

СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ ПЕСЧАНИКОВ ПИЖЕМСКОЙ ДЕПРЕССИИ (СРЕДНИЙ ТИМАН)

© 2013 г. В. П. Лютоев*, А. Б. Макеев**

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
E-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

**Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН
119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35
E-mail: abmakeev@mail.ru

Поступила в редакцию 30.07.2012 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) произведено изучение рудного обломочно-кварца титаноносной толщи и кварца перекрывающих песчаников Пижемского месторождения. Определены структурные формы и содержания дефектов, связанных с изоморфным вхождением в решетку минерала примесей алюминия, титана и германия, а также дефектов радиационного происхождения. Кварц Пижемского месторождения в значительно большей степени обогащен структурными элементами-примесями по сравнению с прозрачными и гранулированными разновидностями жильного кварца уральских месторождений, но имеет значительный потенциал очистки. Диагенетические преобразования кварца в осадочных толщах привели к приповерхностному обогащению зерен структурными примесями Al в дефектных участках и выносу примесей Ti и Ge.

Ключевые слова: *кварцевое сырье Пижемского месторождения, электронный парамагнитный резонанс, структурные элементы-примеси*

ВВЕДЕНИЕ

Пижемская депрессия заполнена мощными толщами кварцевых песчаников среднедевонского возраста, прогнозные ресурсы которых превышают несколько млрд. м³. Здесь располагается комплексное алмаз-золото-редкоземельно-редкометалльно-титановое проявление Ичетью. Регионально распространенный пятнами продуктивный пласт конглобрекчий проявления Ичетью залегает непосредственно на рудной толще крупнейшего в мире по ресурсному потенциалу Пижемского месторождения титаноносных песчаников [7, 8]. Сами кварцевые песчаники пижемской свиты (D₂pg), являющиеся породами вскрыши над титановой рудой, как показали исследования их состава и технологических свойств в ООО «НВП Центр-ЕСТАгео», по своим природным качествам пригодны для использования в качестве стекольных песков во многих отраслях промышленности. Минимальные затраты по их обогащению методами оттирки, классификации и отделения тяжелой фракции на гравитационном столе приводят к резкому улучшению всех показателей и главному из них – содержанию примеси железа. При этом высокий выход особо чистой фракции кварца высшего сорта марок ВС-030 и ВС-020, а также огромные ресурсы стекольных песчаников Пижемского месторождения выводят их в разряд лучших в России.

Низкое содержание железа в этих кварцевых песчаниках еще не характеризует их как объект для использования в качестве сырья для оптической промышленности, где традиционно используется жильный кварц ряда южноуральских и приполярноуральских месторождений. Для сравнения кварца Пижемских песчаников с жильным кварцем промышленных месторождений по содержанию изоморфных примесей нами предприняты ЭПР исследования проб кварца, отобранных в разных частях стратиграфического разреза месторождения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Пижемское месторождение находится на северном переклиналном замыкании Вольско-Вымской гряды в Усть-Цилемском районе, в 80 км от районного центра и в 200 км от г. Ухты. Стратиграфический разрез в районе месторождения снизу вверх представлен следующими толщами:

- рифейскими серыми глинистыми хлорит-серицит-кварцевыми сланцами (PR₂);
- нижней малоручейской толщей переслаивания красноцветных титаноносных песчаников с алевролитами и аргиллитоподобными глинами (D₂mr₁);
- средней малоручейской толщей сероцветных титаноносных песчаников (D₂mr₂);

– верхней малоручейской толщей каолинит-кварцевых песчаников (D_2mg_3);

– маломощным горизонтом (0.3–1.5 м) золотоносных конглобрекций Ичетью (D_2pg);

– среднедевонскими пижемскими кварцевыми песчаниками (D_2pg);

– верхнедевонской яранской и листовенной толщей переслаивания песчаников и глин (D_3jr – D_3lv).

Завершается разрез верхнедевонской вулканогенной валсовской толщей базальтовых покровов и их туфов (D_3vl). Мощность отложений невыдержанная и зависит от палеорельефа. Наиболее интересующие нас среднедевонские Пижемские песчаники слагают толщу мощностью 25–30 м. Подробней с геологическим строением района можно познакомиться в работах [7, 8, 14].

Пробы кварцевых песчаников были отобраны по коренным обнажениям Большого карьера и расчисткам в карьерах К-43, К-100, К-150, расположенных в районе слияния рек Средняя и Умба. Песчаник измельчался, классифицировался с выделением фракции $-0.8+0.1$ мм и очищался от тяжелой фракции на гравитационном столе. В качестве маркирующего горизонта был использован маломощный горизонт конглобрекций, залегающий на несогласном контакте песчаников пижемской и малоручейской свит (D_2pg – D_2mr). Наиболее удаленная вверх по разрезу от горизонта конглобрекций проба МУ-08/16 была отобрана из кварцевых песчаников листовенной свиты D_3lv из расчистки в правом борту р. Умба, в районе выхода Сидоровской дайки щелочных базальтов. Верхняя (М-08/1), средняя (М-08/2) и нижняя (М-08/3) части кварцевых песчаников пижемской свиты были представлены соответствующими пробами из разреза Большого карьера в правом борту р. Умбы. Точка опробования нижней части разреза была расположена на 10 м выше горизонта конглобрекций. Непосредственно к конглобрекциям примыкают пробы песчаников (D_2pg) из расчистки в карьерах К-100 (МС-08/11, в 3 м выше конглобрекций) и К-43 (МУ-08/17, слой непосредственно над конглобрекцией), расположенными, соответственно, в правом борту р. Средняя и левом борту р. Умба. Пробы из продуктивного пласта конглобрекций на контакте D_2pg – D_2mr были представлены наполнителем – среднезернистым кварцевым песком, отобранным в карьерах К-150 (пр. МУ-08/4) и К-100 (пр. МС-08/7). Подстилающие конглобрекции кварц-каолинитовые песчаники и, далее, титаноносные песчаники малоручейской свиты были представлены пробами МУ-08/5 и ТУ-1, отобранными ниже на 3 и 10 м от горизонта конглобрекций в разрезе карьера К-150.

Для сравнения в коллекцию были включены пробы К1–К2 псефитовой части конглобрекций в разрезе К-150. Кварц в них представлен отдельными окатанными гальками и обломками жильного кварца с поперечным размером до 5 см. Кварц га-

лек и обломков в основном молочно-белый, иногда прозрачный или окрашен в желтовато-коричневые и серые тона за счет посторонних минеральных включений. Изучение этого галечного кварца из алмаз-зотоносных конглобрекций нами было проведено ранее [6].

В качестве эталонных проб высококачественных промышленных концентратов кварца была использована крупка кварца из гранулированных жил Кыштымского (жила 175 и Беркутинская, пр. 175ММЗ и МТП-Б-1, соответственно) и Кузнечихинского (жила 414, пр. 414ММЗ) месторождений, а также крупка (пр. 3095) прозрачного кварца из хрусталоносной жилы месторождения Желанное. Эти пробы кварца нами были изучены ранее, показано хорошее соответствие определений содержания структурных элементов-примесей Al по данным ЭПР и методами ИСР-спектрометрии [1, 4, 5].

Спектры ЭПР порошков кварца были получены на радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) в режимах, оптимальных для выявления минимальных количеств Al-, Ti-центров (77 К, мощность СВЧ 7 мВт, $V_m = 0.1$ мТ, масса образца 80 мг), Ge- и O_m^{n-} -центров (комнатная температура, мощность СВЧ 40 мВт, $V_m = 0.1$ мТ, масса образца 200 мг) и E'-центров (комнатная температура, мощность СВЧ 0.2 мВт, $V_m = 0.1$ мТ, масса образца 200 мг). Для нормирования интенсивности спектров использовалась линия ЭПР Mn^{2+} от референтного образца MgO, ампула с которым была закреплена на стенке резонатора. Определение концентраций парамагнитных центров производилось по модифицированной методике ВИМС [2, 13] и прямым методом двойного интегрирования линий ЭПР образца и стандартного образца с известным количеством спинов. В качестве стандартов количества спинов использованы образцы ВИМС SE-4, а также $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и эталон ДФПГ, аттестованный на количество спинов во ФГУП ВНИИФТРИ.

Радиационно-термическая активация парамагнитных центров в представленных и эталонных пробах кварца производилась параллельно, что позволило проконтролировать воспроизводимость процедур активации и спектроскопических измерений. Для определения Al-центров были приготовлены две серии препаратов, отожженных в течение часа при 550 и 1050°C и затем подвергнутых гамма облучению кобальтовой пушкой дозой 30 Мрад, близкой к насыщающей концентрации данных центров. Для выявления Ti- и Ge-центров исходные пробы кварца были облучены насыщающей дозой 0.5 Мрад. Оценка концентраций радиационных электронных E'-центров произведена после термоактивации в течение 10 мин. при 300°C проб кварца, облученных дозой 0.5 Мрад. Особенности сигналов ЭПР других радиационных центров дырочного типа O_m^{n-} были изучены в исходных препаратах и препаратах, облученных дозой 0.5 Мрад.

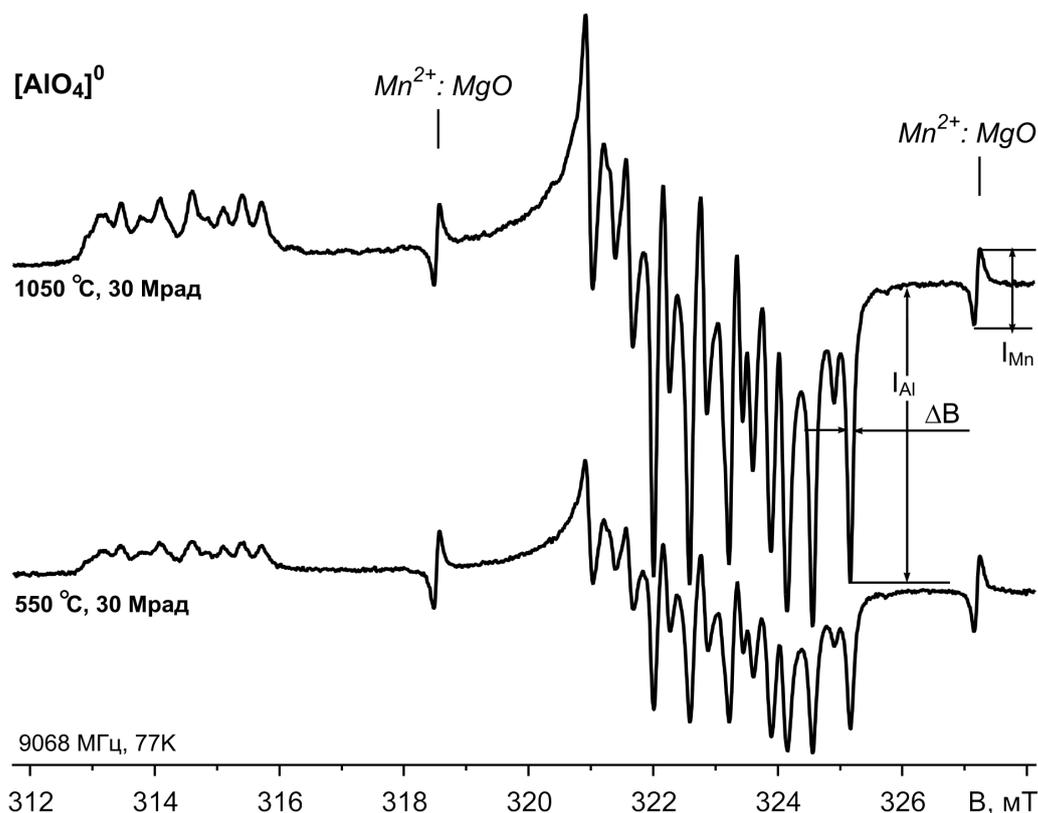


Рис. 1. Спектр ЭПР парамагнитных алюминиевых центров $[\text{AlO}_4]^0$.

Спектр записан для порошков пробы кварца МУ-08/4, прокаленных 1 ч при 550 и 1050°C и затем облученных дозой 30 Мрад. $\text{Mn}^{2+}:\text{MgO}$ – линии референтного образца; ΔB , I_{Al} и I_{Mn} – отсчеты, использованные для определения относительной интенсивности линий спектра $[\text{AlO}_4]^0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Линии ЭПР алюминиевых парамагнитных центров $[\text{AlO}_4]^0$ были надежно зарегистрированы при низкой температуре (77 К) в спектрах всех проб кварца, подвергнутых лабораторному облучению (рис. 1). Данные структурные дефекты обуславливают дымчатую окраску кварца и относятся к стабильным кислородным дырочным центрам O^- в тетраэдрах с замещающим ионом алюминия, образованным в результате перераспределения носителей заряда в кварце под действием ионизирующей радиации. Их предцентрами являются алюмощелочные комплексы $[\text{AlO}_4\text{M}^+]^0$ (M^+ – щелочной ион, в природном кварце это обычно Li и Na). Часть из них может находиться в парамагнитном состоянии $[\text{AlO}_4]^0$ за счет разных доз природной радиации. Отжиг проб при 550°C необходим для возврата $[\text{AlO}_4]^0$ в исходное состояние и ликвидации различия проб по дозе облучения. После лабораторного облучения насыщающей дозой 30 Мрад основная часть алюмощелочных комплексов вновь переходит в $[\text{AlO}_4]^0$ -центры, а их измеренная концентрация отражает содержание структурной примеси алюминия в форме алюмощелочных дефектов.

В природном кварце замещающие ионы алюминия могут также компенсироваться протоном или ассоциироваться с вакансиями кремния. Возможны интерстициальные позиции этих ионов в составе различных протяженных дефектных участков решетке кварца. Все эти дефекты с ионом алюминия при облучении не преобразуются в стабильные парамагнитные $[\text{AlO}_4]^0$ -центры, некоторые из них формируют другие типы кислородных парамагнитных центров. При высокотемпературной прокатке кварца (~1000°C) названные формы структурной примеси ионов алюминия преобразуются в энергетически выгодную конфигурацию алюмощелочных комплексов, за счет чего после облучения, как правило, методом ЭПР обнаруживается повышение содержания $[\text{AlO}_4]^0$ -центров (рис. 1). Таким образом, серия измерений ЭПР облученного кварца, отожженного при разных температурах, дает информацию о распределении структурного алюминия по его типам дефектов.

Корректность определения методом ЭПР абсолютной концентрации Al-центров была протестирована по образцам 3095 и 175ММЗ с известным содержанием Al (13 и 4–5 г/т, по данным спектральных ICP-определений). Полученные методом двой-

Таблица 1. Концентрации примесных и собственных парамагнитных центров в кварце песчаников Пижемской депрессии и в промышленных концентратах жильного кварца

| Код пробы | Характеристика кварца, место отбора и положение в разрезе относительно горизонта конглобрекчий | [AlO ₄] ⁰ , г/т Al | | D/E, 2.0494 | Ge/Li | Ti/(Li, H) | | E ₁ ' | O ₂ ³⁻ -H ⁺ 2.0042 | |
|--|--|---|--------------------------|-------------|-----------------------------|----------------------------|-----|-----------------------|---|--|
| | | 550 С | 1050 С | г/т Al | г/т Ge | г/т Ti | %Li | 10 ¹⁵ сп/г | 10 ¹⁵ сп/г | |
| МУ-08/16 | кварцевые песчаники листовенничной свиты D ₃ lv | 8.2 | 24 | 4.3 | 0.02 | 0.8 | 60 | 7.1 | 4.8 | |
| Кварц из песчаников D ₂ pg | | | | | | | | | | |
| М-08/1 | к-р Большой, верхняя часть толщи | 6.7 | 15 | 3.8 | 0.04 | 1.0 | 60 | 5.5 | 3.7 | |
| М-08/2 | —, средняя часть толщи | 6.2 | 18 | 1.8 | 0.03 | 1.2 | 65 | 5.4 | 3.0 | |
| М-08/3 | —, нижняя часть толщи, 10 м выше конглобрекчий | 5.9 | 19 | 2.3 | 0.01 | 0.6 | 70 | 7.3 | 4.9 | |
| МС-08/11 | к-р К-100, 3 м выше конглобрекчий | 6.1 | 15 | 3.3 | 0.06 | 1.3 | 65 | 5.6 | 2.7 | |
| МУ-08/17 | к-р К-43, слой над конглобрекчий | 5.9 | 13 | 4.1 | 0.06 | 1.1 | 60 | 5.9 | 3.3 | |
| Кварц (песок наполнитель) из продуктивного горизонта конглобрекчий D ₂ pg | | | | | | | | | | |
| МУ-08/4 | к-р К-150 | 5.5 | 15 | 5.4 | 0.01 | 0.7 | 65 | 8.1 | 5.4 | |
| МС-08/7 | к-р К-100 | 6.3 | 14 | 9.1 | <0.01 | 0.8 | 50 | 13.6 | 11.5 | |
| Кварцевая галька из горизонта конглобрекчий | | | | | | | | | | |
| К1-К2 | к-р К-150, диапазон и среднее значение | 2–5 3.6 | 5–19 11 | н/о | 0–0.2 0.05 | 0–0.4 0.1 | ~50 | н/о | н/о | |
| Кварц из песчаников малоручейской свиты D ₂ mg. Карьер К-150 | | | | | | | | | | |
| МУ-08/5 | каолинит-кварцевый песчаник, 3 м ниже горизонта конглобрекчий | 6.7 | 11.4 | 4.1 | 0.07 | 2.0 | 80 | 5.9 | 4.6 | |
| ТУ-1 | титаноносный песчаник, 10 м ниже конглобрекчий | 4.5 | 18 | 7.5 | 0.01 | 0.1 | ~0 | 9.0 | 6.2 | |
| Промышленные концентраты кварца | | | | | | | | | | |
| МТП-Б-1 | Кыштымское м-е, ж. Беркутинская, | 2.6 | 5.0 | не опр | 0.16 | 0.4 | 50 | н/о | н/о | |
| 175ММЗ | Кыштымское м-е, ж. 175 | 2.8 | 4.4 | — | 0.07 | <0.1 | н/о | — | — | |
| 414ММЗ | Кузнечихинское м-е, ж. 414 | 2.8 | 4.3 | — | 0.08 | — | — | — | — | |
| 3095 | Желанное м-е | 7.0 | 12 | — | 0.50 | — | — | — | — | |

Примечание. Пробы расположены в таблице по порядку сверху вниз, исходя из положения их в вертикальном стратиграфическом разрезе Пижемской депрессии, относительно маркирующего горизонта конглобрекчий. Ge/Li – концентрация [GeO₄Li⁺]⁰, Ti/(Li,H) – суммарная концентрация [TiO₄Li⁺]⁰- и [TiO₄H⁺]⁰-центров, процентное содержание Li-разностей (%Li). н/о – не определялось. Выделенные столбцы приняты за значения полного содержания соответствующего структурного примесного элемента.

ного интегрирования спектров ЭПР концентрации [AlO₄]⁰-центров в этих образцах после их отжига при 1050°C и облучения дозой 30 Мрад с использованием в качестве меры количества спинов препаратов CuSO₄·5H₂O составили 12 и 4.6 г/т Al. В остальных пробах концентрации Al-центров определялись методом сравнения интегральных интенсивностей линий I_{A1} × ΔB² (рис. 1) образца и лабораторных эталонов, в качестве которых использованы названные протестированные препараты, прошедшие отжиг при 1050°C и облучение дозой 30 Мрад.

Полученные значения концентраций Al-центров представлены в табл. 1. В кварце из песчаников, выявляемые отжигом при 550°C и облучением, концентрации [AlO₄]⁰-центров варьируют слабо (4.5–8.2 г/т), в сравнении с существенно большей степенью изменчивости их содержания в препаратах высокотемпературного отжига (11.4–24 г/т). Из таблицы видно, что кварц песчаников пижемской свиты характеризуется в среднем втрое большими содержаниями Al в сравнении с гранулированным квар-

цем промышленных среднеуральских жил и в полтора раза большими значениями, чем у прозрачного кварца хрусталеносной жилы месторождения Желанное. Прослеживается также отличие жильного кварца и кварца песчаников по формам локализации примесного алюминия. Если за долю структурных примесей алюминия в форме алюмощелочных дефектов принять отношение концентраций [AlO₄]⁰-центров в образце, прогретого перед облучением при 550°C, к аналогичному значению для образца, прокаленного при 1050°C, то можно заметить, что в кварце промышленных объектов среднее значение отношения достигает 60% при узком диапазоне его вариации от 45 до 65%. В кварце из песчаников Пижемского месторождения среднее значение понизилось до 40%, а диапазон вариации расширен от 25% в кварце титаноносного песчаника и до 60% в кварце перекрывающей толщи каолинит-кварцевых песчаников.

В низкотемпературных (77 К) спектрах ЭПР всех проб песчаников, облученных дозой 0.5 Мрад,

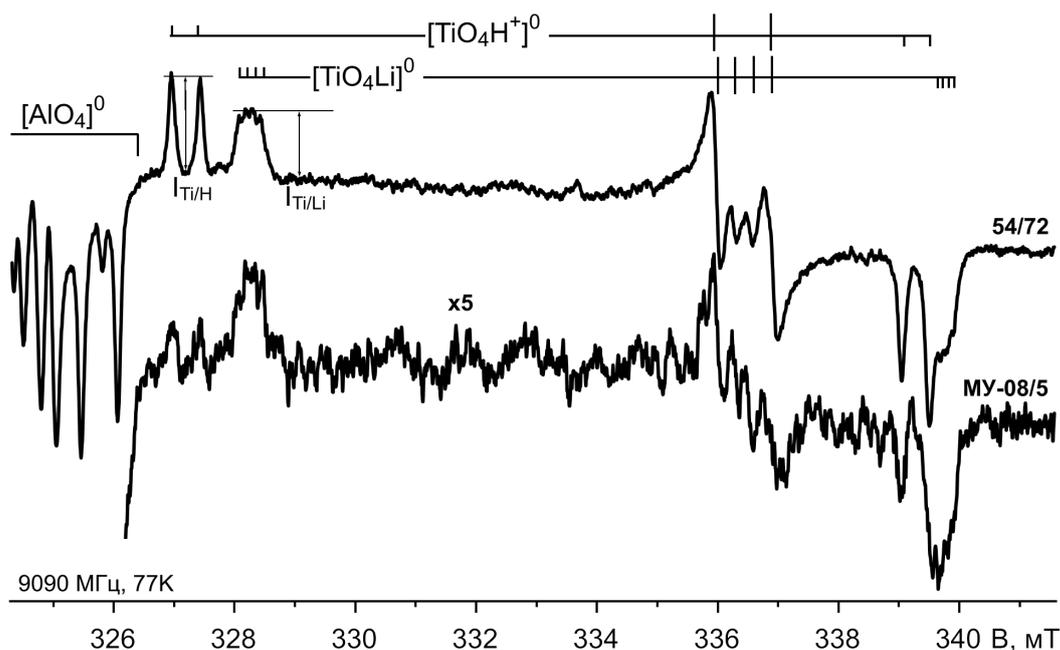


Рис. 2. Линии двух разновидностей Тi-центров в спектрах ЭПР пегматитового кварца (54/72) и пробы MY-08/5 после облучения дозой 0.5 Мрад.

Показаны отсчеты интенсивностей линий Тi-центров, используемые для оценки их концентрации.

были зарегистрированы следы Тi-центров в виде литиевой и водородной разновидностей – $[\text{TiO}_4\text{Li}^+]^0$ и $[\text{TiO}_4\text{H}^+]^0$ (рис. 2). Центры формируются при захвате электронов замещающими кремний ионами Ti^{4+} – $[\text{TiO}_4]^0$ -дефектами. Стабильность Ti^{3+} -состояния обеспечивается появлением в ближайших интерстициальных позициях ионов Li^+ или H^+ , высвободившихся при формировании в ходе облучения кислородных дырочных центров, например, алюминиевых.

Определение концентрации этих центров производилось также с помощью лабораторных эталонов $[\text{AlO}_4]^0$, при расчетах учитывалась различная форма спектров алюминиевых и титановых центров. Полученные значения концентраций разновидностей Тi-центров суммировались (табл. 1). Вплоть до горизонта титаноносных песчаников в кварце Пижемского месторождения доминируют литиевые разновидности центров (50–80%), концентрации структурных примесей титана при этом значительно превышают их содержание в жильном кварце промышленных объектов. Примечательно, что неокатанный обломочный (дробленный жильный) кварц титаноносных песчаников характеризуется на порядок меньшими значениями концентрации Тi-центров в сравнении с кварцем песчаников перекрывающих толщ.

При комнатной температуре регистрации спектров ЭПР в кварце песчаников Пижемского месторождения после облучения дозой 0.5 Мрад наряду с интенсивными линиями кислородных дырочных центров радиационной природы идентифицирован

малоинтенсивный сигнал с $g = 1.997$, который относится к германий-литиевым центрам $[\text{GeO}_4\text{Li}^+]^0$. Структура и механизм формирования этих центров аналогичны таковым у $[\text{TiO}_4\text{Li}^+]^0$ -центров. В зарегистрированных спектрах линия Ge-центров осложнена сигналами от собственных радиационных E_4' и E_2' -центров (рис. 3, б, в). Выделение вклада $[\text{GeO}_4\text{Li}^+]^0$ -центров в составной спектральный контур ЭПР производилось с помощью деконволюционной процедуры пострегистрационной обработки спектров [16]. Определение концентрации $[\text{GeO}_4\text{Li}^+]^0$ -центров производилось путем сравнения их относительных интенсивностей с таковой для лабораторного эталона, калиброванного по эталону ДФПГ. В отношении примесей Ge кварц песчаников Пижемского месторождения гораздо чище кварца промышленных объектов (табл. 1) однако, данная примесь в малых концентрациях не влияет на качество сырья.

Наиболее интенсивный компонент спектров ЭПР кварца песчаников, зарегистрированных при комнатной температуре, относится к кислородным дырочным центрам с $g_z = 2.0494$, $g_y = 2.076$, $g_x = 2.0024$ (рис. 3, а, б). Центр с такими g-факторами в кварце известен давно, установлено его радиационное происхождение [9, 10, 17]. Но приемлемая структурная модель центра была разработана только в последние годы с применением высокоразрешающей ЭПР-спектроскопии W-диапазона [19]. Согласно исследованиям, данный кислородный центр относится к семейству пероксидных радикалов, ас-

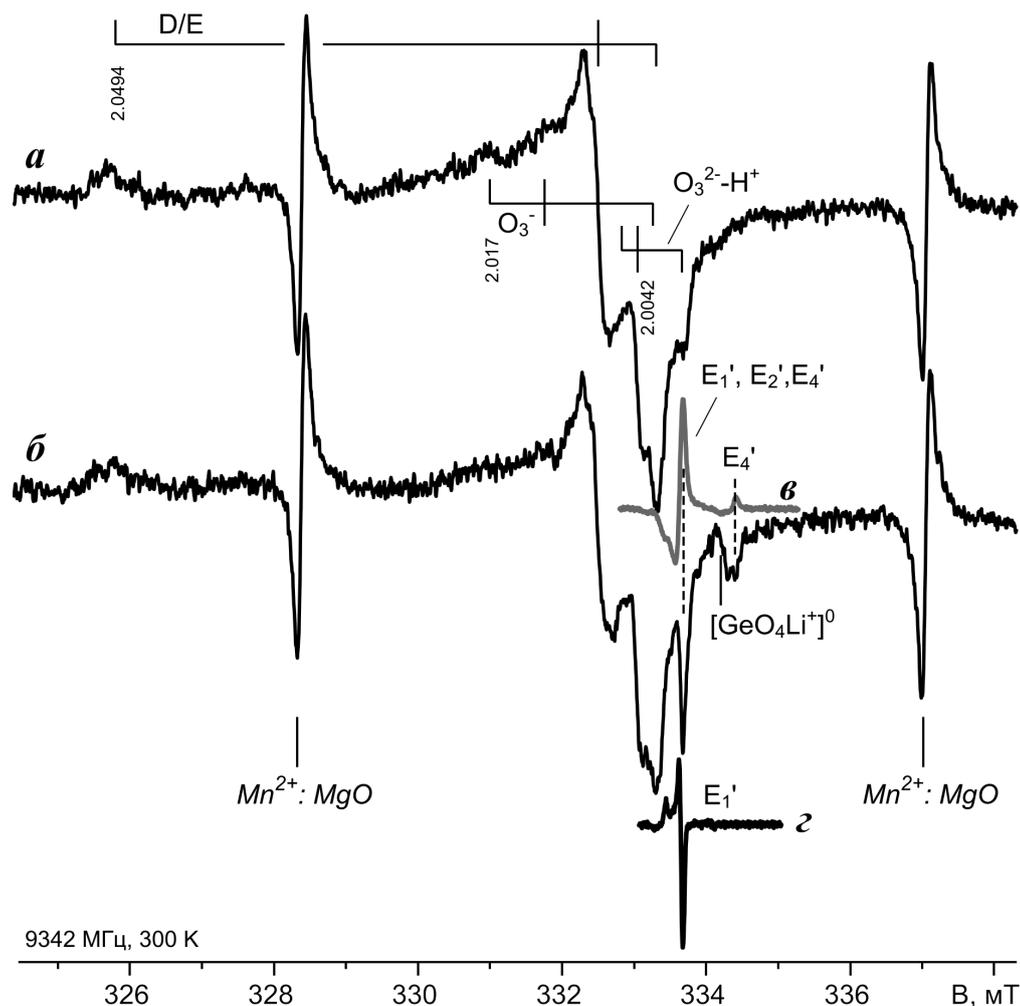


Рис. 3. Спектры ЭПР обр. МУ-08/17, записанные при комнатной температуре препарата.

а – исходный образец при мощности СВЧ 40 мВт; б – после облучения дозой 0.5 Мрад, мощность СВЧ 40 мВт; в – то же в области линий E'-центров в противофазном режиме регистрации; г – сигнал E₁'-центров после отжига образца при 300°C в течение 10 мин., мощность СВЧ 0.2 мВт

соцированных с ионом Al в ближайшей позиции кремния, он имеет структуру $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^\bullet-\text{Al}\equiv$. Разные варианты расположения иона Al относительно пероксидного радикала O-O $^\bullet$ дают различные центры, отличия в параметрах которых не проявляются в ЭПР-спектроскопии X-диапазона. В соответствие с обозначениями работы [19] данный центр нами обозначается как D/E.

Предцентры названных радиационных разновидностей Al-центров остаются стабильными до 800°C, а при более высоких температурах, вероятно, преобразуются в регулярные алюмощелочные дефекты [18]. После облучения образцов кварца песчаников предварительно отожженных при температуре 1050°C их линии в спектрах ЭПР не регистрируются. Облучение кварца песчаников дозой 0.5 Мрад не приводит к изменению интенсивности спектра D/E-центров (рис. 3, б). Метод оценки их концентрации предложен в работе [2], в кото-

рой данный центр обозначен как “центр 5”. Определенные этим методом концентрации D/E-центров (с учетом рекомендованных и используемых нами режимов регистрации спектров ЭПР) приведены в табл. 1. Скорее всего, используемая методика приводит к завышенным концентрациям этих центров, но, тем не менее, можно заключить, что данные центры вносят существенный вклад в общее содержание структурной примеси алюминия.

Низкополевое крыло “перпендикулярного” компонента спектра ЭПР D/E-центров осложнено малоинтенсивными особенностями с $g = 2.017, 2.011$ (рис. 3, а, б). Вероятно, в кварце песчаников также присутствует небольшое количество озонидных радикалов O $_3^-$, которые, вероятно, также являются результатом релаксации радиационных повреждений решетки кварца вблизи замещающих примесей алюминия [15]. Другой кислородный центр радиационной природы, присутствующий во всех пижем-

ских песчаниках, обуславливает в спектре ЭПР характерную линию с $g_y = 2.0042$. Два других компонента спектра этих центров ($g_z = 2.007$, $g_x = 2.0052$) перекрыты. Структура этих центров не установлена, предполагается, что они образуются на паре атомов кислорода в тетраэдре с вакансией кремния в ассоциации с интерстициальным щелочным ионом или протоном. Предварительная модель по [9] – $O_2^{3-}H^+$. В методических рекомендациях по измерению концентраций парамагнитных центров в кварце эти центры описаны как “центр 4” [2]. Оцененные нами по этой методике концентрации данных центров представлены в табл. 1.

Высокая степень природного облучения кварца пижемских песчаников подтверждается также наличием в их структуре высоких концентраций парамагнитных центров на вакансии кислорода – E' -центров. В спектрах ЭПР исходных и облученных препаратов без предварительного отжига фиксируется сложный быстронасыщающийся сигнал от суперпозиции E_1' , E_2' и E_4' -центров (два последние – протонсодержащие разности) (рис. 3, в). Оценка концентрации E' -центров производилась методом термоактивации. После кратковременного отжига кварца при $300^\circ C$ в спектре ЭПР при низкой мощности СВЧ на месте составного сигнала E' -центров регистрируется узкая линия их “беспримесной” разновидности – E_1' -центров (рис. 3, г), определенные концентрации которых даны в табл. 1. Накопленные количества радиационных центров E' , D/E , $O_2^{3-}H^+$ в кварце пижемского месторождения связаны друг с другом прямо пропорциональной зависимостью с высокими коэффициентами корреляции ($R = 0.85-0.98$ при $R_{кр} = 0.84$ по уровню значимости 0.005).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные показывают, что кварц пижемских песчаников в сравнении с эталонным жильным кварцем обогащен структурными примесями алюминия и титана, в нем также присутствуют высокие концентрации радиационных дефектов. Концентрационные взаимоотношения между структурными дефектами в кварце определяются параметрами первичной кристаллизации минерала, их посткристаллизационной релаксацией, процессами перекристаллизации зерен и сопутствующим перераспределением в них примесей, радиационной историей и т. д. В терригенных отложениях обломочного кварца включаются механизмы интенсивного обмена примесными элементами зерен с окружающей средой [11], резко возрастает воздействие природной радиации. Рассмотрим особенности распределение примесных дефектов в кварце по разрезу Пижемской депрессии.

В жильном кварце обычно наблюдается прямая зависимость между концентрациями парамаг-

нитных алюминиевых центров, измеренных после длительного отжига при низких ($<600^\circ C$, алюмощелочные комплексы) и высоких ($\sim 1000^\circ C$, все формы структурного алюминия) температурах. Она заметна даже в пределах малой выборки проб промышленных концентратов жильного кварца, представленных в этой работе. Такая корреляция была установлена ранее для грубообломочного кварцевого материала из конглобрекций проявления Ичетью [6], кварца из юрских песчаных толщ [3]. В мелкозернистом кварце пижемских песчаников связь между общим содержанием структурного алюминия и его алюмощелочными разновидностями нарушена: приблизительно одинаковым концентрациям алюмощелочных комплексов $[AlO_4]^0$, $550^\circ C$ отвечает сильно варьирующие общее содержание примеси алюминия $[AlO_4]^0$, $1050^\circ C$ (табл. 1).

С другой стороны, за исключением проб из конгломератов и контактирующего с ними песчаника (обр. МУ-08/17), концентрации структурных примесей титана и германия в кварце песчаников пропорциональны друг другу (рис. 4). Согласно Л. Т. Ракову [12], такая связь содержаний Ge- и Ti-центров отражает завершённую посткристаллизационную релаксацию различных форм нахождения в решетке минерала этих примесных элементов. Значительно быстрее равновесие наступает в системе Ti-Al дефектов, однако в нашем случае связь между этими дефектами носит явно “неравновесный” характер (рис. 4). Для алюмощелочных дефектов линейная зависимость от содержания Ti-центров характеризуется малым коэффициентом (~ 1.0 [г/т Al]/[г/т Ti]) и высоким начальным значением (5.0 г/т Al), а полная концентрация Al-дефектов демонстрирует тенденцию к обратной корреляции с содержанием Ti-центров. Такое соотношение между примесными дефектами может сложиться при химическом выветривании и радиационном воздействии на зерна кварца в процессе отложения и диагенеза песчаных толщ. Известно, что структурные примеси приповерхностных областей зерен кварца осадочных толщ активно взаимодействуют с окружающей средой (межзерновым флюидом), при этом примеси Ti и Ge всегда выносятся, а примеси Al могут как выноситься, так и накапливаться в кварце [11].

Профили распределения примесей в кварце по опробованному разрезу Пижемской депрессии подтверждают такую интерпретацию (рис. 5). Следует заметить, что изученные образцы не представляют сплошной профиль опробования, они несколько разнесены по латерали. Однако все пробы привязаны к одному маркирующему горизонту – конглобрекциям на контакте песчаников пижемской и малоручейской свит (D_2pg-D_2mr).

Выявленные статистические соотношения между примесными центрами в кварце определяются их упорядоченным распределением по разрезу пес-

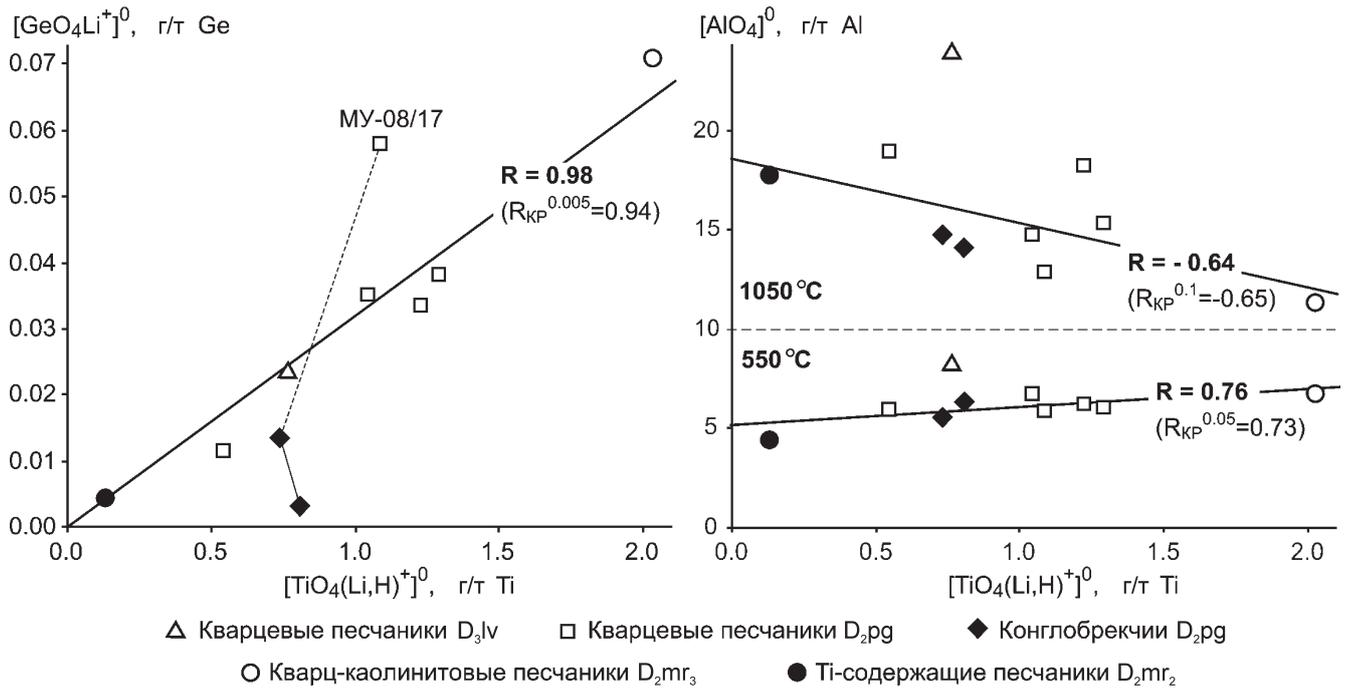


Рис. 4. Зависимости концентраций Ge- и Al-центров от концентрации Ti-центров в кварце Пижемского месторождения.

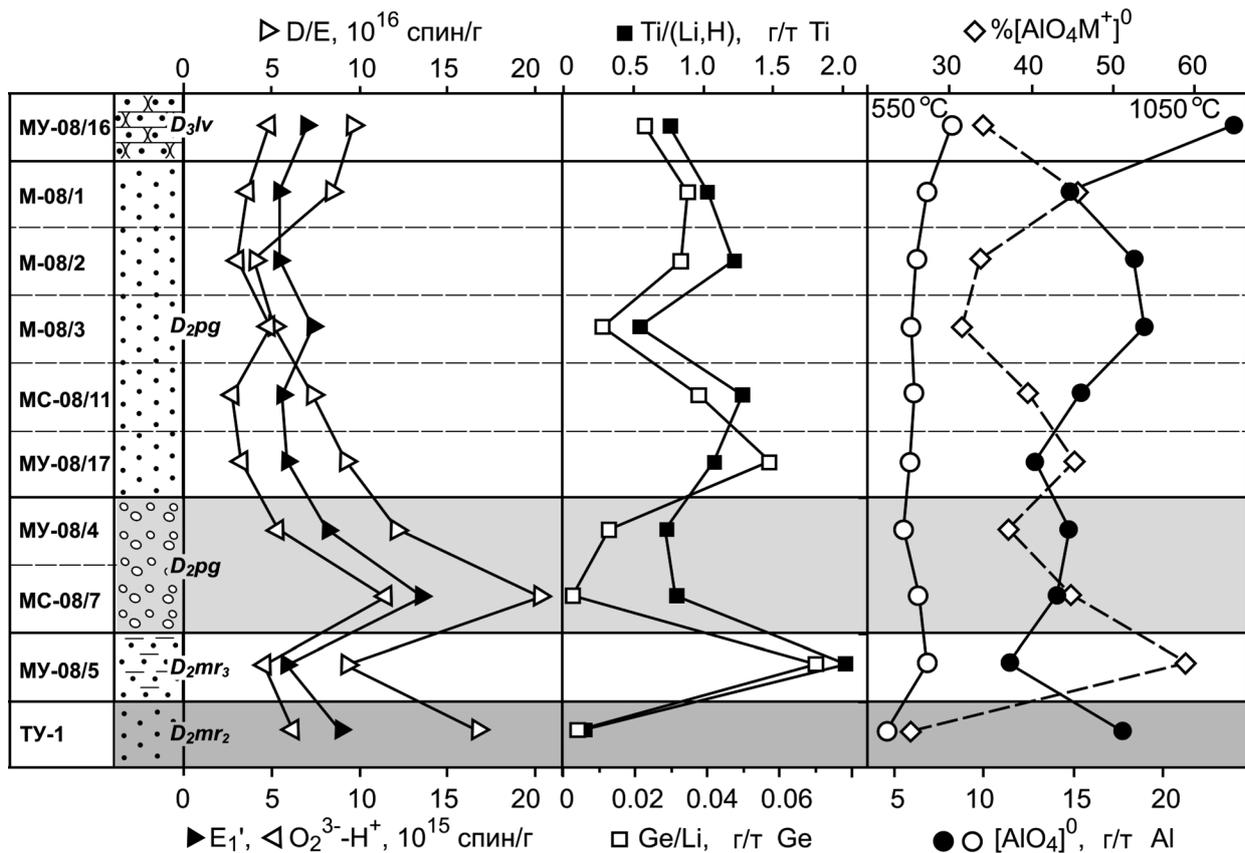


Рис. 5. Профили распределения примесных и собственных дефектов в кварце по всему разрезу толщи песчаников Пижемской депрессии.

Пояснения в тексте.

чаных толщ. Начиная от песчаников листовенничной свиты и верхних горизонтов песчаников пижемской свиты, концентрация радиационных дефектов, отражающая радиационный фон пород, плавно понижается и, переходя через локальный максимум, вновь повышается к зонам контакта с горизонтом конглобрекчий, где достигает максимальных значений. В верхней каолинит-кварцевой толще малоручейской свиты радиационное воздействие на кварц резко снижается и затем резко повышается в рудных титан-содержащих песчаниках.

Точно таким же образом изменяется содержание структурной примеси алюминия, а изменение концентраций Ti и Ge носит полностью противоположный характер. При этом, изменения в содержании структурных примесей алюминия происходит при почти неизменном содержании их алюмощелочных разновидностей. Весь прирост и спад их содержания вдоль разреза обязан другим более сложным алюминиевым дефектам. К ним, в частности, относятся радиационные D/E-центры, включающие замещающий примесный ион алюминия вблизи вакансии кремния ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^{\bullet}-\text{Al}\equiv$). Эти радиационные дефекты, очевидно, концентрируются в приповерхностных частях зерен, в наибольшей степени подвергнутых действию радиации. Известно [7], что титаноносные песчаники и особенно горизонт конглобрекчий содержат в своем составе акцессорный торийсодержащий монацит. Соответственно, в мелкозернистом кварце (заполнителе конглобрекчий) зарегистрировано максимальное содержание радиационных центров, понижение концентрации примесей Ti и Ge, повышенное содержание структурного алюминия. Следует заметить, что в крупнообломочном кварце этого горизонта концентрация структурного алюминия в среднем ниже, а концентрация примесей Ti выше, чем в мелкозернистом кварце (табл. 1). Видимо, их средние значения дают представление о концентрациях данных примесей в исходном жильном кварце, претерпевшем разнонаправленные изменения уже в самом горизонте. Эти наблюдения согласуются с предположением о выносе из приповерхностных слоев зерен кварца примесей Ti и Ge и внедрение в кварц ионов алюминия по дефектным участкам, в том числе по радиационным повреждениям.

Заслуживает внимание также резкий скачок концентраций Ti- и Ge-центров до максимума в направлении к каолинит-кварцевым песчаникам малоручейской свиты и понижение до минимума содержания структурного алюминия, представленного в основном регулярными алюмощелочными комплексами. Вероятно, в этой зоне порода в наибольшей степени была подвергнута процессам химического выветривания. Значительная часть алюминия в приповерхностных частях зерен кварца перешла в раствор и затем в глиноземистые минералы – каолинит и серицит. Судя по профилю концентраций ра-

диационных центров, кварц подвергался здесь наименьшему радиационному воздействию. В этой породе акцессорный монацит не обнаружен. Обращаясь к подстилающей толще рудных титаноносных песчаников, наблюдаем, что содержание примесей Ti и Ge вновь резко понижается до минимума, а содержание примесных Al-дефектов растет. В песчаниках из разных стратиграфических горизонтов проявляется антагонизм структурно-растворимых форм Al, Ti (Ge) и их обособленных минеральных выделений, реализующийся благодаря различиям в первичной генетической природе кварца, а также в процессах его перекристаллизации в последующих диагенетических и метаморфических преобразованиях самих горных пород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кварц песчаников Пижемского месторождения в значительно большей степени обогащен структурными элементами-примесями по сравнению с прозрачными и гранулированными разновидностями жильного кварца уральских месторождений. Диагенетические преобразования кварца в осадочных толщах привели к приповерхностному обогащению зерен структурными примесями Al в дефектных участках и выносу примесей Ti и Ge. Контакт малоручейских и пижемских песчаников, маркированный маломощным горизонтом кварцевых галек и песков конглобрекчий, характеризуется всплеском радиоактивного фона, который быстро спадает в подстилающих кварц-каолинитовых песчаниках малоручейской свиты и вновь резко повышается в рудной титаноносной толще ($D_2\text{mg}_{1-2}$), благодаря радиационному воздействию ториевого монацита.

Рудный обломочный кварц титаноносной толщи ($D_2\text{mg}_{1-2}$), который может оказаться попутным полезным компонентом титановой руды, характеризуется очень низким содержанием структурных примесей Ti и Ge даже в сравнении с гранулированным кварцем уральских месторождений, но несколько повышенным содержанием Al. Максимальными содержаниями Ti, Ge и минимальным количеством примесей Al отличается кварц перекрывающего горизонта каолинит-кварцевых песчаников ($D_2\text{mg}_3$). Этот тип песчаников также может найти применение в качестве сырья для оптической промышленности, содержание железа в нем отвечает сорту BC030. Кварц мощных отложений песчаников пижемской свиты ($D_2\text{pg}$), перекрывающей титаноносные и каолинитовые песчаники, однороден по содержанию структурных примесей Al, Ti и Ge, но их содержание примерно в три раза выше, чем в лучших кварцевых промышленных типах месторождений Урала.

В качестве предела очистки кварца Пижемского месторождения от главной структурной приме-

си – алюминия – можно принять содержания регулярных алюмощелочных предцентров как наиболее устойчивой в решетке минерала растворенной формы этой примеси. Концентрация производных от них парамагнитных $[AlO_4]^0$ -центров, измеренная в прогретом при 550°C и облученном дозой 30 Мрад кварце песчаников пижемского месторождения, почти постоянна и лежит в узком диапазоне 5–8 г/т, в то время как общее содержание примесного алюминия варьирует от 11 до 24 г/т. Дополнительные неравновесные дефекты с примесью алюминия в значительной мере локализованы в приповерхностных участках зерен кварца, и могут быть удалены травлением. Потенциал освобождения кварца от примеси алюминия демонстрирует толща каолинит-кварцевых песчаников D_2Mg_3 , кварц которой подвергался природному химическому выветриванию. В результате общее содержание примесного алюминия понижено до 11 г/т, а его неравновесных форм – до 40%. В рудном обломочном кварце титаноносной толщи D_2Mg_{1-2} эти значения почти вдвое выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 12-5-031-УПП ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов Л.А., Лютоев В.П. Пределы обогатимости кварцевых концентратов ОЧК некоторых месторождений России по данным ЭПР и ИСП // Минералогические перспективы: материалы минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 307–309.
2. Концентрационные измерения электронно-дырочных центров в кварце методом ЭПР. М.: ВИМС, 1986. 23 с.
3. Лютоев В.П. Структурные примесные центры в кварце месторождения стекольных песков Чернокурка // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: мат-лы XV Геологического съезда Республики Коми. Т. II. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 391–394.
4. Лютоев В.П. Диагностика кварцевого сырья на основе ЭПР спектроскопии структурных примесей // Современные проблемы изучения и использования минерально-сырьевой базы кварцевого сырья: мат-лы Всерос. совещ. Миасс–Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 110–119.
5. Лютоев В.П., Борисов Л.А. Определение содержания структурных примесей в концентратах ОЧК методом ЭПР (Южноуральские месторождения гранулированного кварца) // Минералогические перспективы: материалы минералогического семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 334–336.
6. Лютоев В.П., Котов А.А. Структурные элементы-примеси в кварце галек и гравия из золото-алмазного горизонта конгломератов месторождения Ичетью // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: мат-лы XV Геологического съезда Республики Коми. Т. II. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 394–397.
7. Makeev A.B., Dudar V.A. Минералогия алмазов Тимана. СПб.: Наука, 2001. 336 с.
8. Makeev A.B., Dudar V.A., Samarova G.S. и др. Пижемское титановое месторождение (Средний Тиман): аспекты геологического строения и освоения // Рудник будущего. 2012. № 1(9). С. 16–24.
9. Mashkovtsev R.I., Shcherbakova M.Ya., Solntsev V.P. ЭПР радиационно-дырочных центров в α -кварце // Тр. Ин-та геол. и геоф. № 385. Новосибирск: СО АН СССР, 1978. С. 78–86.
10. Орленев П.О., Моисеев Б.М. Новый палеодозиметрический центр в природном α -кварце // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283, № 5. С. 1274–1277.
11. Раков Л.Т. Природная диффузия структурных примесей в кварце осадочных пород // Докл. АН СССР. 1992. Т. 323, № 4. С. 756–760.
12. Раков Л.Т. Механизмы изоморфизма в кварце // Геохимия. 2006. № 10. С. 1085–1096.
13. Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. М.: ВИМС, 1991. 16 с.
14. Цаплин А.Е., Тополюк В.В., Бакулина Л.П., Довжикова Е.Г. Строение титаноносной малоручейской свиты Среднего Тимана // Изв. вузов. Геология и разведка. 1988. № 9. С. 57–62.
15. Botis S.M., Pan Yu., Nokhrin S. Natural radiation-induced damage in quartz. III. A new ozonide radical in druse quartz from the Athabasca Basin, Saskatchewan // Canad. Mineralogist. 2008. V. 46. P. 125–138.
16. Lutoev V.P. Decomposition of Powder ESR Spectra: Ge Centers in Natural Quartz // Appl. Mag. Reson. 2008. V. 33. P. 19–35.
17. Maschmeyer D., Lehmann G. New hole centers in natural quartz // Phys. Chem. Miner. 1983. V. 10, № 2. P. 84–88.
18. Pan Yu., Hu B. Radiation-induced defects in quartz. IV. Thermal properties and implications // Phys. Chem. Minerals. 2009. V. 36. P. 421–430.
19. Pan Yu., Nilges M.J., Mashkovtsev R.I. Radiation-induced defects in quartz: a multifrequency EPR study and DFT modelling of new peroxy radicals // Min. Mag. 2009. V. 73(4). P. 519–535.

Рецензент Ю.В. Щапова

Structural impurity elements in quartz of Pizhenskaya Depression (Middle Timan)

V. P. Lutoev*, A. B. Makeev**

**Institute of Geology, Komi Science Centre, Urals Branch of RAS*

***Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy,
and Geochemistry (IGEM RAS)*

The study of fragmental ore quartz of titaniferrous stratum of Pizhensky deposit and the quartz of overlapping sandstones was carried out using electron paramagnetic resonance (EPR). There was obtained a definition of the types of structure and the contents of the defects, related to the isomorphic penetration of the admixtures of aluminum, titanium and germanium into the mineral lattice, as well as the defects of nuclear origin. The quartz of Pizhensky deposit is much more saturated with structural impurity elements than the transparent and granulated types of veined quartz of the Urals, but has higher refinement properties. Diagenetic transformations of quartz in sedimentary strata led to the near-surface concentration of the grains with structural admixtures of aluminum in defect areas and displacement of titanium and germanium admixtures.

Key words: quartz raw material of Pizhensky deposit; electron paramagnetic resonance (EPR); structural impurity elements