автор работы
_____А. П. Корнева

Томск – 2016

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Геолого-географический факультет
Кафедра минералогии и геохимии

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
_____ Д.В. Лычагин
« » _____ 2015 г.

З А Д А Н И Е
по подготовке выпускной работы бакалавра

студенту 02201 группы Корневой Александры Павловны

1. Тема работы Характеристика нетрадиционного кварцевого сырья Уорлеевского кварценосного района (пос. Урал).

2. Цель и содержание работы Исследование полезных свойств кварца для оценки его пригодности по характеристикам его качества

3. Перечень вопросов, решаемых по заданию заинтересованных организаций и их наименование
Оценка полезных свойств "чистого" от примесей (задание от ФГУП "ВНИИгеолнеруд")

4. Обязательные графические приложения

5. Сроки представления завершенной работы:
- на кафедру 1.06.16
- в ГАК 21.06.16

6. Предзащита на кафедре 1.06.16

7. Консультанты по разделам работы полезные свойства кварца (к. г.-м. н., вед. НКП "АЭГПС", Бородавкина Н.Н.) - соруководитель

Руководитель Бухарова О.В _____

Дата «20 ноября 2015 г.

Задание принял к исполнению « » 2015 г.

студент _____ _____

Утверждено на заседании кафедры « 17 » ноября 2015 г.

Протокол № 268

РЕФЕРАТ

УДК [549.514.51:550.84]

Корнева А. П. Характеристика метаморфогенного кварцевого сырья Уфалейского кварценосного района: выпускная работа бакалавра по направлению подготовки 05.03.01 Геология / А. П. Корнева. – Томск, 2016. – 40 с.

Работа посвящена изучению типоморфных свойств и качественных характеристик метаморфогенного жильного кварца месторождений Уфалейского кварценосного района (Южный Урал). Для определения примесных и собственных дефектов структуры кварца применялись термо- и рентгенолюминесцентный методы. Дополнительно проведён ICP-MS анализ для микропримесного состава кварца.

По результатам работы установлено, что в отличие от кварца большинства других генетических типов метаморфогенный гранулированный кварц обладает высокой степенью химической чистоты. Обозначены возможности люминесцентного метода в оценке качества кварцевого сырья.

Ключевые слова: кварц, люминесценция, оценка качества, типоморфизм.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4
1 Геологическое строение Уфалейского кварценосного района 6
1.1 Тектоника и история геологического развития 11
1.2 Полезные ископаемые 13
2 Комплекс исследований свойств и качественных характеристик метаморфогенного гранулированного кварца
2.1 Люминесцентный анализ
2.1.1 Термолюминесцентный анализ 17
2.1.2 Рентгенолюминесцентный анализ 18
2.2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) 18
3 Физико-химические особенности метаморфогенного гранулированного кварца
3.1 Характеристика кварцевого сырья 20
3.2 Люминесценция гранулированного кварца 25
3.3 Содержание и распределение примесных элементов в гранулированном кварце 33
Заключение 35
Список использованной литературы 36
Приложение 40

ВВЕДЕНИЕ

Высокочистое кварцевое сырьё имеет большое промышленное значение. Прежде всего, оно необходимо для наплава специальных кварцевых стёкол, используемых в микроэлектронике, волоконной оптике, производстве источников света высокой интенсивности. Для нужд солнечной энергетики и полупроводниковой промышленности также требуется сырьё высокой степени чистоты. В частности, кварцевые трубы являются камерами для производства кремниевых пластин.

Данная работа посвящена изучению типоморфных свойств и качественных характеристик метаморфогенного жильного кварца месторождений Уфалейского кварценосного района.

Цель работы заключается в изучении люминесцентных свойств кварца как средства оценки качества природного кварцевого сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнение следующих задач:

- Изучение геологической характеристики района, а также генезиса и структурных дефектов рассматриваемого кварцевого сырья на основании литературных данных;
- Проведение люминесцентного анализа для определения центров свечения и связанных с ними дефектов структуры кварца;
- Проведение ICP-MS анализа для определения элементного состава примесей;
- Оценка качественных характеристик исследуемого кварца как технического сырья.

Материал для исследования предоставлен Борозновской Н. Н. в рамках сотрудничества с ФГУП «ЦНИИГеолнеруд». Это 18 проб гранулированного кварца с месторождений Уфимское (13 шт.), Кыштымское (15 шт.), Кузнечихинское (3 шт.).

Проведение люминесцентного анализа и ICP-MS осуществлялось на базе Центра коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» (Томский государственный университет). Обработка и представление результатов проводились с использованием программного обеспечения Microsoft Excel 2010 и Origin 7.0.

Некоторые результаты работы послужили материалом для публикаций и освещались в форме докладов на VI Всероссийской молодёжной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2014), Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2015), XIX Международного научного симпозиума им. академика М. А. Усова студентов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2015), XII Международной

конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015).

Автор выражает глубокую признательность своему руководителю Борозновской Н. Н. за сотрудничество, предоставленный материал для исследования, помощь в освоении методики проведения люминесцентного анализа и интерпретации результатов. Автор выражает благодарность директору ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» Тишину П. А., а также Никитиной Е. И., Рабцевич Е. С. и Бабенкову Д. Е. за выполнение ICP-MS анализа.

1 ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ УФАЛЕЙСКОГО КВАРЦЕНОСНОГО РАЙОНА

Сырьевая база природного кварца России на 86 % обеспечивается Уральской кварценосной провинцией. В её составе выделяется Южно-Уральская субпровинция, ресурсный потенциал которой составляет 52,2 % от всего по Уралу [1]. В пределах её располагается ряд кварценосных узлов, среди которых одним из наиболее значимых по запасам особо чистого кварца (ОЧК) является Уфалейский кварценосный район (Рисунок 1).

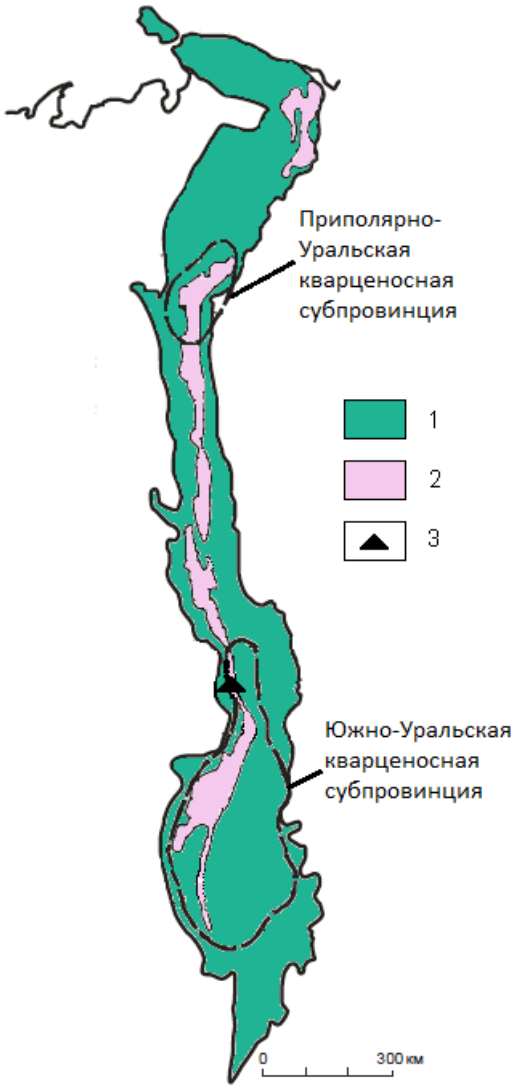

Рисунок 1 – Схема размещения кварценосных субпровинций Урала и Уфалейского кварценосного района.
Примечание: 1 – палеозойские отложения, 2 – докембрийские отложения (Центрально-Уральское поднятие), 3 – Уфалейский кварценосный район.

Изначально Уфалейский метаморфический комплекс был принят за гранитный массив – в частности, таковым он был представлен на геологической карте Барбот де Марни 1861 г.; однако, уже в 1889 г. А. А. Штукенберг отметил, что в действительности имеются лишь выходы гранитоидов в пределах поля гнейсов. Окончательно метаморфическая природа блока была установлена Г. А. Кейльманом, изучавшим подобные комплексы Урала в Уральском геологическом управлении и Свердловском горном институте (в настоящее время – Уральский государственный горный университет). Съёмка в пределах Уфалейского комплекса проводилась им в 1956-1961 гг [2, 3].

В качестве кварценосного района Уфалейский блок начал рассматриваться в 50-х годах, когда оказались почти полностью отработанными жилы с блоками водяно-прозрачного кварца и кварцевые ядра гранитных пегматитов, служившие источниками сырья для наплава стёкол с 1922 г. В 1957 г. был составлен проект на проведение геолого-поисковых работ в пределах Уфалейского кварценосного района, и в том же году было открыто уникальное по запасам поле кварцевых жил – Кыштымское. Кварцевое сырьё было представлено как гигантозернистым прозрачным кварцем, так и гранулированным. В 1959 г. началась добыча кварца первого типа, но вскоре стало очевидным, что им не удовлетворить потребности промышленности. С этого момента лабораторные работы были перепрофилированны на изучение свойств метаморфогенного гранулированного кварца, который по их результатам стал рассматриваться как перспективное сырьё для использования в различных отраслях техники [4].

Поисковые работы на Кузнечихинском месторождении проводились объединением «Уралкварцсамоцветы»; А. И. Белковским совместно с А. Н. Савичевым был задокументирован и опробован керн разведочных скважин, а полученный материал послужил для изучения состава вмещающих пород и свойств самого жильного кварца [5].

Уфалейский кварценосный район охватывает три структурно-вещественных комплекса: егустинский, слюдяногорский и куртинский (Рисунок 2).

Верхнепротерозойские образования в пределах Уфалейского кварценосного района представлены амфиболитами и метагабброидами, слюдяными (биотитовыми) гнейсами, гранито-гнейсами, мигматитами с присутствием карбонатитов, фенгитовых кварцитов, фенитов, микроклин-альбит-кварцевых метосоматитов (квальмитов) [5, 6]. Они слагают егустинский и слюдяногорский структурно-вещественные комплексы.

Рисунок 2 – Схема геологического строения Уфалейского кварценосного района.

Основной объём пород егустинского комплекса составляют амфиболиты, вариации состава и облика которых связаны с различием условий метаморфизма и гранитизации, и гнейсы. Собственно амфиболиты и амфиболовые, а также эпидот-биотитовые и гранат-эпидот-биотитовые гнейсы постепенно переходят друг в друга. Амфибол представлен обыкновенной роговой обманкой, содержание которой в породе не превышает 60 %. В значительном объёме (но не более 20 %) в породах представлен биотит, который может быть как сингенетичным, так и замещать амфибол. Содержание плагиоклаза варьирует в

широких пределах; в амфиболитах он представлен андезином, в биотитовых гнейсах – олигоклазом. Кварц может составлять до 25-30 % объёма в гнейсах. Микроклин, образовавшийся позднее, чем плагиоклаз, распределён неравномерно. Всегда присутствует в биотитовых гнейсах равномерно рассеянный эпидот, часто также встречающийся в амфиболитах. Также встречен пиральспитовый гранат в гнейсах, в частности на восточном крыле антиклинория. Акцессорные минералы представлены сфеном, рутилом, апатитом, ортитом, ильменитом, магнетитом. В существенно биотитовых породах наблюдаются идиоморфные зёрна циркона [2].

Нижняя граница егустинского комплекса не наблюдается, видимая мощность составляет 1300-1400 м [2].

Слюдяногорский комплекс залегает выше и тяготеет к восточной части антиклинория. В общих чертах породы слюдяногорского комплекса аналогичны таковым егустинского. Отличие выражается, согласно Г. А. Кейльману, в наличии прослоев интенсивно гранитизированных слюдяно-кварцитовых сланцев и серых грубосланцеватых значительно менее гранитизированных кварцитов. По первому прослою кварцитов и проводится нижняя граница комплекса. Видимая мощность пород комплекса составляет 1100-1250 м.

Данные касательно возраста пород егустинского и слюдяногорского комплексов имеются разные. Коллектив авторов с Л. Н. Овчинниковым во главе указывает, что главный этап прогрессивного метаморфизма в уфалейском комплексе приходится на 1215-1100 млн. лет [3], то есть, среднерифейскую эру. А. И. Белковский указывает на вендский возраст пород егустинского комплекса – 600-590 млн. лет [5]. Слюдяногорский комплекс считается также позднепротерозойским [2, 7], но Г. Ю. Шардакова приводит следующие данные: 579-505 млн. лет – возраст метаморфитов слюдяногорской свиты (определение методом Ar-Ar), 511 млн. лет – возраст цирконов из ортогнейсов в частности (метод U-Pb) [8].

Уфимское и Кузнечихинское месторождения локализованы в макробудинах амфиболитов Уфалейского комплекса. Уфимское месторождение, известное также как жильная зона 2136, приурочено к зоне влияния Серебрянского разлома.

Кузнечихинское месторождение представляет собой скопление кварцевых жил в пределах блока пород, ограниченного разломами северо-западного простирания: Сугомацким на севере, ГУГРом на востоке, Кыштымским на юге и Слюдяногорским надвигом на западе. При этом наиболее высококачественное сырьё приурочено к участку изгиба Слюдяногорского надвига на контакте с Кизильской купольной структурой. Кварцевые жилы имеют плитообразную форму, протяжённость их составляет от 1–2 до

120 м, мощность от 0,3 до 10–12 м. Они залегают согласно среди метагабброидов и апогаббровых амфиболитов [5].

Куртинский комплекс главным образом представлен бластомилонитами и амфиболитами. Расчешуенные и рассланцованные тонкокристаллические гранат-слюдисто-кварцевые бластомилониты с линзовидно-полосчатой текстурой тяготеют к основанию куртинской тектонической пластины [4, 7]. В зоне, прилегающей к ГУГР, развиты бластомилониты дистен-андалузитовой фациальной серии с акцессорным ильменитом (бластомилониты “таганайского” типа) [5]. Амфиболиты слагают линзовидные и субизометричные тела [7]. Также в составе куртинского комплекса присутствуют гранатовые пироксениты, гнейсы с реликтами пироксенитов, эклогитов, апопироксенитовых серпентинитов, слюдистые и гранатсодержащие кварциты [5, 7]. Общая мощность пород комплекса составляет порядка 400-500 м [2].

Согласно определению абсолютного возраста пород, время образования метаморфитов куртинского комплекса – поздний палеозой (порядка 310-300 млн лет [5]). Первичные осадочные отложения имели раннепалеозойский возраст (ордовик), о чём свидетельствует стратиграфическое положение: залегание на нижнеордовикских отложениях и перекрывание нижнесилурийскими образованиями в восточном направлении [2].

В породах куртинского комплекса располагается Кыштымское месторождение гранулированного кварца. Оно локализуется в блоке пород, ограниченном с юго-запада дуговыми разломами Кыштымской купольной структуры, с юго-востока – куртинским надвигом. Кварцевые жилы располагаются кулисообразно по 3-4 жилы (реже – 10-12), располагающиеся одна на продолжении другой. По форме жилы представляют собой будины, линзы, пластовые тела с тупым выклиниванием и южным склонением под углом 30° протяжённостью от первых метров до 100 м (в среднем 20-30 м) и мощностью от 0,5 до 10 м (в среднем 1-2 м). Жилы залегают согласно рассланцеванию среди бластомилонитов, а также выполняют открытые полости либо располагаются в замках концентрически-зональных будин [4]. В случае выполнения полостей наблюдается следующая последовательность смены пород от периферии к центру: вмещающие породы (кристаллосланцы, амфиболиты, серпентиниты) → кальцитовые, редко доломит-кальцитовые карбонатиты с красным флогопит-биотитом → редкометальные хлоритолиты → гранулированный кварц с реликтами исходного гигантозернистого [9].

Каждый из вышеназванных структурно-вещественных комплексов содержит породы, подвергавшиеся метасоматическому воздействию того или иного рода. Большим распространением пользуются продукты гранитизации пород комплекса.

Плагиогранитизация сменяется во времени калиевой фельдшпатизацией [2]. Наиболее легко поддаются гранитизации гнейсы, наиболее устойчивы к ней – карбонатные породы и кварциты. Амфиболиты подвергаются гранитизации умеренно, нередко сохраняясь в виде целых пластов или разобщённых реликтов [3]. Щелочной метасоматоз выражается в образовании фенитов и карбонатитов [5]. Так, жила № 175 Кыштымского месторождения на глубину «переходит» в кальцитовые карбонатиты и анкеритовые севиты, а в массе жильного кварца обнаруживаются карбонаты [4]. Кислотное выщелачивание выражается в образовании слюдяно-кварцевых (слюды представлены мусковитом и фенгитом) метасоматитов. Особенно активно оно протекает по тектонически переработанным породам, в частности, на фронтах стрессового давления (крылья антиклиналей) и в зонах структурного несогласия [2, 7].

Таблица 1 – Краткая характеристика структурно-вещественных комплексов Уфалейского метаморфического блока.

	Егустинский комплекс	Слюдяногорский комплекс	Куртинский комплекс
Состав	Амфиболиты, гнейсы	Амфиболиты, гнейсы, кварциты	Бластомилониты, амфиболиты
Фации метаморфизма	Амфиболитовая		Дистеновых сланцев, дистеновых гнейсов
Возраст метаморфитов	PR_2		C–P

Таким образом, Уфалейский кварценосный район характеризуется развитием продуктов как регионального метаморфизма, так и динамометаморфизма. Продукты регионального метаморфизма – это докембрийские породы егустинского и слюдяногорского комплексов, выделяющихся на основании некоторых отличий в составе пород. Среди пород палеозойского куртинского комплекса преобладают динамометаморфиты. В породах каждого комплекса развиты жилы метаморфогенного кварца.

1.2 Тектоника и история геологического развития

Многие исследователи указывают на приуроченность комплексов глубоко метаморфизованных пород, а также развития процессов гранитизации к крупным брахиформным антиклинорным структурам [2, 3, 7]. Уфалейский метаморфический блок

приурочен к одноименному антиклинорию, который входит в состав Центрально-Уральского поднятия (ЦУП), протягивающегося вдоль всего Уральского покровно-складчатого пояса к западу от Главного Уральского глубинного разлома (ГУГР). ЦУП имеет коллажно-аккреционное строение, а именно – включает в себя древние глыбы и выступы восточной части Восточно-Европейской платформы (к коим относится и Уфалейский блок), а также надсубдукционные островодужные и шельфовые блоки пород, спаянные коллизионными швами [7].

Уфалейский антиклинорий относится к северной части Уралтауского мегантиклинория, а именно – к зоне сочленения его с Башкирским антиклинорием против южной выдающейся на восток части Уфимского выступа Русской платформы [2]. На западе он соседничает с Тараташским антиклинорием, от которого отделён Серебрянским разломом; с востока отделяется ГУГР от Магнитогорского синклинория. В пределах антиклинория выделяются отдельные крупные структуры купольного типа (Кизильский, Кыштымский, Беркутинский купола). Они состоят из блоков фундамента в облачении из кольцевых и дуговых разломов и определяют строение района наряду с линейными разрывными нарушениями.

Развитие жильных полей гранулированного кварца обнаруживает приуроченность к шовным зонам [6, 7]. Уфалейский кварценосный район находится в зоне влияния ГУГРа. ГУГР – главная сутура Урала протяжённостью почти 2500 км и шириной от нескольких до 20 км [10]. Поверхность разлома падает на восток под углом 35-55° [6]. ГУГР обязан своим происхождением замыканию Уральской ветви Палеоазиатского океана на стыке Восточно-Европейского и Казахстанского континентов [10]. В раннем и среднем ордовике ГУГР был рифтовым разломом – раздвигом, разделившим Уральский пояс на Центрально-Уральскую и Восточно-Уральскую структурно-формационные зоны. В среднем палеозое являлся зоной субдукции коры Уральского океанического бассейна под активную окраину Казахстанского континента. С раннего девона до каменноугольного периода ГУГР как субдукционный шов развивался в правом кинематическом цикле в качестве сдвиго-раздвигов и надвигов разных циклов. В это время к активной окраине последовательно причленялись микроконтиненты и островные дуги до самого столкновения с пассивной окраиной Восточно-Европейского континента [10]. Верхнепалеозойский (поздний карбон – ранняя пермь) этап коллизии был косым, что обусловило формирование субмеридиональной левосдвиговой зоны [11]. В начале мезозоя при постколлизионных растяжениях ослабленная шовная зона проявилась как сброс [10].

Исследователи Уфалейского метаморфического блока представляют его как совокупность нескольких тектонических пластин. Уфалейский кварценосный район

рассматривается в пределах Слюдяногорской (Егустинской) и Куртинской пластин. Слюдяногорская пластина, представляющая собой западную часть Уфалейского жиловмещающего комплекса, сложена породами фундамента Русской платформы. На неё надвинута восточная часть (Куртинская) в виде пластин мощностью 1,5-3 км. Это интенсивно меланжированный срез субдукционной зоны, претерпевший метаморфизм высоких давлений (10-11 кбар) [7].

В целом, как и некоторые другие районы развития жил гранулированного кварца, Уфалейский кварценосный район приурочен, во-первых, к крупной антиклинорной структуре, во-вторых, связан с шовной зоной, сформировавшейся в условиях коллизионного режима, которая является для него рудоконтролирующей.

1.3 Полезные ископаемые

Уфалейский метаморфический комплекс характеризуется существенным преобладанием неметаллических полезных ископаемых в плане минерагенической специализации, и, кроме полей жил гранулированного кварца, располагает определённым числом месторождений других ресурсов.

Прежде всего, скопления промышленного значения образуют слюды, широко распространённые в породах района. Крупнейшее месторождение мусковита в пределах Уфалейского комплекса – Слюдяногорское. Мусковит содержится в жилах гнейсо-гранитов и аплитов, во вмещающих их гнейсах, в пегматоидах, представляющих собой в одних случаях древние пегматитовые жилы, в других – перекристаллизованные очковые мигматиты. Слюдообразование не имеет прямой связи с собственно пегматитовым процессом и является эпигенетическим.

Представляет интерес кианит, образующийся в породах с избытком глинозёма (обогащённых последним либо изначально, либо в процессе кислотного выщелачивания), а также в тех, что приурочены к структурам наиболее интенсивных стрессовых напряжений. В ряде случаев месторождения кианита парагенетически связаны с мусковитовыми. В пределах Уфалейского комплекса месторождения кианита тяготеют к его юго-западной части, где кианитовые кварциты залегают в амфиболитах и биотит-амфиболовых гнейсах.

Крупные запасы кристаллического графита могут отмечаться в слюдяных гнейсах. Пример подобного месторождения в пределах Уфалейского комплекса – месторождение горы Сорочьей: здесь мелкочешуйчатый графит содержится в слюдяно-кварцевых сланцах.

Месторождения талька (Большая Поляна, Урал-Дача, Дунаевское, Архангельское) генетически связаны с первично осадочными магнезиальными карбонатными породами, залегающими среди кварцитов, кварц-хлоритовых и хлорит-серицит-кварцевых сланцев и доломитизированных известняков.

Из числа металлических полезных ископаемых представляют интерес рудные минералы титана: рутил, сфен, иногда титан-магнетит и ильменит. Действительно, породы комплекса – например, рутил-апатитовые метагабброиды и апогаббровые амфиболиты – отличаются весьма высоким и стабильным содержанием титана. Для егустинского и слюдяногорского структурно-вещественных комплексов характерно распространение сфена и рутила, для куртинского – рутила, причём, в больших количествах [2].

Несмотря на это разнообразие, Уфалейский метаморфический блок вызывает интерес именно как район распространения жил гранулированного кварца ввиду большого объёма запасов и высокого качества сырья.

2 КОМПЛЕКС ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ И КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАМОРФОГЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО КВАРЦА

Для изучения реальной структуры кварца с оценкой впоследствии его качественных характеристик применяются различные методы. Для изучения структурных примесей и других дефектов кристаллической решётки подходят электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и люминесцентные методы. Флюидные включения исследуются методами газовой хроматографии, вакуумной декрепитации, рамэновской спектроскопии. Оценить элементный состав можно с помощью рентгеноспектрального анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).

В данной работе изучаются возможности люминесцентного анализа для изучения микродефектного состава природного кварца и оценки его качественных характеристик как технического сырья. Люминесцентный анализ дополнен данными о химическом составе, полученными посредством ICP-MS.

2.1 Люминесцентный анализ

Люминесценция – это излучение фотонов, избыточное над тепловым, продолжающееся после прекращения возбуждения в течение времени, которое на много порядков больше периода световых колебаний [12]. Способность к люминесценции, в принципе, есть у всех минералов, кроме металлов и соединений с почти металлической связью, непрозрачных для фотонов света.

Центры свечения чаще всего связаны с примесными (активаторные центры), а также с собственными (влияют на образование центров захвата свободных зарядов) дефектами структуры минерала [13]. Собственно процесс люминесценции включает в себя три стадии: поглощение энергии возбуждения и переход вещества в неравновесное состояние → трансформация поглощённой энергии → излучение света и переход в равновесное состояние. Электронный переход между первым возбуждённым и основным уровнями лежит в оптическом диапазоне энергий (примерно от 7 до 1 эВ), что соответствует длинам волн от 180 нм (область невакуумного ультрафиолета) до 1200 нм (начало инфракрасной области) [12].

По характеру кинетики процесса выделяются следующие типы люминесценции:

- Резонансная люминесценция: атом (ион) возвращается в основное состояние, испуская фотон той же частоты, что и поглощённый. Такое излучение имеет спонтанный

характер и осуществляется с того же энергетического уровня, какой достигается при поглощении. В кристаллах практически никогда не отмечается.

• Спонтанная люминесценция: переход (безызлучательный, реже излучательный) осуществляется с высших возбуждённых состояний на энергетический уровень, с которого происходит излучение. Такой вид люминесценции характерен для примесных центров в кристаллах с ионным типом связи, что делает его наиболее распространённым в природных минералах.

• Вынужденная, или метастабильная люминесценция: возбуждённые электроны располагаются на так называемых метастабильных уровнях, которые находятся несколько ниже основного. Переход на уровень излучения происходит из-за поглощения энергии тепловых колебаний или дополнительного кванта света. Так люминесцируют органические молекулы в кристаллических матрицах.

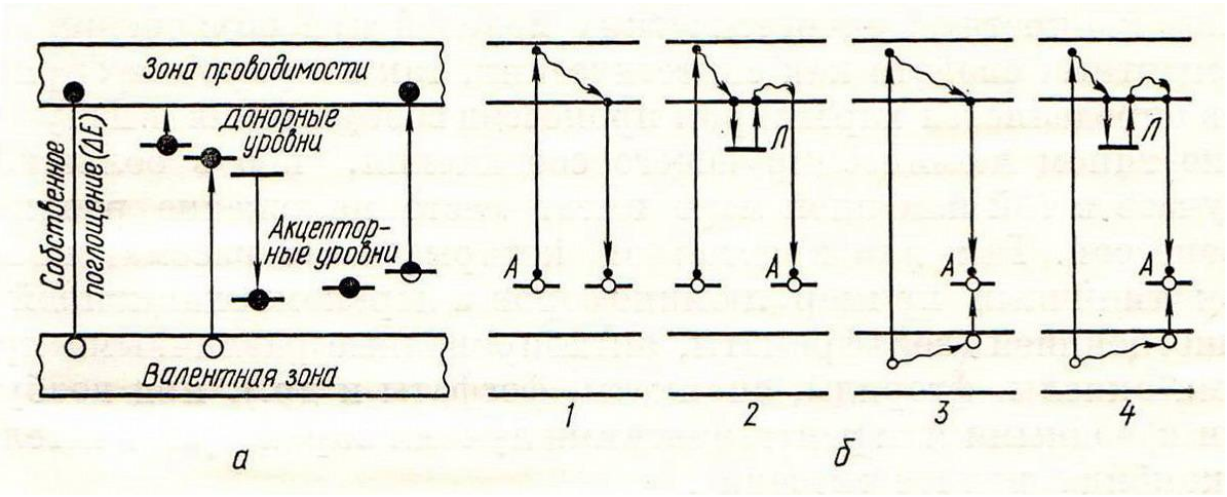

Рисунок 3 – различные энергетические уровни электронов в кристалле (а) и зонная схема рекомбинационного свечения (б).
Примечание: А – уровни активатора, Л – ловушки; 1 и 2 – возбуждение через центры свечения, 3 и 4 – через валентную зону, 1 и 3 – непосредственная рекомбинация после возбуждения, 2 и 4 – рекомбинация после освобождения электронов из ловушек [13].

• Рекомбинационная люминесценция: при возбуждении центры свечения ионизируются и образуются две разноименно заряженные и независимые друг от друга компоненты (в кристалле эту роль играют свободные электроны и дырки). Излучение происходит при рекомбинации противоположно заряженных частиц на активаторных центрах (ими могут быть любые примесные ионы или собственные дефекты структуры). Кроме центров свечения в кристалле могут находиться центры захвата электронов и дырок, которым соответствуют донорные или акцепторные уровни соответственно (Рисунок 3).

Уникальное свойство люминесценции, определяющее её применение в технике, - преобразование различных видов электромагнитного и корпускулярного излучения, а также электрической, механической, химической энергии в видимый свет [14].

На основании того, каков источник возбуждения, выделяются фотолюминесценция (источник возбуждения – свет), рентгенолюминесценция (рентгеновские лучи), катодолюминесценция (пучок электронов), электролюминесценция (электрическое поле), термолюминесценция (нагрев), хемилюминесценция (химическая реакция) и, как разновидность её, биолюминесценция (реакция биоорганических соединений в живых организмах). В лабораторных исследованиях минералов применяются фотолюминесцентный, рентгенолюминесцентный, катодолюминесцентный и термолюминесцентный методы [12].

В данной работе пробы гранулированного кварца исследуются при помощи термо- и рентгенолюминесцентного методов. Предварительно проводился отбор монофракции минерала с размерностью зёрен 0,25-0,5 мм.

2.1.2 Термолюминесцентный анализ.

В случае с термолюминесцентным анализом (ТЛ) источником возбуждения служит тепловая энергия. При этом термолюминесценция несколько отличается по своему механизму от других типов. Её особенность состоит в том, что нагревание не непосредственно возбуждает люминесценцию, а сообщает энергию активации, освобождающую электроны из центров захвата [14].

Термостимулированная люминесценция – одно из явлений люминесценции рекомбинационной. Для её проявления необходимо небольшое количество примесных элементов, либо присутствие таких структурных дефектов, которые образуют рекомбинационные центры и ловушки, захватывающие при возбуждении кристалла электроны и дырки. Пики на кривых ТСЛ соответствуют тем ловушкам, освобождение электронов и дырок из которых при определённой температуре происходит с наибольшей скоростью.

Установка для регистрации интегральной термолюминесценции включает в себя высоковольтный регулируемый блок питания фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-39 в светозащитной камере с теплоизоляцией), усилители постоянного тока (УПТ) для фотоумножителя и для термопары, блок управления нагревом печки, блок оцифровки сигналов с ФЭУ и термопары и их передачи на ПК. Нагревательный блок состоит из печи и регулятора температуры; температура измеряется с помощью хромель-алюмелевой термопары. Термопара вместе с нагревателем градуирована по реперным веществам.

Скорость нагрева линейна и составляет 3,8-4 °С в секунду, нагрев ведётся до 500 °С. Кривые термовысвечивания выводятся на ПК в виде графиков зависимости интенсивности люминесцентного излучения от температуры.

2.1.3 Рентгенолюминесцентный анализ.

Рентгенолюминесценция (РЛ) – это свечение, возникающее при воздействии на соединение рентгеновского излучения.

Установка для проведения рентгенолюминесцентного анализа собрана на базе монохроматора МДР-12 с компьютерным управлением. Источником возбуждения служит рентгеновская трубка БСВ-2 от аппарата УРС-55 с Мо-антикатодом. Фотоэлектронный умножитель ФЭУ-100 преобразует световой сигнал в электрический, а применение сменных дифракционных решёток с рабочими областями в диапазонах длин волн 200-500 нм и 350-1000 нм позволяет охватывать нужную спектральную область. Интенсивность РЛ прямо пропорциональна напряжению на трубке (40-50 кВ) и силе тока.

Спектры рентгенолюминесценции кварца снимаются в оптическом (ультрафиолетовая и видимая области) диапазоне длин волн от 200 до 800 нм. Облучению подвергается как исходная проба с получением спектра РЛ1, так и предварительно прокалённая до 500 °С с доступом воздуха с получением спектра РЛ2. Кроме того, производится увеличение времени воздействия рентгеновским излучением в два раза с получением спектров РЛ1-1 и РЛ2-1.

2.2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS)

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) – высокочувствительный метод количественного и качественного элементного состава. В целом метод масс-спектрометрии базируется на превращении определяемых компонентов в ионизированные частицы и их разделении в соответствии с массовыми числами (отношения массы к заряду). Масс-спектр представляет собой зависимость интенсивности сигнала детектора (относительной меры количества определённого иона в исследуемом веществе) от массового числа [15].

Главными узлами масс-спектрометра являются система напуска, ионизатор, масс-анализатор (устройство для разделения ионов) и детектор в сочетании с регистрирующим устройством [15].

В случае ICP-MS источником ионизации служит индуктивно-связанная плазма.

Анализ для данной работы проводился на квадрупольном ICP-MS спектрометре Agilent 7500 cx, позволяющем определять концентрации рассеянных элементов от Li до U включительно.

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАМОРФОГЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО КВАРЦА

3.1 Характеристика кварцевого сырья

Для наплава специальных кварцевых стёкол и выращивания монокристаллов требуются кварцевые концентраты высокой степени химической чистоты. Степень химической чистоты и величина коэффициента светопропускания напрямую связаны с количественным и качественным составом дефектов структуры природного кварца. Качественные характеристики плавочного кварца регламентируются ТУ-5726-002-11496665-97 [16].

Дефекты структуры кварца можно подразделить на два типа: дефекты, связанные с примесями различных элементов (примесные дефекты), и дефекты, представляющие собой несовершенства собственно решётки минерала, сложенной кремнием и кислородом (собственные дефекты) (Рисунок 4).

Рисунок 4 – Основные дефекты структуры кварца [17].

Примеси в кварце могут быть как структурными, так и неструктурными. Если от относящихся к последним минеральных примесей или газово-жидких включений можно избавиться в ходе обогащения сырья, то в случае со структурными примесями это невозможно [16, 18, 19]. Таким образом, фактически пригодность кварцевого сырья для получения концентратов высокой чистоты определяется содержанием посторонних элементов в кристаллической решётке минерала. Значение общего количества примесей строго регламентируется, и в случае с плавочным кварцем (к которому предъявляются

наиболее жёсткие требования) содержание примесных элементов не должно превышать 20-30 ppm [20].

Замещение атомов кремния атомами других элементов может быть как изовалентным (в случае с Ge^{4+} и Ti^{4+}), так и гетеровалентным (например, в случае с Al^{3+}, Ge^{3+}, Fe^{3+} и т. д.). Наиболее распространённый в кварце примесный элемент – алюминий. Структурная примесь его присутствует в кварце любого генезиса [21], содержание её зависит от условий образования минерала и процессов метаморфизма, если он их претерпел, и может составлять, по некоторым данным, от 2 до 500 ppm [22].

Трёхвалентный алюминий образует тетраэдрические связи с тремя ионами кислорода и оставляет не скомпенсированной связь с четвертым. Характерной структурной примесью для кварца также является германий, хотя он появляется, конечно, реже и в меньшем объёме. Вхождение атомов германия в структуру связывается со специфической рудной минерализацией, развивающейся по кварцсодержащим породам [21]. Ge^{4+} изовалентно замещает кремний в структуре кварца. Гетеровалентный изоморфизм проявляется в тех случаях, когда под действием γ-излучения атомы германия захватывают по электрону, переходя в трёхвалентное состояние.

В качестве компенсаторов заряда в большинстве случаев выступают катионы щелочных металлов, в частности, Li^+ или Na^+. Они размещаются внутри структурных каналов [23]. Более того, согласно экспериментальным данным, концентрация лития в среде минералообразования определяет величину содержания алюминия и германия в качестве примесей и прямо пропорциональна ей [19]. Впрочем, при преобразованиях, вызванных деформациями, состав компенсаторов изменяется: на смену литиевым разновидностям примесных центров приходят натриевые. Так, доля Ge/Na центров в претерпевшем перекристаллизацию гранулированном кварце достигает 50 %. Это может быть следствием того, что под действием деформаций растворяются некоторые натрий-содержащие фазовые включения [24].

Аналогичным образом титан может замещать кремний как изовалентно, находясь в своей стандартной четырёхвалентной форме, так и гетеровалентно в том случае, если под воздействием γ-излучения он переходит в трёхвалентную форму. В качестве компенсаторов заряда обычно выступают атомы лития или протоны.

Разнообразием отличаются дефекты, не связанные с вхождением примесей в структуру кварца. Прежде всего, это вакансии кислорода и кремния. В тетраэдрах с вакансией кремния образуются центры типа O^-. Возможно образование дырочного центра при размещении четырёх атомов водорода на месте атома кремния [25]. Избытком кислорода также характеризуются дефекты, связанные с наличием пероксидных мостиков

(два объединившихся атома немостикового кислорода) и образующихся из них пероксидных радикалов.

Вакансии кислорода – так называемые E-центры – образуются под действием природной ионизирующей радиации. В природном кварце обычно находятся непарамагнитные формы этих дефектов, которые можно посредством отжига перевести в парамагнитное состояние. Дефект такого типа представляет собой плоскую связку из трёх ионов кислорода, в которую трансформировался кислородный тетраэдр [17].

Возможно образование в структуре кварца немостикового кислорода. В идеале в структуре кремнезёма атом кислорода является «мостиковым» – соединяется с двумя атомами кремния. Атом немостикового кислорода связан только с одним атомом кремния. Также к нему может быть приурочен отрицательно заряженный дырочный центр. Образуются подобные дефекты при бомбардировке электронами центров различных других типов: немостиковых гидроксильных групп, силанольных групп, искажённых кремнекислородных связей и т. д.

В том или ином объёме в кварце любого генезиса встречаются самозахваченные экситоны – дефекты структуры, включающие в себя радиационно-индуцированную электронную дырочную пару, представляющую собой дефект по Френкелю (пара из вакансии и междоузельного атома, в данном случае: кислородной вакансии и пероксидного мостика) [17].

Следует обозначить высокое значение дефектов экситонного типа для качественной оценки кварцевого сырья. Как правило, они в значительном объёме присутствуют в структуре кварца, испытавшего в природных условиях β-α переход (который может быть следствием проявления метаморфизма), сопровождающийся двойникованием по дофинейскому закону [26, 27]. Вероятно, двойниковое строение способствует проникновению кислорода при нагревании и образованию дефектов экситонного типа при последующем облучении [27]. Препятствовать двойникованию при β-α переходе могут примеси, влияющие на дефектность кристаллической решётки [26].

Непосредственное влияние на распределение примесных и собственных дефектов в структуре кварца оказывают условия его образования и то, какие деформации он претерпевал в результате последующего тектонического воздействия. При внешнем механическом воздействии минерал увеличивает свою внутреннюю энергию с возрастанием напряжённости в кристаллической решётке [28]. Среди механизмов снятия «лишней энергии» выделяются распад твёрдого раствора, блокование (полигонизация) и рекристаллизация (перекристаллизация).

Перекристаллизация может выражаться как в укрупнении зёрен, так и в образовании мелких индвидов за счёт крупных. Грануляция кварца – явление, относящееся к процессам рекристаллизации и характеризуемое образованием зёрен более правильной формы и более высокой степени совершенства структуры вместо первичных более крупных зёрен [18]. Грануляция развивается в кварце, претерпевшем сильные пластические деформации вследствие возрастания давления и температуры. Зёрна постепенно индивидуализируются, изменяется их структурная ориентировка, развиваются большеугловые границы между зёрнами в агрегате.

В связи с характером тектонического воздействия можно выделить два направления в развитии грануляции. В одних случаях грануляция развивается по линейным зонам, ориентированным преимущественно вдоль жил (при этом сжатию сопутствовали деформации сдвига), в других – по всему объёму жил (при всестороннем сжатии) (Рисунок 5). Величина новообразованных зёрен в первом случае меньше, чем во втором. Вероятно, она в значительной степени зависит от величины давления. Об этом также свидетельствует приуроченность наиболее мелких зёрен к трещинам со следами скольжения и зальбандам жил [18].

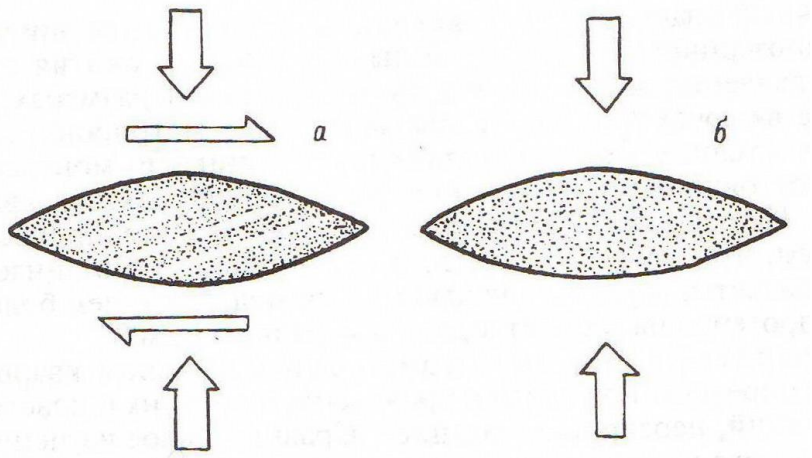

Рисунок 5 – Грануляция гигантозернистого кварца в условиях сжатия и сдвига (а) и всестороннего сжатия (б) [18].

Процессы перекристаллизации, вызываемые хрупкими и пластическими деформациями, имеют прямое отношение к перераспределению примесей в минерале [2]. Если полигонизация не сопровождается самоочищением зёрен кварца, то грануляция – да [28]. В итоге содержание примесных элементов в гранулированном кварце в среднем получается в два раза меньше, чем в реликтовом [24]. Оно может составлять менее 10 ppm [29]. Это делает гранулированный кварц наиболее химически чистой разностью природного кварца.

Что касается генезиса гранулированного кварца Уфалейского кварценосного района, то, в общем, его можно охарактеризовать как метаморфогенный кварц. В зависимости от возраста, генезиса протолита, свойств некоторыми авторами выделяется ряд онтогенических типов (субформаций) для кварца Уфалейского кварценосного района в рамках формации вторично-зернистого (гранулированного) кварца.

Кварц «уфалейского» типа обязан своим происхождением процессам перекристаллизации первичных тонко-мелкозернистых метасоматических кварцитов [30] или магматогенного (силекситового) прозрачного безрудного кварца [9]. Температура образования ≈650-800 °С, давление в пределах 5-8 кбар [31]. Такое сочетание параметров делает осуществимым β-α переход [26]. Кварц этого типа тонко-мелкозернистый [1, 7, 30], размеры зёрен находятся в пределах 0,3-1 мм, при этом более крупные зёрна встречаются реже, чем мелкие [16]. Структура гетерогранобластовая, мозаичная, границы зёрен ступенчатые и зубчатые. Неоднородность строения агрегата объясняется тем, что перекристаллизация происходила как в ходе этапа ранней коллизии, так и в результате кислотного выщелачивания поздней коллизии [30]. Редкие реликтовые зерна в различной степени деформированы пластическими и хрупкими деформациями [32].

«Уфалейский» кварц характеризуется высокой степенью химической чистоты и одновременно значительным содержанием минеральных примесей в своём агрегате [1]. В качестве последних обнаруживаются слюды, полевые шпаты, амфиболы чермакит-гастингситового состава, магнетит, гематит, апатит, рутил, ильменит, силлиманит, цоизит, карбонаты, сульфиды, гетит и гидрогетит, псиломелан [4, 33]. Содержание газово-жидких включений незначительное. Наибольшее количество ГЖВ локализовано в межзерновом пространстве [32]. Коэффициент светопропускания отличается стабильностью и высоким значением порядка 82-83% [4, 30].

Иногда выделяется «уфимский» тип гранулированного кварца, который отличается относительной равномернозернистостью с незначительным проявлением пластических деформаций [32]. Структура гранобластовая, микро-тонкозернистая, размер зёрен составляет 0,1-0,3 мм и менее [9].

Кварц «кыштымского» типа образуется по гидротермальному молочно-белому и стекловидному кварцу первичных кварцевых жил выполнения [33]. Температура образования ≈600-700 °С, но давление ниже, чем в случае с «уфалейским» кварцем – не выше 4 кбар [31]. Опять же, в таких условиях возможен β-α переход. По размеру зёрен «кыштымский» кварц главным образом среднезернистый (1-2 мм), равномернозернистый. Структура гранобластовая, мозаичная («шестиугольная»), границы между зёрнами преимущественно ровные, встречаются ступенчатые [16, 30]. В качестве минеральных

примесей обнаружены чёрные слюды (биотит и флогопит), ферримусковит, парагонит, хлорит (рипидолит), полевые шпаты, амфиболы, цоизит, сфен, рутил, ильменит, гематит, титангематит, сульфиды и др. [4].

Кварц «слюдяногорского» онтогенического типа схож с «кыштымским», поэтому многими исследователями рассматривался в качестве последнего. Он представляет собой результат собирательной перекристаллизации (не менее трёх этапов) в условиях амфиболитовой фации метаморфизма с участием метаморфогенных поровых растворов ранних прожилков метаморфической дифференциации и мелких кварцевых жил, сопровождающейся укрупнением зёрен. Структура гетерогранобластовая; кварц средне-крупнозернистый, размеры зёрен достигают 8-10 мм [31].

Наконец, выделяется субформация кварцевых жил, сложенных метасоматическим льдистоподобным кварцем как «егустинский» тип. Своим образованием кварц данного типа обязан кислотному выщелачиванию по кварцу «уфалейского» или «кыштымского» типов. При этом происходит дополнительное очищение минерала от структурных примесей – так, содержание Al в кварце этого типа не достигает и 10 ppm. Структура «егустинского» кварца тонко- и мелкозернистая, границы зёрен извилистые, зазубренные [30].

3.2 Люминесценция гранулированного кварца.

Термолюминесценция исходных проб (ТЛ1) в большинстве проб обнаруживает преобладание высвечивания при 300-450 °С (Рисунок 6). ТЛ в таком диапазоне температур связывается с собственными дефектами структуры, как дефектные кремнекислородные тетраэдры и вакансии кислорода, что свидетельствует об относительной химической чистоте сырья [34].

Но есть исключения. В кварцевом сырье Уфимского месторождения ТЛ собственных дефектов играет менее значительную роль, а также, судя по свечению небольшой интенсивности в диапазоне 200-300 °С, возможно участие примесных дефектов. Аналогичная картина наблюдается для пробы 12-3 Кыштымского месторождения. Гигантозернистый молочно-белый кварц пробы 12-5 обнаруживает сильное преобладание примесной люминесценции (Рисунок 7).

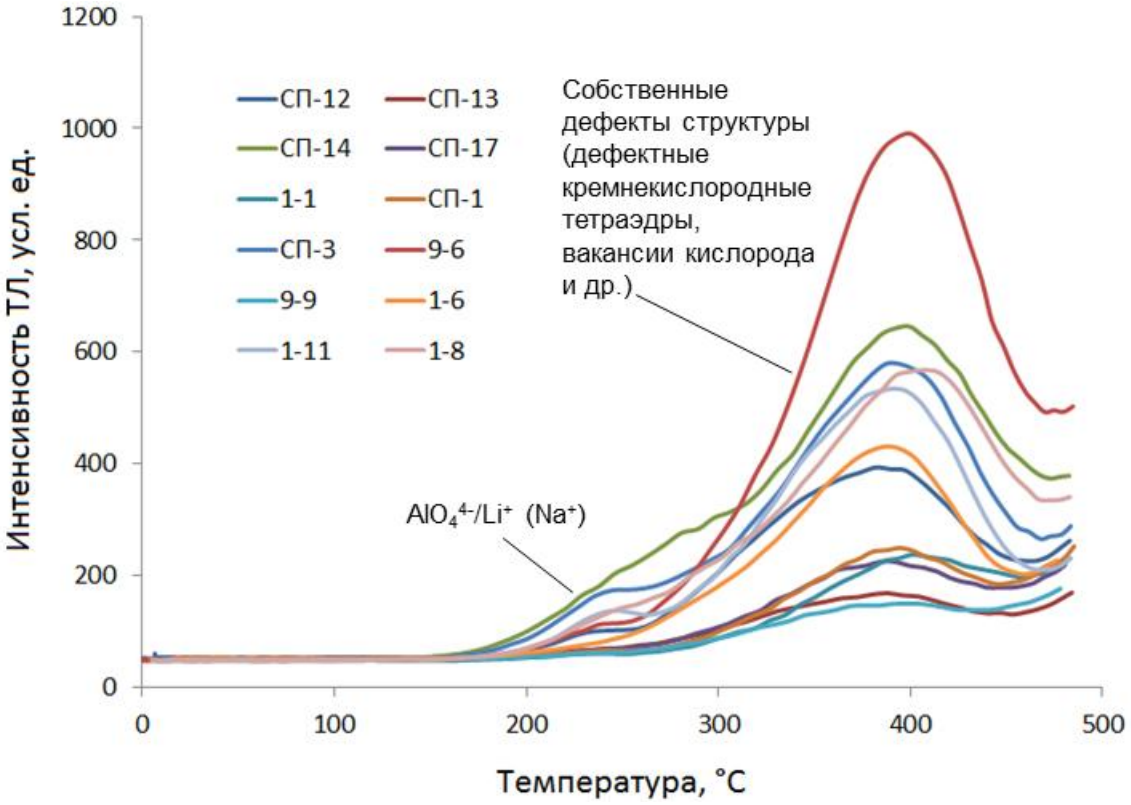

Рисунок 6 – Кривые термовысвечивания ТЛ1, характерные для гранулированного кварца.

Примечание: пробы СП-12 и СП-13 – Кузнечихинское месторождение, остальные – Кыштымское месторождение.

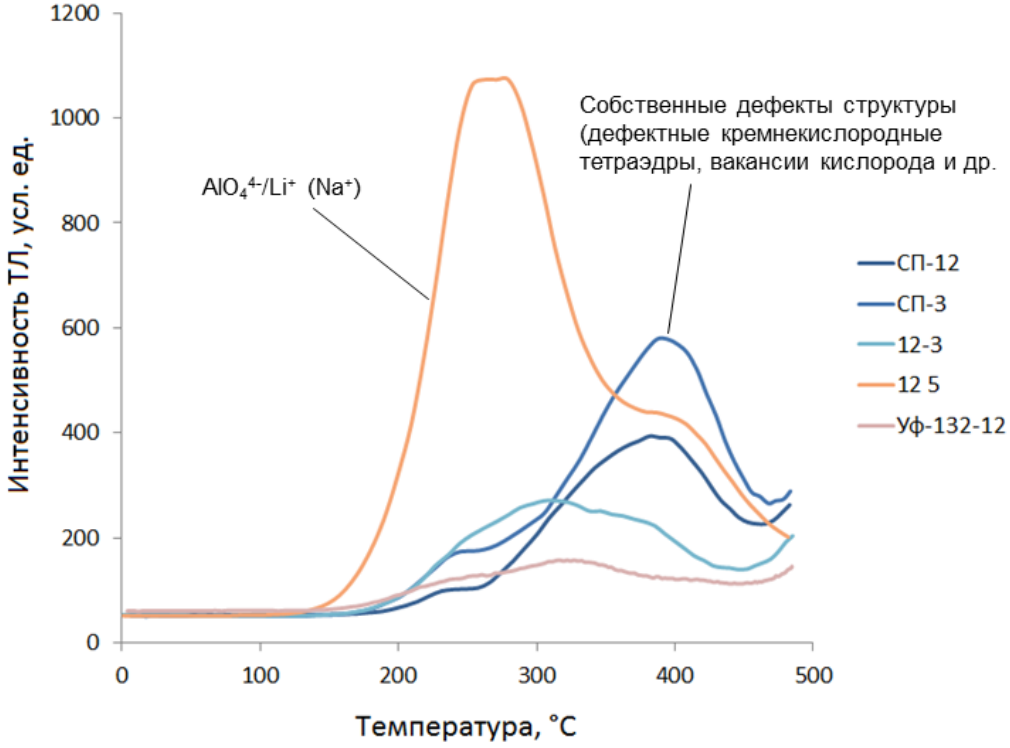

Рисунок 7 – ТЛ1 гранулированного кварца и молочно-белого кварца.

Примечание: СП-3, СП-12, 12-3, Уф-132-12 – гранулированный кварц, 12-5 – молочно-белый гигантозернистый кварц.

При проведении термолюминесцентного анализа предварительно прокаленных проб кварца сразу после их облучения наблюдается резкое преобладание низкотемпературной люминесценции при 50-100 °С (Рисунок 8). Так как температура высвечивания тем выше, чем глубже (ближе к валентной зоне) ловушка, в данном случае можно судить о заполнении электронами самых неглубоких ловушек. Впоследствии они могут либо переходить в более глубокие, либо высвобождаться посредством безызлучательных процессов.

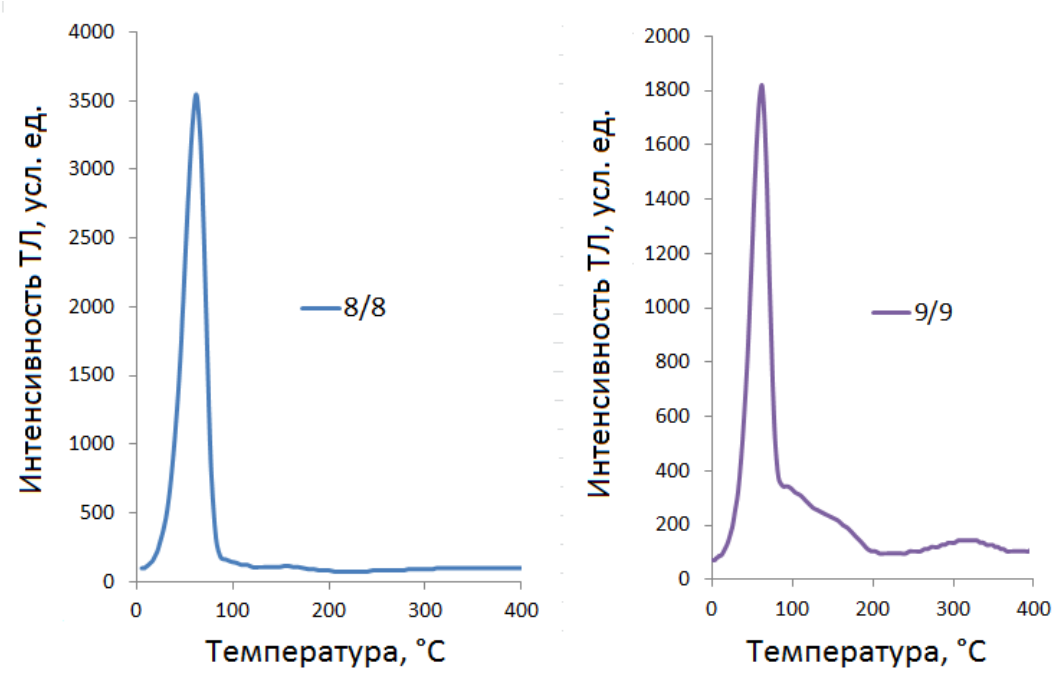

Рисунок 8 – ТЛ предварительно прокалённых проб Кузнечихинского (8/8) и Кыштымского (9/9) месторождений непосредственно после облучения.

Достаточно выдержки проб в течение четырёх дней после облучения для стабилизации картины термовысвечивания. По кривым ИТЛ (термолюминесценция облученных проб) и ТЛ2 (термолюминесценция облученных с предварительным прокаливанием проб) в большинстве случаев наблюдается как присутствие собственных дефектов, так и структурных примесей в каждой пробе. При тяготении низкотемпературного пика к 120 °С можно судить о преобладании первых, при максимуме интенсивности около 180 °С – о преобладании вторых (Рисунок 9). Свечение, достигающее максимума около 220-230 °С, также свидетельствует об участии примесей алюминия и германия. Вариации температуры высвечивания могут быть связаны с составом компенсаторов заряда: присутствие Na^+ смещает пик в более высокотемпературную область, Li^+ – в низкотемпературную.

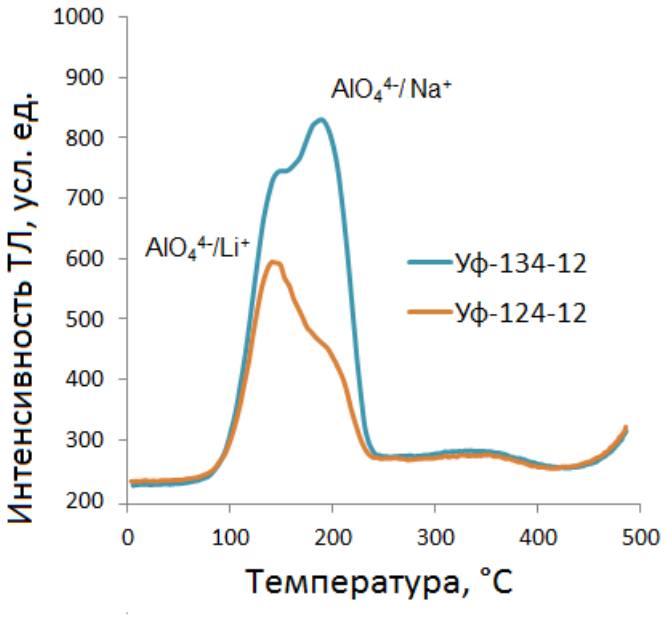

Рисунок 9 – ТЛ2 гранулированного кварца Уфимского месторождения.

Спектры рентгенолюминесценции исходных проб (РЛ1) в случае изучения природного кварца являются, однако, недостаточно информативными, поэтому принимаются дополнительные меры, как, например, увеличение времени облучения пробы в два раза с получением спектров РЛ1-1 (Рисунок 10).

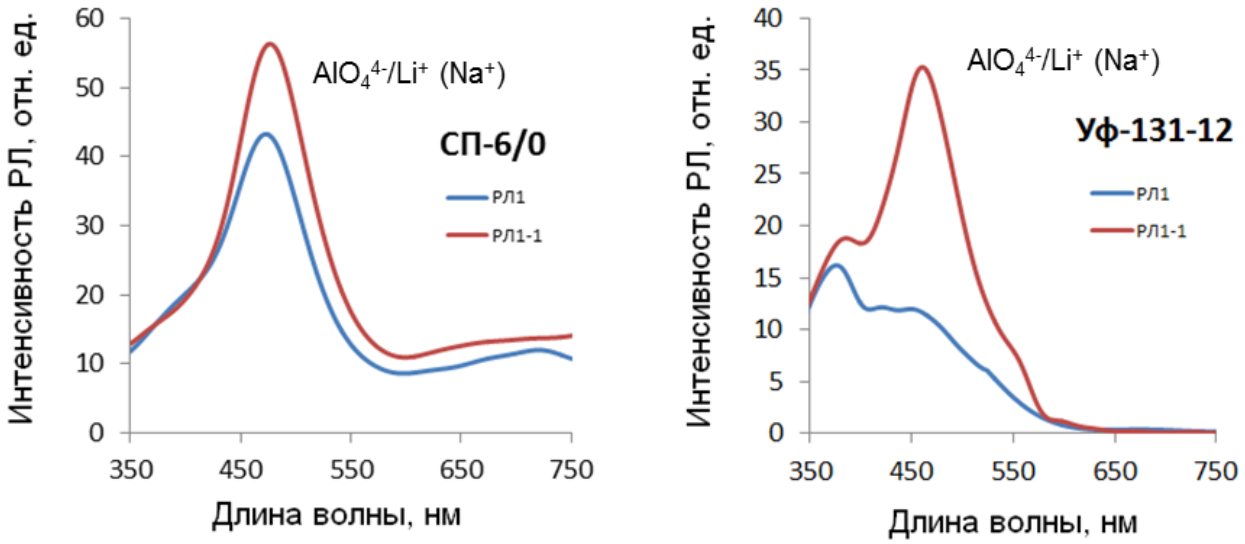

Рисунок 10 – Спектры РЛ1 и РЛ1-1 гранулированного кварца.

Увеличение времени воздействия рентгеновских лучей на пробу вызывает рост интенсивности излучения на полосе 470-500 нм, отвечающей за примесные центры типа AlO_4^{4-}/Li^+ (Na^+) [35]. Именно таким образом можно диагностировать подобные центры свечения, что имеет значение для оценки содержания примесей в кварце.

На спектрах РЛ1 так же, как и на графиках ТЛ, является очевидным отличие молочно-белого гигантозернистого кварца от гранулированного по своим свойствам (Рисунок 11). Пик в области 560-570 нм связывается с дефектом экситонного типа, локализованном на разрыве связи вблизи примеси германия [36].

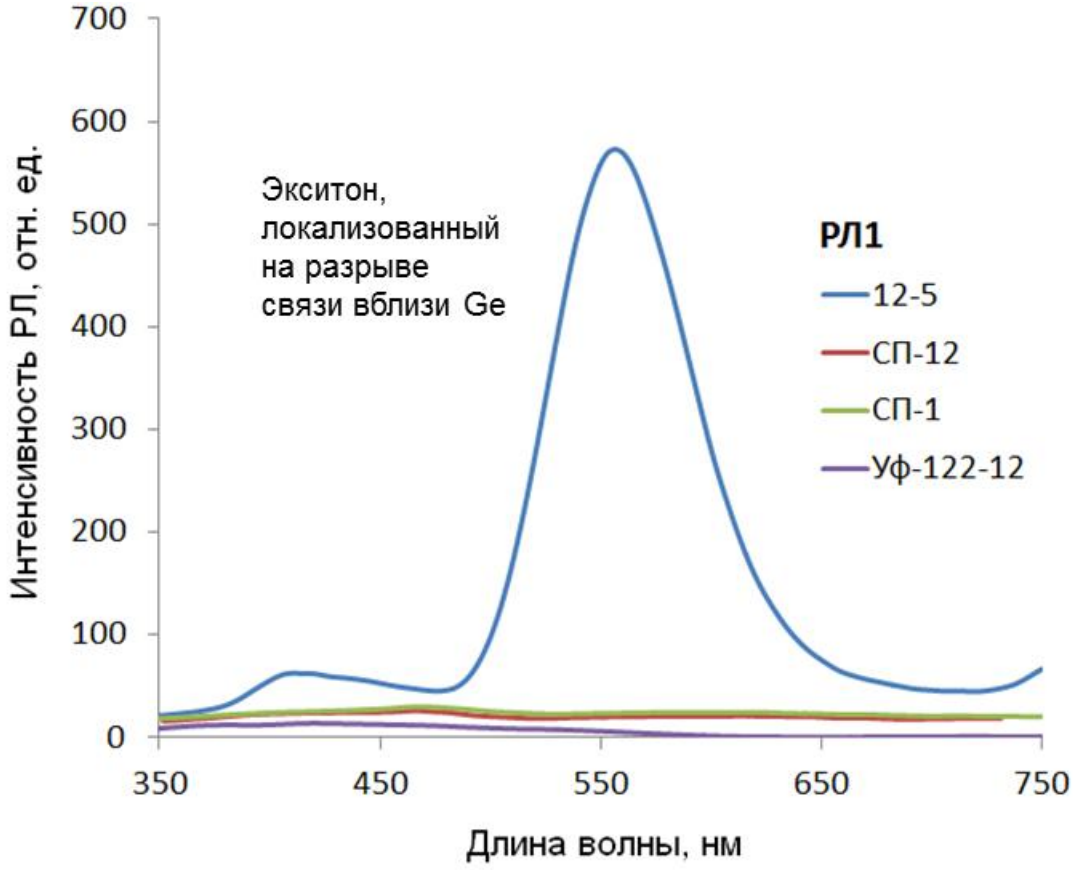

Рисунок 11 – Спектры РЛ1 гранулированного и молочно-белого гигантозернистого кварца.
Примечание: СП-1, СП-12, Уф-122-12 – гранулированный кварц, 12-5 – молочно-белый кварц.

Другая мера, нацеленная на повышение информативности спектров РЛ – предварительное прокаливание пробы до 500 °С. Особое значение это имеет для полосы 360-380 нм (Рисунок 12). Этот пик является одним из важнейших при качественной оценке природного кварца. Его появление связано с собственными дефектами, предположительно – экситонного типа [35]. О том, с чем связано образование такого рода несовершенств структуры в кварце, сказано в разделе 3.1. Исходя из этого, подобные дефекты имеют обратную связь с присутствием структурных примесей и по масштабу их проявления можно судить о степени химической чистоты кварцевого сырья.

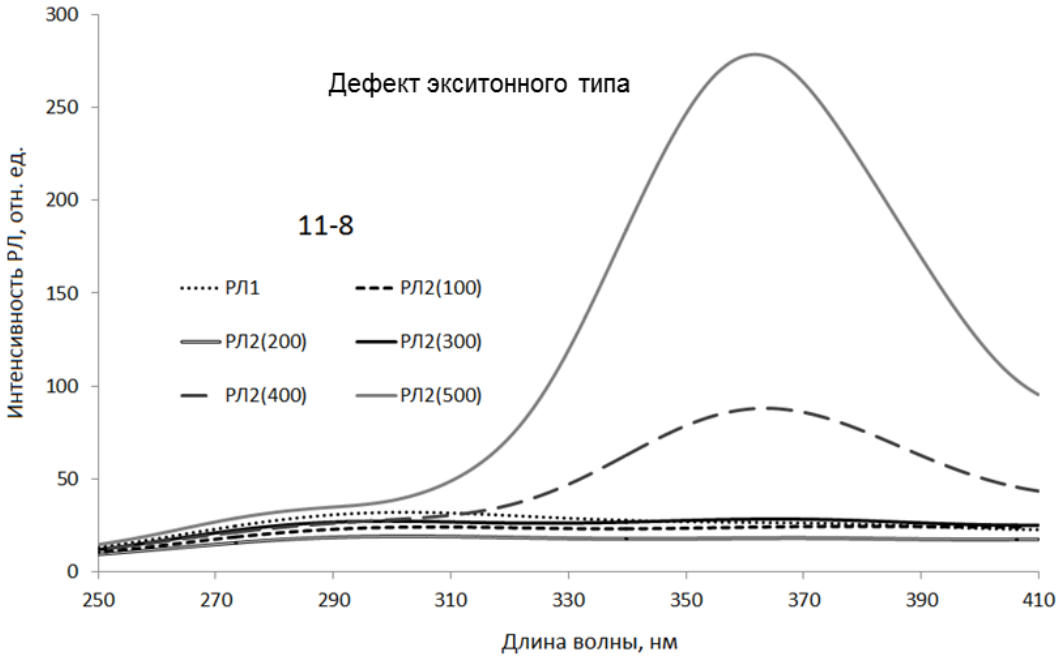

Рисунок 12 – Влияние предварительного прокаливания пробы на спектр РЛ: РЛ1 – спектр РЛ непрокалённой пробы, РЛ2 – спектры РЛ прокалённой до 100, 200, 300, 400 и 500 °С пробы (Кыштымское месторождение).

Другой признак, по которому можно диагностировать данный центр люминесценции – падение интенсивности свечения при увеличении времени облучения (Рисунок 13).

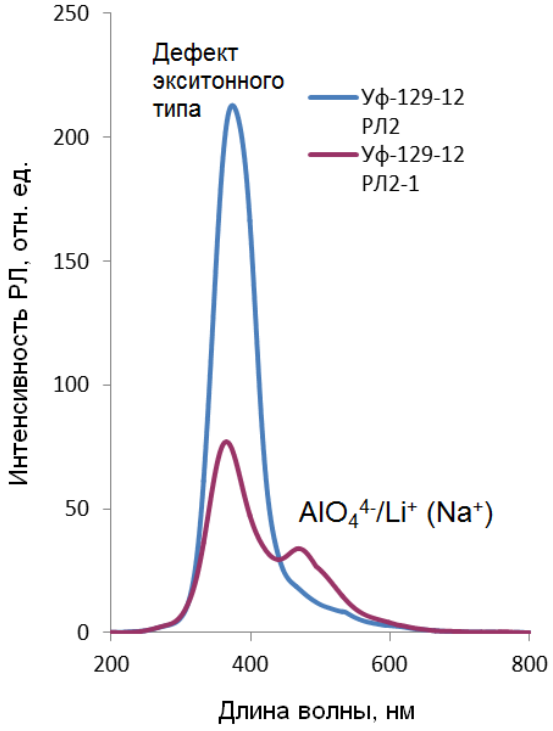

Рисунок 13 – Спектры РЛ предварительно прокалённого гранулированного кварца Уфимского месторождения.
Примечание: РЛ2 – без повтороного облучения, РЛ2-1 – с повторным облучением.

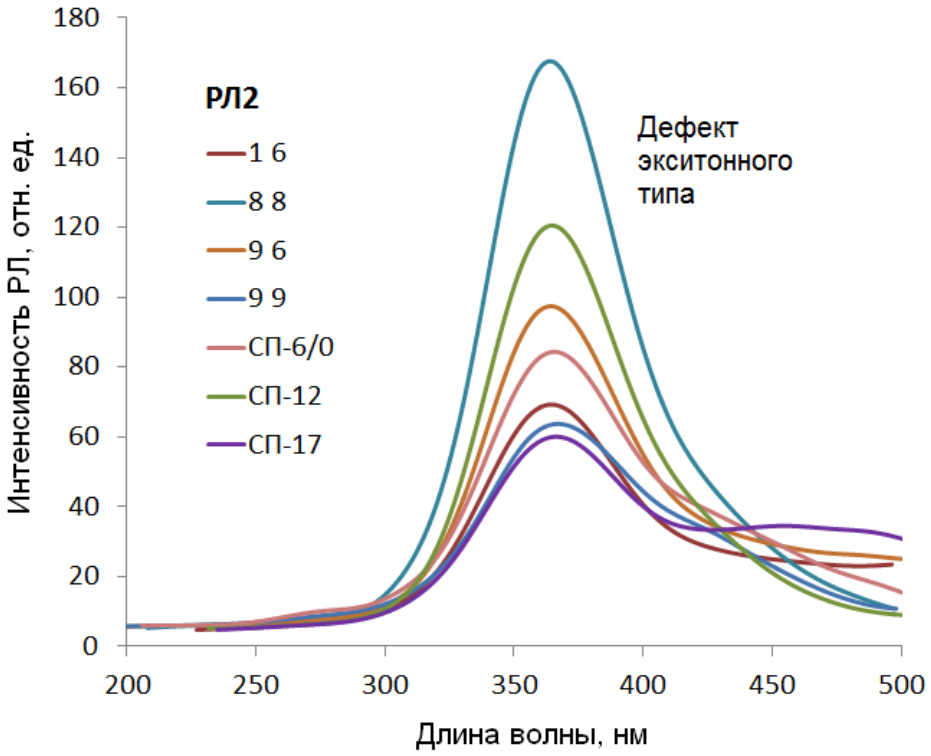

Рисунок 14 – Спектры РЛ2 проб гранулированного кварца Кыштымского и Кузнечихинского месторождений.

Также в ряде проб проявляется собственный дефект (вакансия кислорода) на 280-290 нм [37, 38] (Рисунки 15, 16).

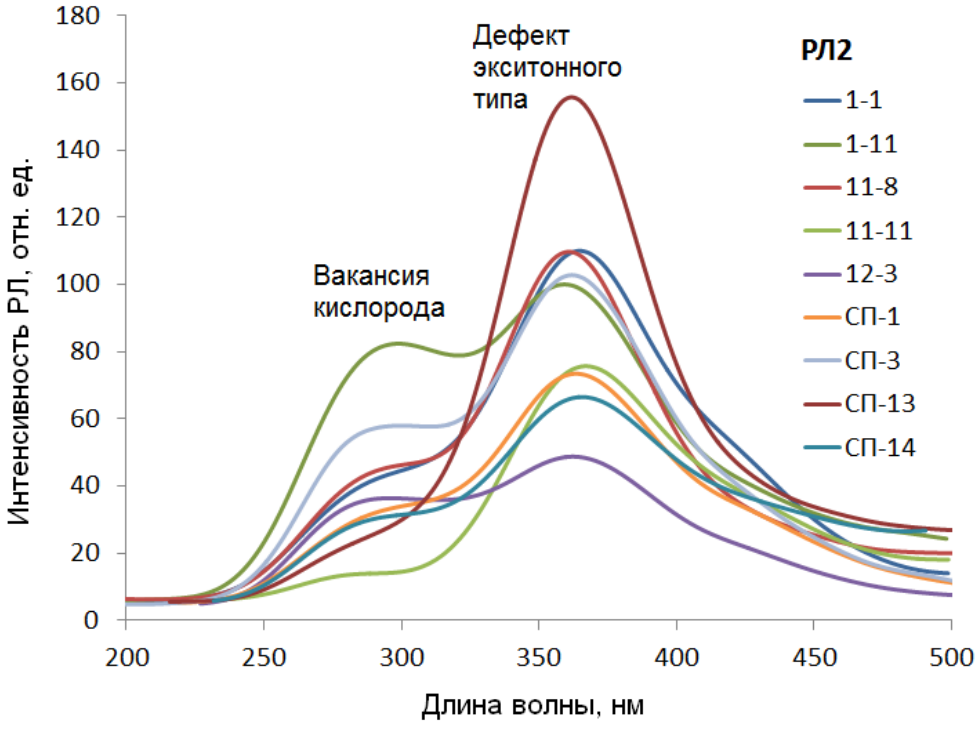

Рисунок 15 – Спектры РЛ2 проб гранулированного кварца Кыштымского и Кузнечихинского месторождений.

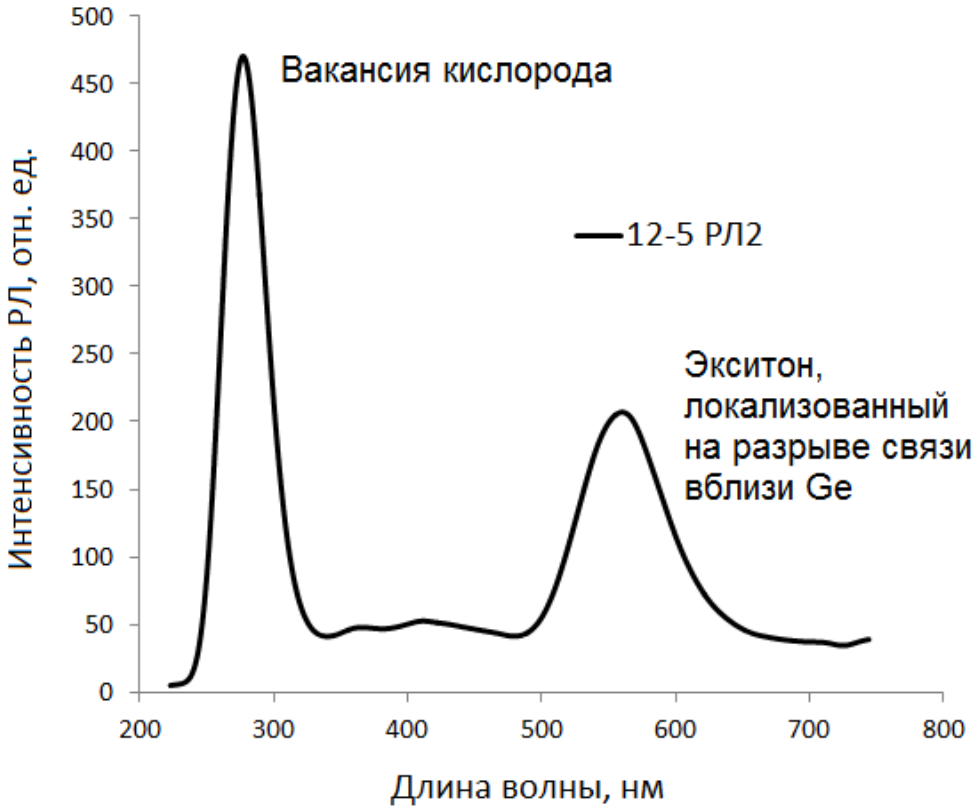

Рисунок 16 – Спектр РЛ2 молочно-белого гигантозернистого кварца Кыштымского месторождения.

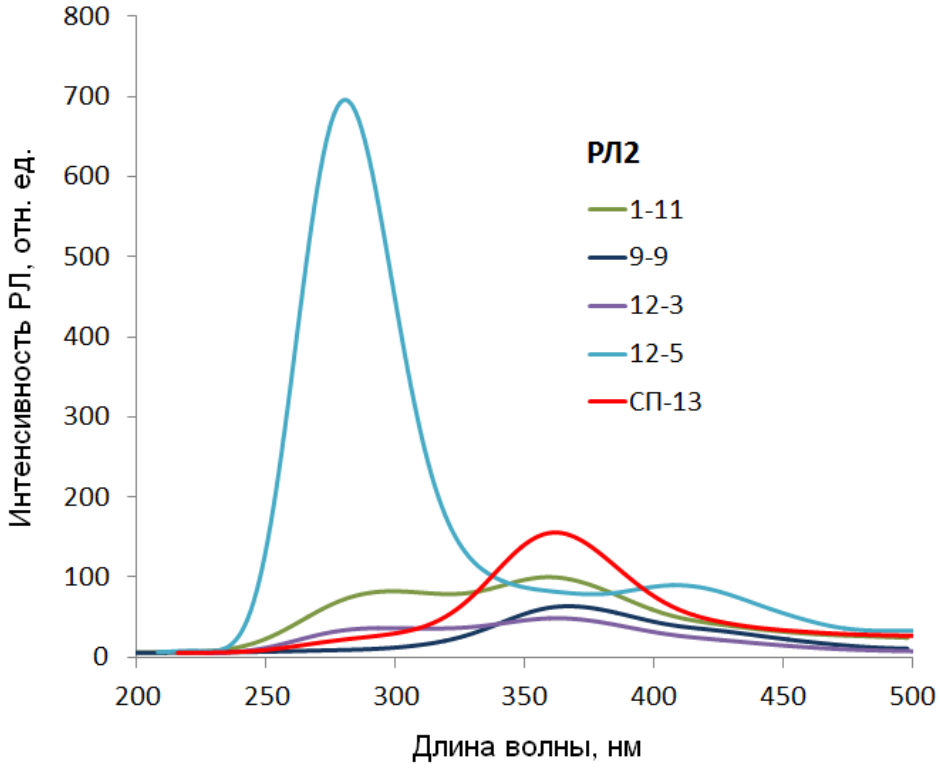

Рисунок 17 – Спектры РЛ2 кварца.
Примечение: 1-11, 9-9, 12-3, СП-13 – гранулированный кварц, 12-5 – молочно-белый гигантозернистый кварц.

Благодаря люминесцентному исследованию кварцевого сырья Уфалейского кварценосного района есть возможность судить о его микродефектном составе. Главным образом пробы гранулированного кварца характеризуются интенсивностью свечения центров экситонного типа O* (360-380 нм) и примесных центров типа AlO_4^{4-}/Li^+ (Na^+). При этом собственные дефекты преобладают, что указывает на высокую степень химической чистоты природного кварца. Также интенсивность полосы 360-380 нм имеет положительную корреляцию с коэффициентом светопропускания [27], являющимся также важным параметром в оценке качества кварцевого сырья. Присутствие подобного дефекта характерно именно для метаморфогенного кварца и не проявляется в пробе молочно-белого кварца 12-5, который, возможно, является реликтом первичного кварца.

3.3 Содержание и распределение примесных элементов в гранулированном кварце

Оценка элементного состава примесей в гранулированном кварце проводилась посредством метода ICP-MS (Приложение).

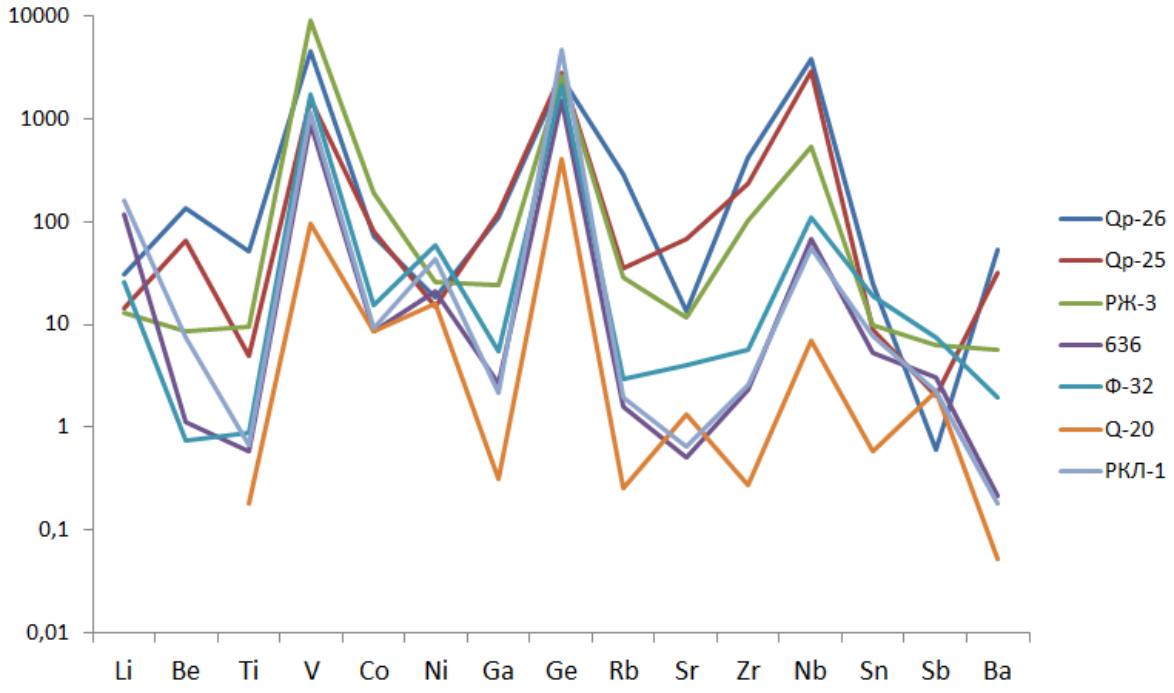

Рисунок 18 – Спектры распределения некоторых редких элементов в кварце, нормированные на гранулированный кварц Уфимского месторождения, ppm.
Примечание: первично магматический (Qp-26, Qp-25), кварц из кварцитов (РЖ-3), гидротермальный (636, Ф-32, Q-20), пегматитовый (РКЛ-1) кварц.

Проведено сравнение уровней содержания редких элементов в метаморфогенном гранулированном кварце и природном кварце других генетических типов. Для этого на среднее содержание примесей в кварце Уфимского месторождения нормировались

результаты ICP-MS образцов магматогенного кварца, гидротермального кварца, терригенно-метаморфогенного кварца и кварца из пегматитов [39] (Рисунок 18).

Очевидно, содержание примесей в гранулированном кварце значительно ниже, чем в природном кварце другого генезиса. В частности, гранулированный кварц содержит в значительно меньшем количестве примесь германия. Это находится в соответствии с тем, что пик 550-570 нм отсутствует в спектрах РЛ гранулированного кварца, но присутствует в спектре РЛ молочно-белого кварца (раздел 3.2).

Кроме этого, можно наблюдать некоторую связь между содержаниями алюминия и лития в гранулированном кварце, что свидетельствует об участии лития как компенсатора заряда при вхождении алюминия в кристаллическую решётку кварца (Рисунок 19).

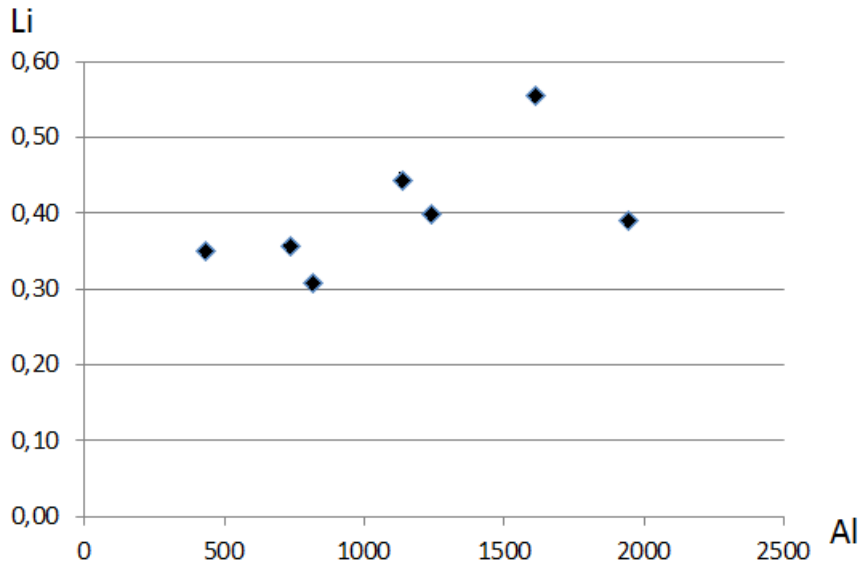

Рисунок 19 – Связь между содержаниями Li и Al в гранулированном кварце, ppm.

Данные по элементному составу исследуемых проб находятся в соответствии с результатами люминесцентного анализа и свидетельствуют о весьма высокой степени химической чистоты гранулированного кварца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с поставленной целью в данной работе рассматривались особенности микродефектного состава и люминесцентные свойства природного кварца на примере гранулированного кварца Уфалейского кварценосного района (Южно-Уральская субпровинция).

Качественные характеристики природного кварца (такие, как степень химической чистоты и коэффициент светопропускания) и предел обогатимости определяются в наибольшей степени микродефектным составом. Таким образом, критериями оценки качества могут служить как содержание структурных примесей посторонних элементов, так и собственных дефектов кристаллической решётки кварца, характеризующихся в ряде случаев наличием прямой или обратной связи с содержанием примесей.

Несмотря на необходимость применения комплекса методов для точного определения степени пригодности кварцевого сырья для наплава высокочистых концентратов, показана состоятельность люминесцентного анализа для определения микродефектного состава минерала. По его результатам можно делать выводы о присутствии тех или иных дефектов, типоморфных признаков, разделять образцы кварца различных генетических типов.

Как по люминесцентным свойствам, так и по результатам определения элементного состава метаморфогенный гранулированный кварц отличается как от первичного кварца, из которого он образовывался, так и вообще кварца других генетических типов. Это результат того, что подобного рода перекристаллизация способствует самоочищению зёрен. Гранулированный кварц обладает значительно более низким содержанием примесных элементов. Кроме того, в нём наблюдаются высокие содержания дефектов экситонного типа, находящихся в прямой связи с коэффициентом светопропускания и степенью химической чистоты.

Конечно, некоторые различия свойств наблюдаются и среди проб гранулированного кварца, что означает необходимость комплексного подхода к его изучению с целью нахождения источников сырья, пригодного для получения кварцевых концентратов наивысших сортов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Борисов Л. А., Серых Н. М., Федотов В. К. Ресурсный потенциал кварцевого сырья для плавки // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья». – Миасс-Екатеринбург, 2011. – С. 18-20.

2 Кейльман Г. А. Мигматитовые комплексы подвижных поясов / Г. А. Кейльман. – М.: Недра, 1974. – 200 с.

3 Геология СССР. Том XII. Пермская, Свердловская, Челябинская и Курганская области. Часть I. Геологическое описание. Книга 1 / гл. ред. А. В. Сидоренко. – М.: Недра, 1970. – 724 с.

4 Белковский А. И., Красильников П. А., Савичев А. Н. Кыштымское месторождение гранулированного кварца: история открытия, эксплуатации и проблема поисков источников особо чистого кварца (Средний Урал) // Металлогения древних и современных океанов – 2000. Открытие, оценка, освоение месторождений: Материалы Шестой научной студенческой школы. – Миасс, 2000. – С. 245-251.

5 Белковский А. И. Минерагения месторождений особо чистого кварца «уфалейского» типа (Центрально-Уральское поднятие, Уфалейский метаморфический блок, Средний Урал) / Литосфера. – 2013. – № 6. – С. 73-87.

6 Савичев А. Н. Уфалейский кварцево-жильный район: автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук / А. Н. Савичев. – Екатеринбург, 2005. – 28 с.

7 Быдтаева Н. Г., Киселёва Р. А., Кириллов А. А. Шовные зоны как основные рудоконтролирующие структуры месторождений безрудного кварца // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья». – Миасс-Екатеринбург, 2011. – С. 33-47.

8 Шардакова Г. Ю. О проявлениях венд-кембрийской активности на западной границе Урала с Восточно-Европейским кратоном // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. – Пермь, 2014. – Вып. 17. – С. 149-155.

9 Белковский А. И. Генетические типы жильного кварца Урала: прогноз, поиски месторождений кварцевого сырья // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья». – Миасс-Екатеринбург, 2011. – С. 8-14.

10 Хаин В. Е. Геотектоника с основами геодинамики / В. Е. Хаин, М. Г. Ломизе. – М.: Издательство Московского университета, 2005. – 559 с.

11 Плюснин К. П. Методические рекомендации по использованию кинематических признаков разрывов для определения геологического возраста тектонических дислокаций и горных пород / К. П. Плюснин. – Свердловск: об-ние «Уралгеология», 1982. – 42 с.

12 Горобец Б. С. Спектры люминесценции минералов. Справочник / Б. С. Горобец, А. А. Рогожин. – М.: Изд-во ВИМС, 2001. – 312 с.

13 Таращан А. Н. Люминесценция минералов / А. Н. Таращан. – К.: Наукова думка, 1978. – 296 с.

14 Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А. С. Марфунин. – М.: Недра, 1975. – 326 с.

15 Отто М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2008. – 543 с.

16 Быдтаева Н. Г., Киселёва Р. А., Милеева И. М. Предварительная оценка качества кварцевого сырья с целью прогноза его технологических показателей // Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях геологоразведочных работ. – Петрозаводск, 2006. – С. 112-119.

17 Götze J., Plötze M., Habermann D. Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz – a review // Mineralogy and Petrology. – 2001. – № 71. – P. 225-250.

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

19 Кощуг Д. Г., Вяткин С. В., Федющенко С. В. Оценка концентраций структурных примесей в кварце методом ЭПР // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья». – Миасс-Екатеринбург, 2011. – С. 90-93.

20 Данилевская Л. А. Комплексное исследование типоморфных свойств кварца при прогнозировании технологических показателей и оценке качества кварцевого сырья // Современные методы минералого-геохимических исследований как основа выявления новых типов руд и технологии их комплексного освоения. Материалы Годичного собрания Российского минералогического общества. – СПб, 2006. – С. 128-131.

21 Лютоев В. П., Виноградова Н. П., Глухов Ю. В., Котова Е. Н. Дефекты кристаллической структуры породообразующих минералов как генетические метки метаморфических пород в разрезе Кольской сверхглубокой скважины // Вестник МГТУ. – 2007. – № 1 (10). – С. 18-36.

22 Раков Л. Т., Моисеев Б. М. Возможности ЭПР-спектроскопии при анализе качества кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. – 1999. – № 3. – С. 21-22.

23 Исаев В. А. Структурные примеси в кварце. Часть I. Обзор и анализ традиционных способов очистки кварца от структурных примесей // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 9. – С. 11-23.

24 Лютоев В. П. Спектроскопия примесных дефектов в минералах из эндогенных и экзогенных объектов: композиции примесных центров, мониторинг посткристаллизационных преобразований / В. П. Лютоев, Ю. В. Глухов, А. Ю. Лысюк. – Сыктывкар: Геопринт, 2006. – 57 с.

25 Nutall R. H. D., Weil J. A. Two hydrogenic trapped-hole species in α-quartz // Solid State Communications. – 1980. – V. 33. – P. 99-102.

26 Бетехтин А. Г. Минералогия / А. Г. Бетехтин. – М.: Государственное издательство геологической литературы, 1950. – 958 с.

27 Борозновская Н. Н., Быдтаева Н. Г. Люминесценция как индикатор микродефектности при оценке качества кварцевого сырья // Рудные месторождения. Минералогия. Геохимия. – Томск: Томский государственный университет, 2003. – Вып. III. – С. 12-27.

28 Попов В. А. О кристаллизации и перекристаллизации в кварцевых телах // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья». – Миасс-Екатеринбург, 2011. – С. 142-145.

29 Кузнецов С. К. Жильный кварц Приполярноуральской субпровинции и его наиболее чистые разности // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья». – Миасс-Екатеринбург, 2011. – С. 102-104.

30 Поленов Ю. А., Огородников В. Н., Сазонов В. Н. Онтогенические типы гранулированного кварца // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья». – Миасс-Екатеринбург, 2011. – С. 137-141.

31 Поленов Ю. А., Огородников В. Н., Савичев А. Н. Кварцево-жильные образования метаморфогенного генезиса Уфалейского гнейсо-амфиболитового комплекса (Южный Урал) // Известия Уральского государственного горного университета. Естественные науки. – 2015. – № 2 (38). – С. 5-11.

32 Королёв М. А., Гордеев А. С., Игуменцева М. А. Минеральные примеси в кварце различных природных типов // Труды XVII Международного симпозиума имени

академика М. А. Усова студентов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск, 2013. – С. 122-124.

33 Поленов Ю. А., Огородников В. Н., Сазонов В. Н., Рахов Е. В., Савичев А. Н. Кварцево-жильная минерализация Уфалейского коллизионного блока (Южный Урал) // Литосфера. – 2006. – № 2. – С. 123-134.

34 Борозновская Н. Н., Быдтаева Н. Г. Люминесцентные способы определения качества кварцевого сырья // Материалы Всероссийского совещания «Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья». – Миасс-Екатеринбург, 2011. – С. 27-32.

35 Boroznovskaya N., Korneva A., Marfin A. Structural impurities and intrinsic defects role in high quality raw quartz selection by use of luminescence analyses // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 683. – P. 168-173.

36 Luff B., Townsend P. Cathodoluminescence of synthetic quartz // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990. – V. 2. – P. 8089-8097.

37 Jones E., Embree D. Correlations of the 4,77-4,28 eV luminescence band in silicon dioxide with the oxygen vacancy // Journal of Applied Physics. – 1976. – № 47. – P. 5365-5371.

38 Skuja L., Entzian W. Cathodoluminescence of intrinsic defects in glassy SiO_2, thermal SiO_2 films and α-quartz // Physica Status Solidi (a). – 1986. – V. 96. – P. 191-198.

39 Светова Е. Н., Светов С. А., Данилевская Л. А. Редкие и редкоземельные элементы в кварце как индикаторы условий минералообразования // Труды Карельского научного центра РАН. – 2012. – № 3. – С. 137-144.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Результаты ICP-MS анализа гранулированного кварца Уфимского месторождения

Элемент, ppm	Уф-123-12	Уф-124-12	Уф-125-12	Уф-128-12	Уф-129-12	Уф-133-12	Уф-134-12
Li	0,4434	0,3897	0,3989	0,3556	0,5554	0,3504	0,3082
Be	0,0439	0,0534	0,0057	0,0119	0,0488	0,0039	0,0189
B	0,6958	0,6477	0,7888	0,6527	0,8457	0,4553	0,0747
Al	1138,1322	1943,3378	1239,7477	739,3237	1610,8205	435,6614	816,1704
P	38,1142	17,7647	19,9973	19,3009	20,5947	24,5740	17,2055
Sc	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ti	14,0988	9,3878	11,0853	10,5133	10,9226	9,1725	7,1677
V	0,0148	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7292	0,2627
Mn	0,6798	1,1613	0,8272	0,5916	1,1051	0,0307	0,5147
Fe	0,0000	58,5031	0,0000	0,0000	91,4301	14,6762	42,6807
Co	0,0000	0,1142	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0067
Ni	0,4917	0,5699	0,2574	0,2248	1,3165	0,4746	0,2614
Cu	0,2281	0,3515	0,1099	0,0944	1,0329	5,9147	0,0958
Zn	0,0000	2,8504	1,7421	0,0000	3,5436	2,6258	16,6638
Ga	0,1218	0,3168	0,0420	0,0810	0,2269	0,0159	0,0715
Ge	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000	0,0009	0,0012	0,0002
Rb	0,2041	1,1245	0,3646	0,5246	1,0766	0,1986	0,3977
Sr	1,5372	7,0613	1,2998	1,8763	6,8238	0,4176	1,4164
Y	0,0822	0,0456	0,0548	0,0593	0,0559	0,0356	0,0025
Zr	0,5769	0,2346	0,1101	0,1027	0,3239	0,4301	0,0217
Nb	0,0016	0,0000	0,0000	0,0000	0,0040	0,0064	0,0082
Sn	0,0000	0,2278	0,0155	0,0220	0,0158	0,5069	0,0350
Sb	0,0751	0,0594	0,0605	0,0312	0,0672	0,0213	0,0303
Ba	5,0528	17,7697	9,3150	7,3386	25,1465	6,5726	4,3963
La	0,0768	0,0843	0,1105	0,0574	0,1852	0,0342	0,0220
Ce	0,1525	0,1494	0,1384	0,1132	0,2852	0,0750	0,0417
Pr	0,0138	0,0132	0,0254	0,0130	0,0259	0,0053	0,0036
Nd	0,0422	0,0467	0,0920	0,0467	0,0826	0,0116	0,0095
Sm	0,0026	0,0069	0,0171	0,0071	0,0113	0,0009	0,0012
Eu	0,0003	0,0039	0,0036	0,0025	0,0052	0,0001	0,0000
Tb	0,0001	0,0004	0,0010	0,0008	0,0013	0,0000	0,0000
Gd	0,0091	0,0084	0,0110	0,0078	0,0123	0,0009	0,0001
Dy	0,0102	0,0070	0,0102	0,0099	0,0090	0,0041	0,0000
Ho	0,0005	0,0001	0,0009	0,0011	0,0005	0,0000	0,0000
Er	0,0058	0,0037	0,0056	0,0076	0,0045	0,0042	0,0000
Tm	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Yb	0,0041	0,0019	0,0041	0,0043	0,0044	0,0026	0,0000
Lu	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Pb	0,2759	0,6345	0,4381	0,4012	0,6052	1,1077	0,2330
U	0,0090	0,0051	0,0031	0,0033	0,0059	0,0014	0,0021

Уважаемый пользователь! Обращаем ваше внимание, что система «Антиплагиат» отвечает на вопрос, является ли тот или иной фрагмент текста заимствованным или нет. Ответ на вопрос, является ли заимствованный фрагмент именно плагиатом, а не законной цитатой, система оставляет на ваше усмотрение.

Отчет о проверке № 1

дата выгрузки: 20.06.2016 04:44:20
пользователь: korsanya93@mail.ru / ID: 3533328
отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»
на сайте http://www.antiplagiat.ru

Информация о документе

№ документа: 1
Имя исходного файла: Введение.doc
Размер текста: 2464 кБ
Тип документа: Прочее
Символов в тексте: 60858
Слов в тексте: 6747
Число предложений: 283

Оригинальность: 91.05%
Заимствования: 8.95%
Цитирование: 0%

Информация об отчете

Дата: Отчет от 20.06.2016 04:44:20 - Последний готовый отчет
Комментарии: не указано
Оценка оригинальности: 91.05%
Заимствования: 8.95%
Цитирование: 0%

Источники

Доля в тексте	Источник	Ссылка	Дата	Найдено в
1.72%	[1] 237-239.pdf	http://geo.komisc.ru	20.10.2014	Модуль поиска Интернет
1.72%	[2] не указано	http://geo.komisc.ru	20.10.2014	Модуль поиска Интернет
1.13%	[3] Материалы молодежной конференции-2011 (в формате PDF)	http://igc.irk.ru	раньше 2011 года	Модуль поиска Интернет