

УДК 548.75:549.514.51

## ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КВАРЦИТОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

М.В. Коровкин, Л.Г. Ананьева, А.А. Анциферова

Томский политехнический университет  
E-mail: mvk@tpu.ru

Методом инфракрасной спектроскопии исследовались образцы кварцитов, отобранных из рудных тел месторождения «Сопка-248» Антоновской группы месторождений (Россия, Западная Сибирь). Осадочно-метаморфические кварциты являются продуктом литификации в условиях раннего метагенеза кварцево-гидролюдисто-серицитовой фации. В результате метаморфизма кремнистой биогенной толщи происходила кристаллизация аморфного кремнезёма и появление кристаллической фазы  $\beta$ -кварца. Для оценки степени изменения кварцитов использовался индекс кристалличности, рассчитанный по параметрам двойного пика инфракрасного поглощения при 778 и 797  $\text{см}^{-1}$ , который обусловлен колебаниями Si–O–Si связей в кварце. Отмечено, что наиболее чистые разновидности кварцитов характеризуются наименьшими относительными значениями индекса кристалличности.

### Ключевые слова:

Инфракрасные спектры, кварциты, индекс кристалличности

### Key words:

Infrared spectra, quartzite, crystallinity index.

### Введение

В последние годы возрастающий спрос на высококачественное кварцевое сырье вызван ростом производства новых материалов и изделий, получаемых из кварца (оптоволоконные системы связи, специальные виды стекла, кристаллический кремний для электронной промышленности и, особенно, кремний «солнечного» качества для изготовления фотоэлектрических преобразователей — солнечных батарей). В связи с этим актуальна задача оценки качества и перспектив использования в промышленности недефицитных кварцевых пород — кварцитов и кварцевого песка, которые могут служить источником дешевого, но высококачественного кварцевого сырья.

В Западной Сибири (Россия) потенциальным источником высококачественного кварцевого сырья являются кварциты Антоновской группы месторождений [1–3]. По своему происхождению кварциты относятся к осадочно-метаморфическим отложениям и являются продуктом литификации в условиях раннего метагенеза кварцево-гидролюдисто-серицитовой фации [4]. В результате метаморфизма кремнистой биогенной толщи происходила кристаллизация аморфного кремнезёма и появление кристаллической фазы  $\alpha$ -кварца. При данных условиях формирования микрокварцитов происходило самоочищение кварцевых микрогранул (явление автолизиса при кристаллизации), хорошо известное при синтезе минералов [5].

Нами сделано предположение [6], что оценку степени преобразования кремнистой толщи и выявление наиболее чистых разновидностей кварцитов возможно провести путём определения индекса кристалличности  $K_c$ , который использовался в работах [7, 8] при исследовании структурной неупорядоченности халцедонов методом инфракрасной (ИК) спектроскопии.

### Методики эксперимента

Для исследования кварцитов Антоновской группы месторождений отбирались штучные пробы кварцитов разрабатываемого месторождения «Сопка-248» во время полевых работ 2000–2006 гг. Пробы кварцитов разных технологических марок отбирались по всей площади, с уступов карьера и из скважин, из центральной и периферийных частей всех рудных тел месторождения. Всего отобрано 134 пробы, из которых изготовлено более 500 образцов для различных видов анализа. Цветовая окраска отобранных кварцитов варьировалась от белых, сероватых до черных и от розоватых до красных (фото в таблице). Наибольший интерес, как потенциально чистый кремнезём, представляли визуально наиболее «чистые», не окрашенные гидроокислами Fe и Mn штучки; наиболее чистые кварциты отмечаются в центральных частях рудных тел [3].

Спектры ИК-поглощения регистрировались на спектрофотометре Specord M40 в интервале 400...4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 0,01  $\text{см}^{-1}$ , а также на спектрофотометре с преобразователем Фурье IR-Prestige-21 фирмы «Shimadzu» (FT-IR – 8400S) в интервале 300...4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 0,001  $\text{см}^{-1}$  с использованием программного обеспечения IRsolution. Зависимость пропускания  $T$  инфракрасного излучения через образцы кварцитов от частоты падающего ИК-излучения  $\nu$  представлена на рис. 1.

Образцы для исследований были подготовлены в равных условиях из отобранных проб кварцитов. Исследуемый образец (массой 4 мг) растирался в агатовой ступке до фракции менее 2 мкм и смешивался с порошком KBr (массой 400 мг) квалификации «о.ч.» или «ч.д.а.», помещался в прессформу и прессовался под давлением 10 т/см<sup>2</sup> в прозрачные тонкие диски. При измерении ИК-спектров

на спектрофотометре FT-IR – 8400S навеска образца составляла 0,5 мг. Во всех измерениях обеспечивалась одинаковая масса исследуемого образца.

Микрофотографии кварцитов (с увеличением до 40000 раз) сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400N с энергодисперсионным спектрометром EDx Bruker (X Flash 4010), исследования проводились во вторичных (SE) и обратно-рассеянных электронах (BSE). Разрешающая способность микроскопа составляла 3 нм.

### Результаты и обсуждение

В инфракрасных спектрах кварцитов обнаруживается спектральная картина  $\alpha$ -кварца: интенсивная полоса в области 1165...1090  $\text{см}^{-1}$  (Si–O-валентные колебания), средней интенсивности двойной пик (дублет) 800...778  $\text{см}^{-1}$  (колебания связанных  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров), полоса меньшей интенсивности 693  $\text{см}^{-1}$ , и две весьма интенсивные полосы около 525 и 465  $\text{см}^{-1}$ , а также полосы 370 и 395  $\text{см}^{-1}$ , которые связаны с O–Si–O деформационными колебаниями (рис. 1).

Однако, в отличие от крупнокристаллического  $\alpha$ -кварца, в ИК-спектрах кварцитов, также как и в спектрах халцедонов [7, 8], полоса 1165...1090  $\text{см}^{-1}$  становится более диффузной (она уширяется за счет правого плеча 1000...950  $\text{см}^{-1}$ ), уменьшается интенсивность дублета {797, 778}  $\text{см}^{-1}$ , а полоса 525  $\text{см}^{-1}$  смещается к значениям 508...510  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о структурной неупорядоченности и понижении степени кристалличности кварцитов.

Впервые для оценки степени кристалличности кварца К. Murata и М. Norman II [9] предложили определять «индекс кристалличности» путём расчёта отношений интенсивностей двойного пика при  $2\theta=67,74^\circ$  на рентгенограммах, полученных методом рентгеновской спектрометрии.

В работе [10] индекс кристалличности кварца оценивался по интенсивности пика ИК-поглощения при 1145  $\text{см}^{-1}$ , который практически не выделяется в ИК-спектрах исследуемых нами тонкозернистых кварцитов (рис. 1).

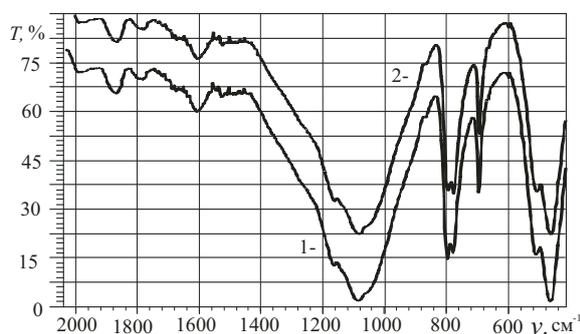


Рис. 1. Фрагменты спектров ИК-поглощения в области 2000...400  $\text{см}^{-1}$  образцов кварцитов Антоновского месторождения: 1) белого и 2) серого кварцита

Кристаллическая фаза  $\alpha$ -кварца определяется наличием двойного пика поглощения 800...778  $\text{см}^{-1}$ . С изменением степени кристалличности вид данного дублета меняется. Характерный для  $\alpha$ -кварца

двойной пик ИК-поглощения при 778 и 797  $\text{см}^{-1}$  обусловлен фундаментальными колебаниями разного типа симметрии Si–O–Si связей в кремнекислородном тетраэдре [11]. По мнению И.И. Плюсниной [8] именно этот двойной пик можно использовать для получения относительного критерия оценки кристалличности кварца, отражающей степень его изменения. Положение этого двойного пика по спектру, средняя интенсивность, отсутствие суперпозиции других полос и большая чувствительность к структурным изменениям явилась причиной его использования для расчёта индекса кристалличности по формуле

$$K_i = 10fa/b,$$

где  $f$  – коэффициент пропорциональности для эталонного кварца ( $f=2,8$ );  $a/b$  – отношение величины слабого пика 778  $\text{см}^{-1}$  к его коротковолновому плечу (рис. 2).

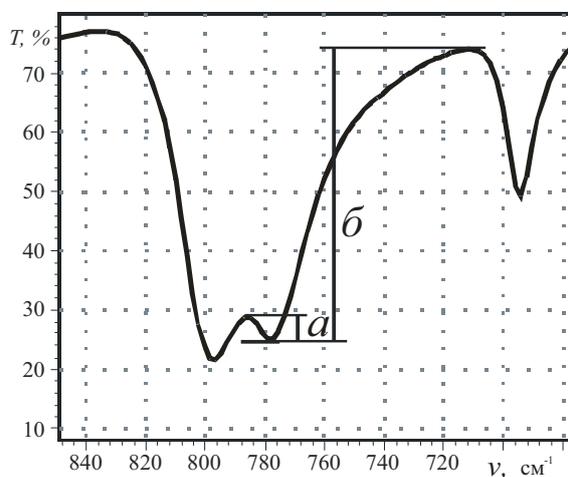


Рис. 2. Пояснение к методике расчёта индекса кристалличности по изменению двойного пика 800...778  $\text{см}^{-1}$  в спектрах инфракрасного поглощения

По этой методике вычислены значения индекса кристалличности образцов кварцитов месторождения «Сопка-248», таблица.

Приведенные в таблице усреднённые значения индекса кристалличности получены по результатам измерения 5–7 образцов. Эти значения отражают некоторые относительные значения индекса кристалличности, отражающие, по нашему мнению, степень преобразования кварцитов.

Действительно, мелкокристаллические кварциты месторождения «Сопка-248», отличающиеся достаточно высокой чистотой [3], как правило, характеризуются расчётными значениями индекса кристалличности в пределах 2,16...2,18. С глубиной, а также от центральных участков рудного тела к периферии кварциты изменяют свой химический состав и цвет; степень кристалличности их повышается до значений 2,75...3,16. Общее содержание элементов – примесей даже в небогатенной породе показывает, что данные кварциты практически не уступают традиционно чистому гранулированному кварцу. Общее содержание примесей

в зерне составляет менее 10 ppm. Кварциты почти полностью состоят из кварцевых микрочастиц с плотной упаковкой, размер которых варьирует в пределах от 0,01 до 50 мкм (рис. 3).

**Таблица.** Значения индекса кристалличности кварцитов

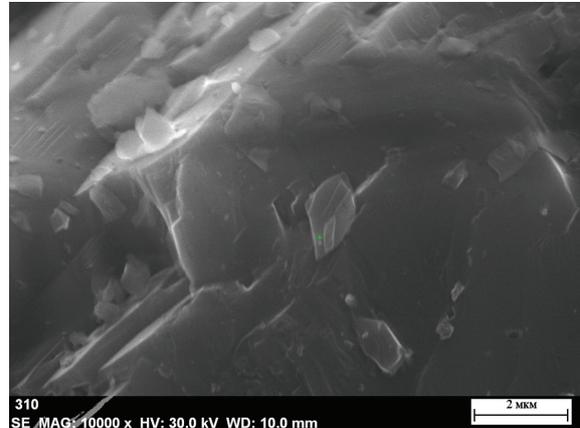
Фотография аншлифа	Образец	$K_i$
	Кварцит белый	2,21
	Кварцит серый с примазками окислов железа	2,52
	Кварцит черного цвета	2,75
	Кварцит серого цвета с примазками Mn	3,16
	Яшмовидный кварцит буровато-вишневого цвета с черными прожилками	5,6

Однако, установить связь между линейными размерами кварцевых кристаллитов и изменением значений индекса кристалличности в данной работе пока не удалось.

В локальных участках, особенно в зонах повышенного дробления, изначально химически чистые кварциты под влиянием гипергенных процессов ухудшают свои качественные характеристики,

но индекс кристалличности повышается для отдельных образцов до значений 5,6.

Следует отметить, что рассчитанные по предлагаемой методике значения индекса кристалличности кварцитов использованы для сравнительного анализа кварцевого сырья в пределах одного месторождения.



**Рис. 3.** Фотография образца микрокварцита, полученная с помощью электронного микроскопа

#### Заключение

В пределах месторождения кварцитов «Сопка-248» Антоновской группы месторождений (Россия, Западная Сибирь) возможно проведение оценки степени преобразования осадочно-метаморфической толщи кварцитов путем определения индекса кристалличности, рассчитанного по параметрам двойного пика при 778 и 797  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах инфракрасного поглощения. Учитывая, что наиболее чистые разновидности характеризуются наименьшими значениями индекса кристалличности, такая оценка может служить генетическим признаком и использоваться для дальнейшего технологического картирования.

*Авторы выражают благодарность аспиранту кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов ТПУ С.С. Ильенку за помощь в проведении экспериментов на сканирующем электронном микроскопе.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Захаров В.Б. Геологическое строение Антоновской группы месторождений кварцитов // Горный журнал. – 2000. – № 7. – С. 7–9.
- Ананьев Ю.С., Ананьева Л.Г., Долгов И.В., Коробейников А.Ф., Коровкин М.В. Поиски, оценка и обогащение кварцевого сырья для высоких технологий // Известия Томского политехнического университета. – 2001. – Т. 304. – № 1. – С. 123–130.
- Ананьева Л.Г., Коровкин М.В. Минералого-геохимическое изучение кварцитов Антоновской группы месторождений // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 50–55.
- Коровкин М.В., Ананьева Л.Г. Оценка степени метаморфизма кварцитов по данным минералогических исследований // Теория, история, философия и практика минералогии: Матер. IV Междунар. минералогического семин. – Сыктывкар: Геопринт, 2006. – С. 125.
- Хаджи В.Е., Цинобер Л.И., Штеренлихт Л.М. Синтез минералов. Т. 1. – М.: Недра, 1987. – 487 с.
- Ананьева Л.Г., Анциферова А.А., Коровкин М.В. Оценка степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спектроскопии // Матер. Всерос. минералогического семинара с международным участием. – Сыктывкар: Геопринт, 2010. – С. 39–40.
- Плюснина И.И. Исследование структурной неупорядоченности халцедонов методом инфракрасной спектроскопии // Доклады АН СССР. – 1978. – Т. 240. – № 4. – С. 839–842.
- Барсанов Г.П., Плюснина И.И., Яковлева М.Е. Особенности состава, некоторых физических свойств и структуры халцедона / Новые данные о минералах СССР. – М.: Наука, 1979. – Вып. 28. – С. 3–33.
- Murata K.J., Norman II M.B. An index of crystallinity for quartz // American Journal of Science. – 1976. – V. 276. – P. 1120–1130.
- Shoval S., Ginott Y., Nathan Y. A new method for measuring the crystallinity index of quartz by infrared spectroscopy // Mineralogical Magazine. – 1991. – V. 55. – P. 579–582.
- Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$ . – Рига: Зинатне, 1985. – 244 с.

Поступила 14.11.2011 г.