

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ В КРУПКЕ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА НЕКОТОРЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2012 г. М. В. Штенберг, П. А. Ардышев, Р. Т. Зайнуллина

*Институт минералогии УрО РАН
456317, г. Миасс, Челябинская область
E-mail: shtenberg@mineralogy.ru*

Поступила в редакцию 13.02.2012 г.

Разработана методика определения содержания воды в кварцевой крупке методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. В рамках предложенной методики изучены образцы гранулированного и гигантозернистого кварца, отобранные на Кыштымском, Аргазинском и Караяновском месторождениях. Показано, что содержание молекулярной воды в кварцевой крупке меньше, чем в пластинках за счет вскрытия включений при измельчении. Концентрации группировок Al-OH в **кварцевых пластинках и крупке** совпадают между собой, что подтверждает корректность разработанной методики. Результаты определения воды в кварцевой крупке методом ИК-спектроскопии коррелируют с результатами определения светопропускания крупки и измерением потери массы при прокаливании. Эффективность СВЧ декрепитации кварцевой крупки определяется размером включений.

Ключевые слова: *кварц, крупка, вода, инфракрасная спектроскопия.*

ВВЕДЕНИЕ

Технологические свойства кварца для получения высокочистого кварцевого стекла определяются содержанием примесей. Наряду с минеральными и структурными примесями, находящимися в этом номинально безводном минерале, вода и Н-дефекты оказывают значительное влияние на качество получаемых материалов.

Одним из эффективных методов изучения воды и водородсодержащих дефектов в кварце является метод инфракрасной спектроскопии. Известно [7–9], что инфракрасный спектр кварца в области валентных колебаний воды ($3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) представляет собой широкую диффузную полосу, на которую накладываются узкие полосы обертонов колебаний решетки и колебаний, так называемых, Н-дефектов.

Традиционно в качестве препаратов для получения ИК спектров минералов, содержащих воду, используют плоскополированные пластинки и спрессованные таблетки порошка минерала с KBr . Ввиду высокой гигроскопичности KBr и относительно небольшой концентрации воды в кварце, использование спрессованных таблеток может давать некорректные результаты при количественных расчетах содержания воды. Поэтому, получение спектров пропускания кварцевой крупки в “водной” области представляет большой практический интерес.

Косвенно информацию о воде в кварцевой крупке, помимо ИК спектров, может дать определение светопропускания и измерение потери массы при прокаливании. Светопропускание в видимой области спектра является стандартной характеристикой

кварцевой крупки. Его величина связана, в первую очередь, с содержанием газовой-жидких включений (ГЖВ), и является критерием пригодности крупки для плавки стекла. Измерение потери массы при прокаливании (ППП) крупки дает количественную информацию о содержании летучих компонентов (воды, углекислого газа) в кварце.

Сверхвысокочастотная (СВЧ) декрепитация газовой-жидких включений является нетрадиционным методом очистки кварцевой крупки, но хорошо зарекомендовала себя в ряде работ [1, 4]. В настоящей работе, используя разработанную методику регистрации спектров крупки, были затронуты вопросы эффективности СВЧ декрепитации крупки по сравнению с низкотемпературной термической обработкой.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Из образцов кварца массой ~ 1 кг были подготовлены крупка фракции $0.2\text{--}0.4$ мм и плоскопараллельные пластинки толщиной $0.5\text{--}1$ мм. Для получения крупки образцы измельчали на дисковой мельнице DM200 Retsch до порошка размерностью <0.6 мм, после чего порошок просеивали без промывки с выделением фракции $0.2\text{--}0.4$ мм. В дальнейшем крупка была подвергнута электромагнитной сепарации (ЭВС-10/5) с последующей просушкой в течение 30 минут при температуре 130°C .

Регистрация инфракрасных спектров выполнялась на инфракрасном Фурье-спектрометре Nexus-870 Thermo Nicolet. Для получения спектров пропускания кварцевой крупки были использованы специальные кюветы, изготовленные из безгиг-

дроксильного кварцевого стекла КС4-В. По сравнению с другими марками стекла, стекло КС4-В имеет высокую прозрачность в “водной” области. Длина оптического пути кюветы составляла 0.8 мм. В качестве иммерсионной жидкости применялся CCl_4 квалификации ОСЧ. Собственные полосы поглощения CCl_4 находятся в области менее 1500 см^{-1} , и не влияют на результирующий спектр “водной” области кварца. Воспроизводимость спектров по трем пробам одного образца практически полная. Эффективную толщину поглощающего слоя определяли по следующей формуле:

$$d = \frac{(m_2 - m_1)}{\rho \cdot h \cdot w}, \quad (1)$$

где d – толщина поглощающего слоя, см; m_2 – масса кюветки с кварцем, г; m_1 – масса пустой кюветки, г; ρ – плотность кварца, г/см^3 ; h – высота поглощающего слоя, см; w – ширина слоя, см.

Для всех зарегистрированных ИК спектров была выполнена процедура коррекции базовой линии. За счет рассеяния света на границе раздела зерен кварца и жидкости спектры пропускания кварцевой крупки имеют искажение. Рассеяние вызвано небольшим различием в показателях преломления кварца и иммерсионной жидкости. Для учета этого искажения базовую линию аппроксимировали полиномом 3 степени. Для спектров пластинок форма базовой линии имеет значение только в маловодных образцах кварца. В качестве стандартных “безводных” образцов использовали пластинки и крупку, отожженные при 1200°C в течение 2 часов в муфельной печи. Охлаждение производили до комнатной температуры в эксикаторе с силикагелем и затем регистрировали ИК спектры пропускания. Полученные спектры пропускания были пересчитаны в спектры поглощения (оптическую плотность) с последующей нормировкой на толщину образца. Обработка спектров производилась с помощью программного пакета OMNIC Thermo Nicolet и программы Peakfit. Относительная погрешность определения концентрации воды составляет 20%.

Светопропускание кварцевой крупки определялось на однолучевом спектрофотометре СФ-56. Крупку засыпали в кварцевые кюветы щелевого типа ($L = 1 \text{ мм}$) с иммерсионной жидкостью с показателем преломления $n = 1.543$. Иммерсионная жидкость была изготовлена из смеси бензола и бромбензола. Контроль показателя преломления осуществлялся с помощью рефрактометра ИРФ-22. Среднее значение светопропускания определяли по измерению в 3 точках ($\lambda = 530 \text{ нм}$), относительная погрешность измерений составляла $\sim 1\%$.

Кроме того, были определены потери массы при прокаливании крупки гравиметрическим методом. Взвешивание кварцевой крупки производили на весах ВЛР-200 с точностью до 0.1 мг. Потери массы при прокаливании определяли параллельно

в трех навесках массой $\sim 100 \text{ г}$. Прокаливание производили в электропечи ПЖЛ-1.2-12 при температуре 1000°C в течение 1 часа. Относительная погрешность определения потери массы при прокаливании в параллельных опытах составляла 20–30%.

СВЧ декрепитация кварцевой крупки производилась в бытовой микроволновой печи в течение 3 минут. Исходная проба была разделена на две части, одна из которых была подвергнута СВЧ декрепитации. Затем производилась регистрация ИК спектров кварцевой крупки. Далее исходную пробу и пробу после СВЧ декрепитации подвергали термической обработке в электропечи при температуре 200°C в течение часа. После чего вновь регистрировали ИК спектры.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования являлся кварц Кыштымского (жила № 175 и жила “Болотная”), Аргазинского (жила № 119) и Караяновского месторождений Южного Урала.

Кыштымская группа месторождений гранулированного кварца приурочена к восточному эндоконтакту Уфалейского гнейсо-мigmatитового блока. Жилы Кыштымского месторождения имеют субмеридиональное простирание, согласное со сланцеватостью вмещающих пород. Жилы залегают в кристаллических сланцах и амфиболитах. Минеральный состав кварцевых жил простой: до 99% объема жилы сложено кварцем, и лишь незначительная часть (до 6%) – другими минералами, среди которых – мусковит, биотит, полевой шпат, рутил и другие [2, 3]. Жила № 175 сложена мелкозернистым кварцем различных оттенков. Для исследования были взяты три типа кварца: белый (обр. № 800-8/1, обр. № 800-15/1), светло-серый (обр. № 800-26/2), серый (обр. № 800-39/3). В образцах по трещинам наблюдается развитие слюды, полевого шпата и гидроокислов железа. В шлифах строение зерен кварца полигональное, облик индивидов изометричный, текстура равномернозернистая (размер зерен от 0.5 до 2.5 мм). Границы между зернами ровные, извилистые, ступенчатые. Жила “Болотная” представлена двумя разновидностями кварца – гранулированным и прозрачным гигантозернистым. Для исследования нами были взяты образцы гранулированного кварца (обр. № 101-21; обр. № 101-23 и обр. № 101-31) и контакты гигантозернистого кварца с гранулированным (обр. № 101-20; обр. № 102-1). Гранулированный кварц имеет мелко-среднезернистую структуру, по трещинам между зернами наблюдается развитие гидроокислов железа. В шлифах прослеживается полигональное строение зерен с изометричным обликом индивидов, текстура неравномернозернистая (размер зерен от 0.2 до 7 мм). Границы между индивидами ровные, извилистые. Образцы контактов состоят из прозрачного

гигантозернистого и мелко-среднезернистого кварца. Гигантозернистый кварц имеет следы незначительных пластических и хрупких деформаций, проявленных в виде волнистого погасания и серии залеченных трещин с цепочками ГЖВ.

Аргазинское месторождение приурочено к центральной части восточного крыла Сысертско-Ильменогорского мегантиклинория. Кварцевые жилы размещаются в полосе углеродистых сланцев, имеют субмеридиональное простирание и согласны со сланцеватостью вмещающих пород [2]. Для исследования были взяты образцы гигантозернистого кварца из жилы № 119. Кварц разбит сериями субпараллельных залеченных трещин, в некоторых участках по трещинам наблюдается развитие полевого шпата и гидроокислов железа. Выделяется два типа кварца: белый (обр. Ар-11-1/2, обр. Ар-11-9) и прозрачный (обр. Ар-11-14). Микроскопически в шлифах наблюдаются следы значительных пластических деформаций в виде блоковости и серий изгибов. В образцах также имеются следы хрупких деформаций, отраженных сериями субпараллельных трещин с содержанием ГЖВ в виде цепочек и полей.

Качество кварца Аргазинского месторождения значительно ниже, чем кварца Кыштымского месторождения. Характерной и почти повсеместной особенностью жильного кварца этого месторождения является в разной степени незавершенность процесса преобразования первичной крупно-гигантозернистой структуры во вторичную, гранобластовую. В силу этого, характерным для жильного кварца является разнотернистость, кластическая структура и постоянное присутствие в переменных количествах участков фрагментарно-стекловидного и даже молочно-белого кварца, подверженного лишь слабой грануляции. Эти особенности данного кварца являются следствием повышенного содержания в нем газово-жидких включений.

Кварц Караяновского месторождения был взят в качестве примера молочно-белого кварца с повышенным содержанием воды. Караяновское месторождение расположено на территории Башкирии и локализуется в центральной части Присакмарского горст-антиклинория Уралтауского мегантиклинория. Вмещающие породы представлены сланцами графит-мусковит-кварцевого состава [2]. Для исследования были взяты образцы молочно-белого гигантозернистого кварца (обр. КР-1, обр. КР-2). Кварц имеет множество залеченных трещин, содержащих большое количество газово-жидких включений. Размер включений варьирует от субмикронных до нескольких долей миллиметра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные инфракрасные спектры поглощения пластинок и крупки кварца представлены на рис. 1.

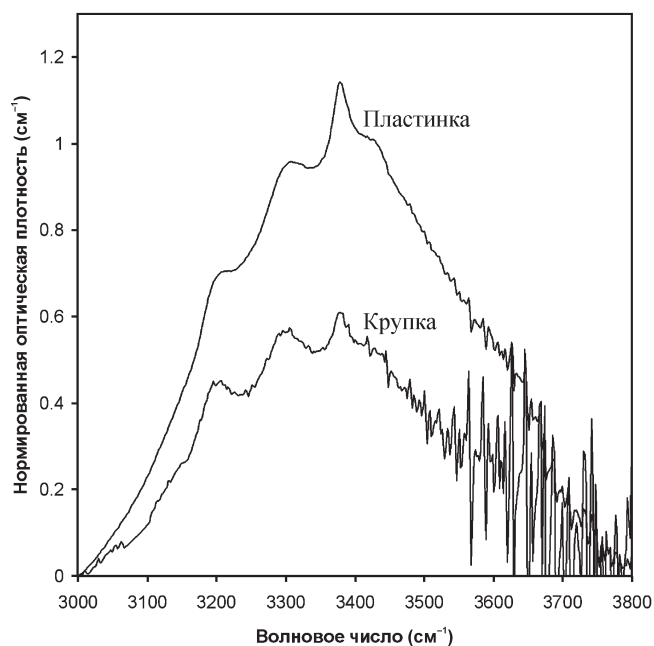


Рис. 1. Нормированные инфракрасные спектры поглощения пластинок кварца и кварцевой крупки (обр. № 101-20).

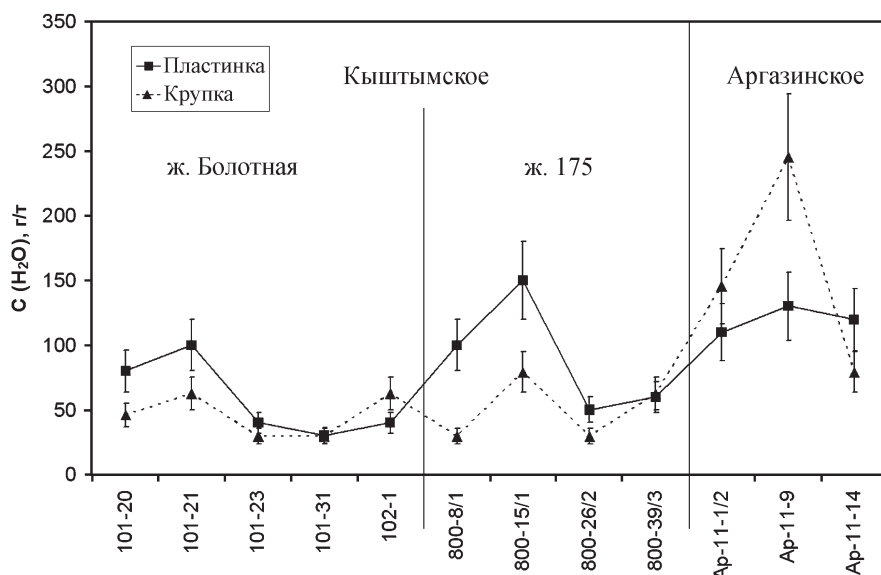
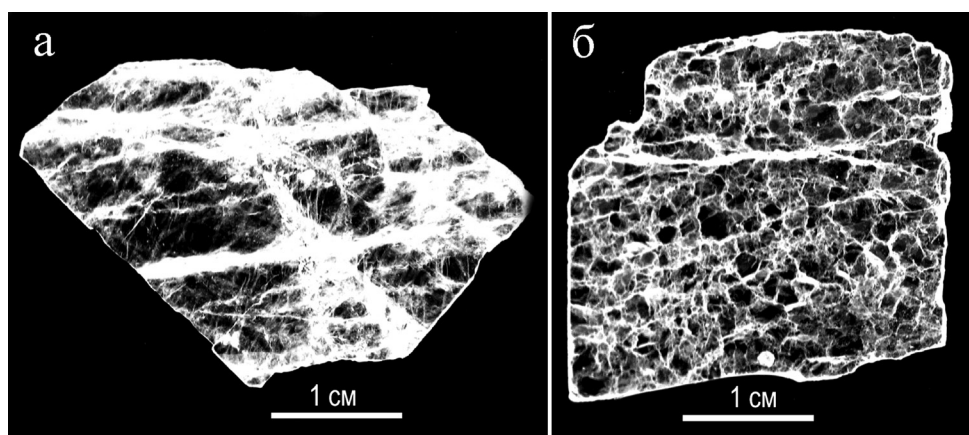
ИК спектры кварцевой крупки в “водной” области (3000–3800 см⁻¹) по форме не отличаются от спектров, полученных с пластинок. Однако спектр крупки имеет большие “шумы” паров воды в области 3600–3800 см⁻¹ по сравнению со спектром пластинки. Спектры пластинок и крупки были разложены на отдельные линии гауссовской формы. Методика расчета концентрации воды и Н-дефектов в кварце по интегральной интенсивности характеристических полос подробно изложена в работах [5, 6].

Результаты расчетов, полученные различными методами, сведены в табл. 1. Соотношение концентрации молекулярной воды в пластинках и кварцевой крупке, определенное методом ИК-спектроскопии, представлено на рис. 2. Видно, что в большинстве образцов содержание воды в крупке меньше, чем в пластинках, что связано с удалением ее из межзернового пространства и вскрытия части включений при измельчении кварца. Однако, в некоторых образцах Аргазинского месторождения (жила № 119), доля молекулярной воды в крупке больше, чем в пластинках. Это можно объяснить различной структурой и неоднородностью кварца жилы № 119, по сравнению с другими объектами. Образец № Ар-11-9 Аргазинского месторождения (рис. 3а) имеет гигантозернистую структуру, с большим количеством пересекающихся трещин, перемежающихся с почти прозрачными участками. Как следствие, в прозрачных и мутных участках содержание молекулярной воды отличается. Образец № 800-26/2 Кыштымского месторождения (рис. 3б) является типичным гранулированным кварцем с однородной структурой.

Таблица 1. Соотношение концентрации молекулярной воды и Al–ОН групп в пластинках и кварцевой крупке, свето-пропускание (Т) и потери массы при прокаливании (ППП)

Место отбора	№ обр.	С (H ₂ O), г/т		С (Al–ОН), г/т		ППП, г/т	Т, %
		пластинка	крупка	пластинка	крупка		
Болотная жила	101-20	80	50	4.0	2.1	200	66
	101-21	100	60	4.3	2.6	140	65
	101-23	40	30	1.4	1.5	160	76
	101-31	30	30	2.0	2.0	140	72
	102-1	40	60	2.1	1.9	240	74
Жила № 175	800-8/1	100	30	2.0	1.5	200	67
	800-15/1	150	80	1.5	1.7	190	57
	800-26/2	50	30	1.3	1.1	120	73
	800-39/3	60	60	1.7	1.4	50	56
Жила № 119	Ар-11-1/2	110	150	8.2	6.7	1100	32
	Ар-11-9	130	240	7.7	6.5	860	19
	Ар-11-14	120	80	12.5	9.4	450	43

Примечание. Образцы жилы № 175 и Болотной жилы относятся к Кыштымскому месторождению, жилы № 119 – к Аргазинскому.

**Рис. 2.** Концентрация молекулярной воды в пластинках и кварцевой крупке в различных образцах.**Рис. 3.** Характерные типы кварца (фото пластин).

а – неоднородный гигантозернистый кварц (обр. Ар-11-9) с многочисленными залеченными трещинами; б – однородный гранулированный кварц (обр. 800-26/2).

Соотношение изменения массы крупки при прокаливании по сравнению с результатами ИК-спектроскопии показано на рис. 4. Значения потерь при прокаливании (ППП) крупки в среднем в 4.5 раза больше, чем концентрация воды, вычисленная по ИК спектрам, однако общая тенденция изменения содержания воды сохраняется. Столь значительное различие обусловлено, во-первых, удалением при прокаливании, кроме воды, и других летучих компонентов, в частности углекислого газа; во-вторых, – степенью однородности в существенно различных по массе навесках проб для ИК (~0.1 г) и весового метода (~100 г).

Измерение светопропускания образцов показало, что значение коэффициента светопропускания кварцевой крупки коррелирует с концентрацией воды, определенной методом ИК-спектроскопии и изменением массы при прокаливании (рис. 5). В первом случае, данная зависимость хорошо описывается экспоненциальной кривой ($R^2 = 0.93$), тогда как при соотношении светопропускания и ППП значение коэффициента корреляции меньше ($R^2 = 0.72$).

На рис. 6 представлено соотношение концентрации группировок Al–OH в пластинках кварца и крупке. Видно, что она практически совпадает в пределах погрешности метода, которая вызвана, в первую очередь, различием показателей преломления кварца и иммерсионной жидкости. Совпадение значений концентрации Al–OH в крупке и пластинках кварца предполагает и корректность определения концентрации молекулярной воды в крупке.

В рамках разработанной методики была изучена эффективность СВЧ декрепитации кварцевой крупки. Крупка была подготовлена из образцов гигантозернистого молочно-белого кварца Караяновского месторождения с большим содержанием во-

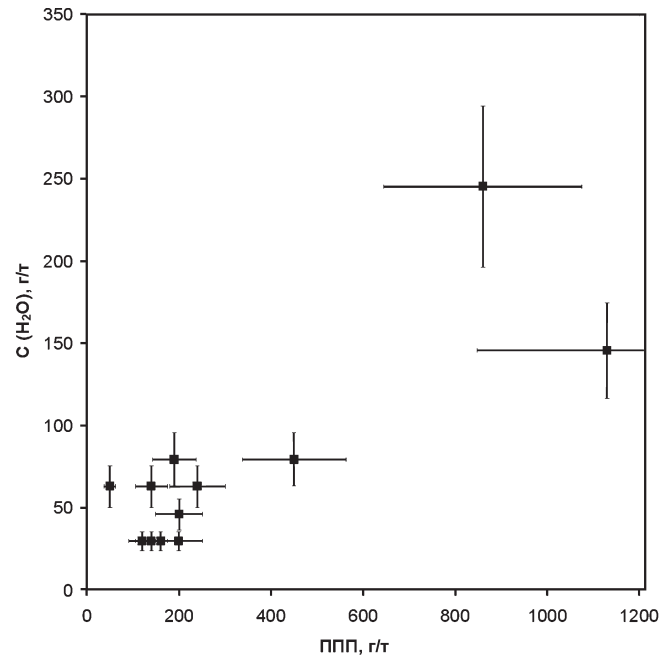


Рис. 4. Соотношение между концентрацией молекулярной воды в кварцевой крупке и изменением массы при прокаливании.

ды (>300 г/т). На рис. 7 представлены спектры двух различных образцов. Видно, что широкая полоса 3400 см^{-1} спектра образца КР-1 после СВЧ декрепитации имеет меньшую интенсивность, чем исходная крупка, что указывает на удаление молекулярной воды, тогда как в образце КР-2 спектры исходной крупки и после СВЧ декрепитации совпадают. Для спектров, полученных после термической обработки (200°C), характерно уменьшение интенсивности полосы 3400 см^{-1} . На спектрах образцов

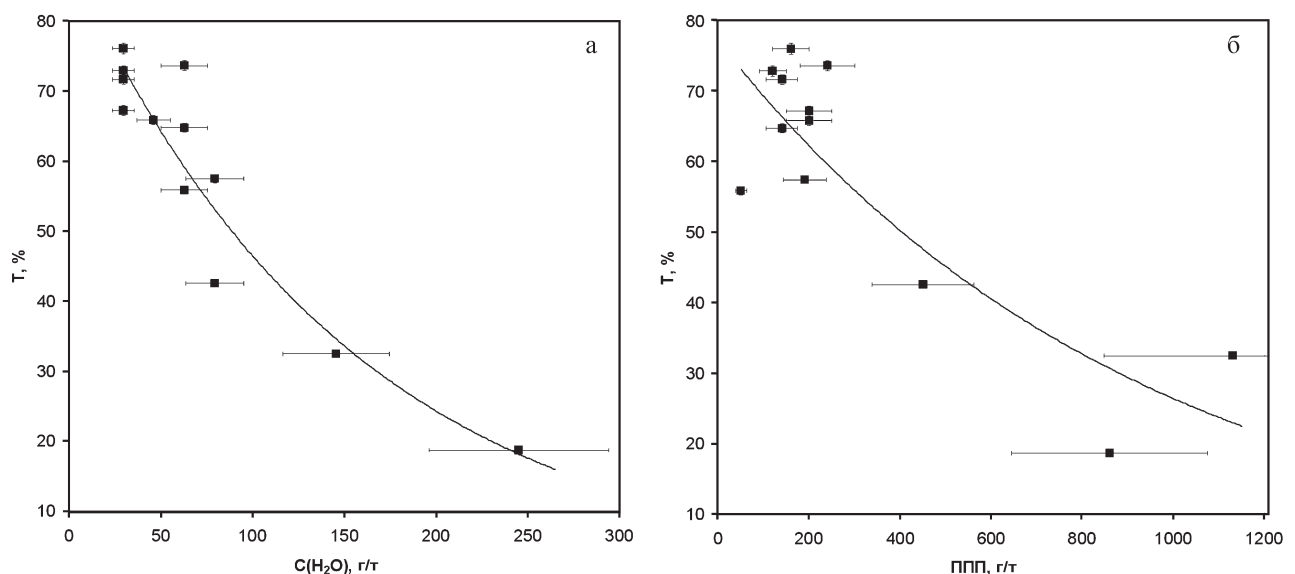


Рис. 5. Зависимость коэффициента светопропускания от концентрации молекулярной воды в кварцевой крупке (а) и от изменения массы при прокаливании (б).

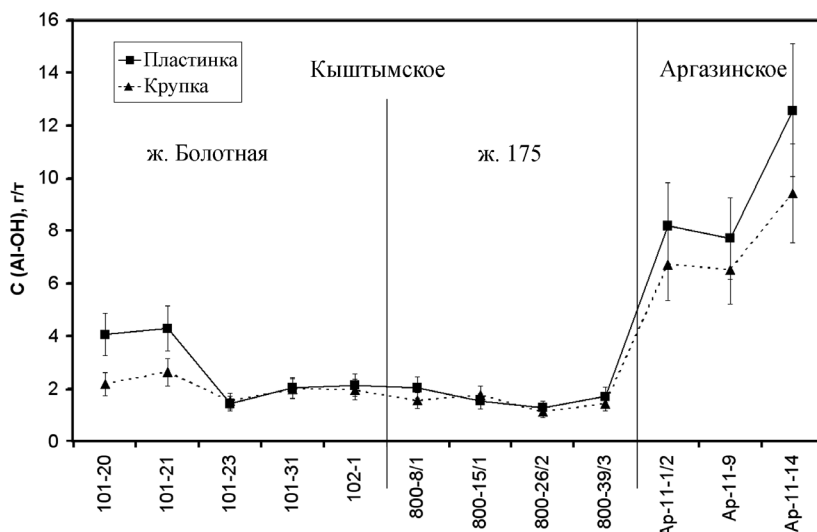


Рис. 6. Концентрация группировок Al–OH в пластинках и кварцевой крупке в различных образцах.

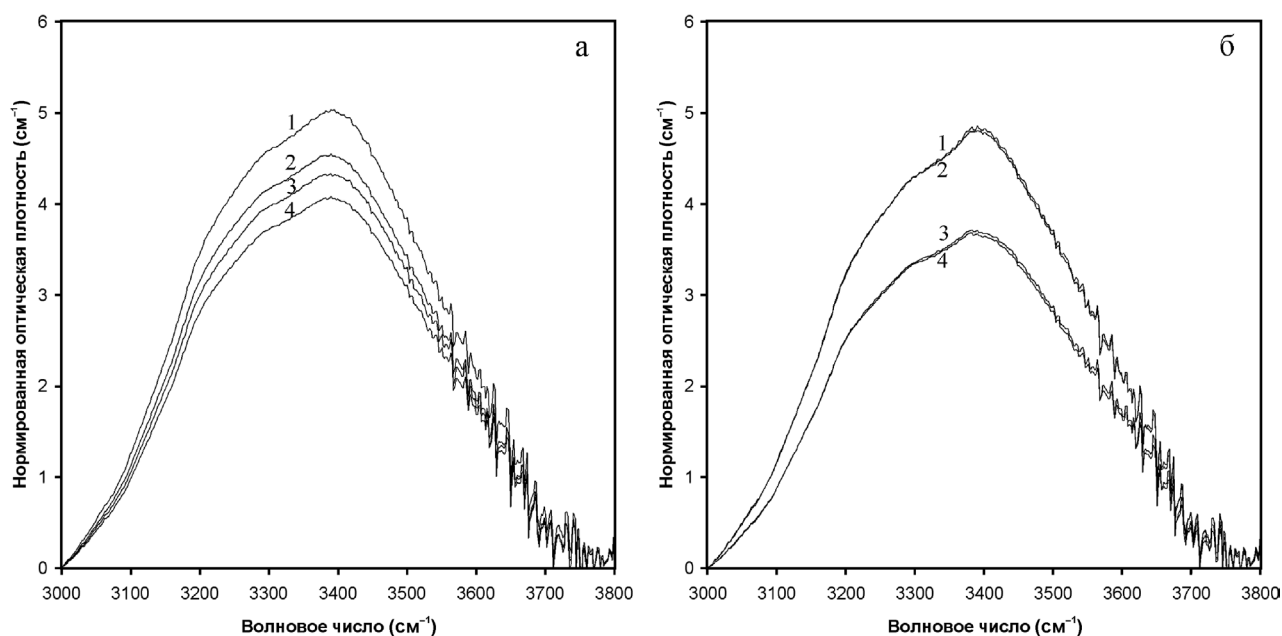


Рис. 7. Нормированные ИК спектры кварцевой крупки.

(а) – обр. КР-1, (б) – обр. КР-2; 1 – исходный образец, 2 – после СВЧ, 3 – после отжига, 4 – после СВЧ и отжига.

отсутствует полоса поглощения 2345 см^{-1} , относящаяся к колебаниям связи **C–O, и, соответственно, содержание углекислого газа минимально.**

Результаты расчетов концентрации H_2O представлены в табл. 2. Видно, что для образца КР-1 ко-

Таблица 2. Концентрация молекулярной воды $\text{C}(\text{H}_2\text{O})$, г/т в кварцевой крупке после термической обработки и СВЧ декрепитации

№ обр.	До отжига		После отжига	
	исх.	СВЧ	исх.	СВЧ
КР-1	380	340	330	310
КР-2	370	370	280	280

личество удаленной воды после СВЧ декрепитации и после термической обработки примерно равны между собой, $\Delta\text{H}_2\text{O} = 40\text{ г/т}$ и 50 г/т , **соответственно.** Для образца КР-2 СВЧ декрепитация не привела к удалению воды, тогда как термическая обработка значительно понизила концентрацию воды, $\Delta\text{H}_2\text{O} = 0\text{ г/т}$ и 90 г/т , **соответственно.** Различное поведение этих двух образцов при СВЧ декрепитации можно объяснить размером включений. В образце КР-1, на фоне субмикронных включений имеются достаточно крупные включения, достигающие первых долей миллиметра. Тогда, как в кварце КР-2, ГЖВ в основном небольшого размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика количественной оценки содержания молекулярной воды и Al–OH группировок в кварцевой крупке на примере гранулированного (Кыштымское месторождение) и гигантозернистого (Аргазинское месторождение) кварца. В пределах погрешности метода, концентрации Al–OH групп в пластинках и крупке равны между собой, что указывает на корректность применяемой методики. Кроме того, наблюдается явная корреляция между концентрацией воды в крупке и значением коэффициента светопропускания. Изменения массы крупки при прокаливании соотносятся с результатами ИК-спектроскопии на качественном уровне. Используя описанную методику регистрации спектров, можно подобрать наиболее эффективные параметры СВЧ декрепитации.

Исследования проводились при поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (ГК № 14.740.11.1212 от 14.06.2011 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белашев Б.З., Скамницкая Л.С., Лебедева Г. А., Озерова Г.П. Нетрадиционные методы очистки кварца от газово-жидких включений // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып 3. Петрозаводск: Кар НЦ РАН, 2001. С. 131–135.
2. Евстропов А.А., Бурьян Ю.И., Кухарь Н.С. и др. Жильный кварц Урала в науке и технике. Геология основных месторождений кварцевого сырья. М: Недра, 1995. 207 с.
3. Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якишин В.И. Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд., 1988. 272 с.
4. Насыров Р.Ш. СВЧ-декрепитация газожидкостных включений в кварцевых зернах // Обогащение руд. 2009. № 2. С. 26–27.
5. Штенберг М.В., Быков В.Н. Инфракрасная спектроскопия водородсодержащих группировок в гранулированном кварце жилы “Беркутинская” (Ю. Урал) // Записки РМО. 2009. № 3. С. 139–144.
6. Штенберг М.В., Быков В.Н. Вода в гранулированном кварце Урала: исследование методом ИК-Фурье спектроскопии при низких температурах // Записки РМО. 2011. № 2. С. 93–102.
7. Aines R.D., Rossman G.R. Water in minerals? A peak in the infrared // J. Geophys. Res. 1984. V. 89, № 6. P. 4059–4071.
8. Kats A. Hydrogen in Alpha-quartz // Philips Research Reports. 1962. V. 17. P. 201–279.
9. Kronenberg A.K. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz // Reviews in Mineralogy. American Mineralogical Society. 1994. V. 29. P. 123–176.

Рецензент В.В. Мурзин

Investigation of water in fine grinding quartz from some deposits of the Urals by infrared spectroscopy

M. V. Shtenberg, P. A. Ardyshev, R. T. Zainullina

Institute of Mineralogy, Urals Branch of RAS

Method of content water determination in fine grinding quartz by FTIR was developed. Granulated and gigantic-grained quartz samples from Kyshtymское, Argazinskoe and Karayanovskoe quartz deposits from Southern Ural were studied. It was shown, that the water content in grinding quartz is less than in quartz thin sections due to fluid inclusions decrepitation. The Al–OH contents in grinding quartz and quartz sections are equal that confirms method correctness. The results of IR-spectroscopy and determination of optical transmission and mass changes during the heating are correlated. The effectiveness of SHF-decrepitation of grinding quartz is determined by fluid inclusions sizes.

Keywords: *quartz, fine grinding quartz, water, infrared spectroscopy.*