

## ЗАРОЖДЕНИЕ ИЗОМОРФИЗМА В КВАРЦЕ

**Раков Л.Т.<sup>1</sup> (rakovlt@mail.ru), Дубинчук В.Т.<sup>2</sup>, Портнов А.М.<sup>3</sup>**  
Московское отделение. <sup>1</sup> ИГЕМ РАН, <sup>2</sup> ФГУП “ВИМС”, <sup>3</sup> РГГРУ

## APPEARANCE OF ISOMORPHISM IN QUARTZ

**Rakov L.T.<sup>1</sup> (rakovlt@mail.ru), Dubinchuk V.T.<sup>2</sup>, Portnov A.M.<sup>3</sup>**  
Moscow branch. <sup>1</sup> IGEM RAS, <sup>3</sup> FSUE “VIMS”, <sup>1</sup> RSGPU

Изоморфизм – широко распространенное явление в минералах, в том числе и в кварце. Результаты исследования природного кварца методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) свидетельствуют, что среди изоморфных примесей в кварце наиболее часто встречаются Al, Ge, Ti и Fe. Первые три из них легко регистрируются в поликристаллических образцах кварца, что создает благоприятные условия для использования концентраций этих примесей в генетической минералогии.

В этой связи большой интерес представляет исследование закономерностей изоморфизма, наблюдаемых на различных этапах его проявления. Весьма знаменателен начальный этап изоморфизма, связанный с раскристаллизацией кремнезема и образованием упорядоченной структуры кварца. Изучение закономерностей вхождения изоморфных примесей в кварц на этом этапе позволяет выяснить их новые свойства.

Нами исследовалась коллекция образцов поликристаллического кварца, отличающегося дефектностью кристаллического строения:

- кварц диагенетический и эпигенетический из зон окремнения известняков С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> Подмосковья и Архангельской области;
- кварц низкотемпературных гидротерм, кристаллизовавшийся на заключительной стадии рудного процесса или в жилах альпийского типа;
- кварц мелкозернистый, в ассоциации с адуляром, золотом, аргентитом из близповерхностных золоторудных месторождений Магаданской области и Средней Азии, (м-я Карамкен, Хаканджа, Дукат, Коч-Булак и др.).

Дефектность кварца проявлялась в необычной форме спектров ЭПР Al-O<sup>-</sup>-центров. Наряду с известным многокомпонентным сигналом этих дефектов в спектре ЭПР присутствовала аналогичная, но уширенная линия Al-O<sup>-</sup>-центров. Наличие двух сигналов ЭПР Al-O<sup>-</sup>-центров свидетельствует о том, что структурный алюминий в кварце находится в двух разных положениях. Одно из них отвечает позиции идеального изоморфного замещения иона Si<sup>4+</sup> ионом Al<sup>3+</sup> в упорядоченной структуре кварца. Другое расположение атома алюминия связано с нахождением его в сильно искаженной решетке кварца.

Парамагнитные центры, обусловленные нахождением ионов  $Al^{3+}$  в дефектных зонах, были названы нами Al-D-центрами.

По соотношению концентраций Al-D- и Al-O<sup>-</sup>-центров было установлено, что наибольшую степень дефектности имеют образцы диагенетического и эпигенетического кварца, в меньшей мере – образцы кварца низкотемпературных гидротерм и золоторудных месторождений.

Общая картина распределения изоморфных примесей в кварцах неодинакова. В образцах диагенетического и эпигенетического кварца практически отсутствует обычный изоморфный Al, но отмечается наличие изоморфного Ge. В других кварцах, особенно золоторудных, наоборот – концентрация изоморфного Ge резко снижается, но появляется изоморфный Al. Изоморфный Ti отсутствует почти во всех образцах.

Изучение кварца методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что исследуемые образцы характеризуются зональным строением кристаллической структуры. Эта зональность проявляется в виде параллельных чередующихся полос на электронно-микроскопических снимках, одни из которых отвечают зонам совершенной структуры кварца, а другие – дефектной, почти аморфной структуре. Дефектные зоны ранее рассматривались в работе (Раков, Дубинчук, 2009) и были названы демпферными. Замечено, что в демпферных зонах концентрируется основная часть примесей в кварце. Наиболее часто зональность кристаллической структуры отмечается в образцах диагенетического и эпигенетического кварца

Появление подобной зональности может быть вызвано процессами раскристаллизации гелеобразного кремнезема. Известно, что этот механизм формирования кварца свойственен природным открытым системам. По всей видимости, раскристаллизация кремнезема сопровождается интенсивными процессами перераспределения примесей в кварце. Они выдавливаются из зон кристаллизации совершенной структуры кварца в относительно рыхлые демпферные зоны.

Обнаружено, что по мере раскристаллизации кварца меняется ширина полос его зональной структуры. Ширина зон совершенной структуры увеличивается с 5 нм, установленной для диагенетического и эпигенетического кварца, до 10 нм и больше для золоторудного. Анализ характера распределения изоморфных примесей в исследованных образцах кварца позволяет выдвинуть концепцию зарождения изоморфизма в кварце.

Вероятно, для стабильного существования изоморфной примеси необходим определенный объем кристаллического пространства, обеспечивающий нейтрализацию электрического заряда и механических напряжений, возникающих в кристалле при замещении атома решетки чужим атомом. Этот объем, который можно назвать «зоной возмущения», должен полностью располагаться в упорядоченной кристаллической структуре. В этом случае, можно говорить об идеальном изоморфизме в кварце.

Если же зона возмущения не уместается в упорядоченной кристаллической структуре, то примесь находится в области структурных искажений. При радиационном облучении структурная примесь может перейти в состояние электронно-дырочного центра, но будет иметь совершенно иные спектроскопические характеристики, чем обычная изоморфная примесь. Есть основания предполагать, что Al-D-центры отвечает описанному выше положению ионов  $Al^{3+}$  в структуре кварца.

Отсюда следует, что размер зоны возмущения для изоморфного Al больше 5 нм, т.к. во многих диагенетических и эпигенетических кварцах сигнал ЭПР структурного Al представлен только уширенной линией. В то же время в них регистрируется нормальный сигнал ЭПР Ge-центров. Следовательно, размер зоны возмущения для изоморфного Ge меньше 5 нм, что представляется вполне естественным для иона с малым радиусом. Наиболее обширная зона возмущения требуется иону  $Ti^{4+}$ , имеющему наибольший ионный радиус.

Анализ полученных результатов указывает на конкуренцию ионов  $Al^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$  и  $Ti^{4+}$  в замещении иона  $Si^{4+}$  в кристаллической структуре кварца. Причем приоритет здесь на начальной стадии изоморфизма принадлежит примеси алюминия. Как только ширина зон упорядоченной структуры достигает размера зоны возмущения  $Al^{3+}$ , эта примесь вытесняет конкурирующие с ней примесь германия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-05-01089).*

*Раков Л.Т., Дубинчук В.Т. Новые подходы к проведению оценки качества кварцевого сырья. // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Сборник научных статей по материалам Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск. 2009. С. 78-82.*