

УДК 539.26:549.514.51+548.75:549.514

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ

Коровкин Михаил Владимирович^{1,2},
mvk@tpu.ru

Ананьева Людмила Геннадьевна¹,
lga@tpu.ru

Жерлицын Андрей Алексеевич³,
andzh@oit.hcei.tsc.ru

Кондратьев Сергей Сергеевич³,
Kondratiev@oit.hcei.tsc.ru

Савинова Олеся Вячеславовна¹,
logvinenkoov@tpu.ru

Курская Вероника Сергеевна⁴,
kurskayav111@yandex.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

³ Институт сильноточной электроники СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3.

⁴ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

Актуальность исследования определяется необходимостью оценки степени преобразования кварцевого сырья в его естественном залегании, а также изменением свойств сырья и изделий на его основе при различных условиях эксплуатации. Нами использовались методы рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии для оценки степени кристалличности различных кристаллических кварцевых материалов и изделий из диоксида кремния, которые показали удовлетворительную схожесть результатов и могут быть рекомендованы для использования в мировой практике.

Объекты: искусственно выращенный кварц, в том числе образцы синтетического кварца с примесью алюминия, зонально окрашенный монокристалл кварца с примесью двух- и трёхвалентного железа; природные кристаллы аметиста, дымчатого кварца, оптический кварц; образцы плавленого кварца, изделия из технического и оптического кварцевого и силикатного стекла; а также мелкозернистые образцы кварцитов, в том числе их микро- и наноразмерные фракции.

Методы: оптическая и электронная сканирующая микроскопия, рентгеноспектральный анализ, инфракрасная спектроскопия, рентгеновская дифракция.

Результаты. Показано, что степень кристалличности кварцевого сырья и изделий на его основе определяется наличием структурного упорядочения в ближней зоне, характеризующей кристаллическое состояние, соответствующее фазе α -кварца, что уверенно регистрируется методами XRD и FTIR. Локальная разупорядоченность высокочистого кварца или кварцитов, имеющих в своей структуре различные примеси или дефекты, возникающие под действием внешних воздействий или эксплуатации, вызывает ухудшение их свойств и, как следствие, уменьшение степени кристалличности.

Ключевые слова:

кварц, кварциты, диоксид кремния, кварцевое стекло, индекс кристалличности, рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия.

Введение

Хорошо известно, что кристаллические и аморфные вещества отличаются своими оптическими, механическими, электрическими и прочими свойствами. Появление кристаллической фазы изменяет плотность, твёрдость, адгезию, прочность, проницаемость и другие свойства материалов и покрытий на их основе. Постоянно возрастающее применение высокочистого кварцевого сырья (диоксида кремния) в высоких технологиях обусловлено получением на его основе новых перспективных материалов: оптического стекловолокна, стеклокерамики, стекла специального назначения [1–5], а также микро- и наноразмерных материалов [6–8], требующих контроля степени кристалличности, влияющей как на активацию, так и на деградацию их свойств. Кварц является химически инертным соединением благодаря высокому совершенству структуры.

Считается, что степень кристалличности, или коэффициент (индекс) кристалличности, – это величина,

показывающая, какая часть вещества (по массе или объёму) является кристаллической. Для определения степени кристалличности используются различные методы, но наиболее распространённым является метод рассеяния рентгеновских лучей: по параметрам дифрактограмм оценивается отношение суммарного рассеяния кристаллитов к общему рассеянию от кристаллических и аморфных областей. В работе [6] понятие «кристалличность» связывается со степенью структурного совершенства кристаллической решётки кварца, а в работах [9–11] – с размером кристаллитов.

Для оценки степени преобразования и кристаллического совершенства кварца в работе [12] было предложено использовать метод рентгеновской дифракции, а «индекс кристалличности» Kсi (или QCI) рассчитывать по параметрам мультиплетного пика в области 67...69° на рентгеновской дифрактограмме, однако какие-либо физически обоснованные аргументы в пользу его использования для оценки кристалличности отсутствуют.

В работе [13] предложено использовать метод инфракрасной спектроскопии (ИК) для оценки степени кристалличности халцедонов (скрытокристаллической тонковолокнистой разновидности кварца). Низкотемпературная кристаллическая фаза α -кварца определяется наличием двойного пика ИК-поглощения в диапазоне $800\ldots 778\text{ см}^{-1}$ [14]. Характерный для α -кварца двойной пик ИК-поглощения при 778 и 797 см^{-1} обусловлен фундаментальными колебаниями разного типа симметрии Si-O-Si связей в кремнекислородном тетраэдре [15, 16]. С изменением степени кристалличности вид данного дублета изменяется, и, по мнению И.И. Плюсниной [13], именно его можно использовать для получения относительного критерия оценки кристалличности кварца.

В данной работе методами рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии нами оценена степень кристалличности природных и синтетических кристаллов кварца, а также проведён сравнительный анализ кристалличности некоторых материалов и изделий на основе диоксида кремния.

Методика исследования

Исследовались образцы искусственно выращенного кварца, полученного в различных условиях: образцы синтетического кварца с примесью алюминия; зонально окрашенных монокристаллов кварца с примесью двух- и трёхвалентного железа [14], выращенные в ВНИИ синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС, г. Александров), представленные В.Г. Балакиревым; кристаллы природного аметиста, дымчатого кварца (Полярный Урал, Россия) и бразильского оптического кварца; образцы плавленого кварца, изделия из технического и оптического кварцевого и силикатного стекла; а также мелкозернистые образцы кварцитов месторождений «Сопка-248» и «Белокаменское» (Антоновская группа месторождений, Кемеровская область, Россия) [17, 18], суперкварцитов (месторождение Бурал-Сарьдаг, Бурятия, Россия) [19–21], в том числе их микро- и наноразмерные фракции [7, 8].

Рентгенограммы снимались с шагом около $0,02$ в интервале $5\ldots 70$ град. 2θ с вращением 30 об/мин и выдержкой $0,1$ сек в точке под рентгеновским $\text{CuK}\alpha$ -излучением на дифрактометре X'Pert PRO. Для исследований приготовлены тонкорастёртые (менее 2 мкм) образцы, затем спрессованные в «таблетку». Результаты регистрации спектров рентгеновской дифракции (X-ray diffraction – XRD) обрабатывались специальной программой с выводом данных в цифровой форме [22].

Расчёт индекса кристалличности K_{ci} проводился по методу Мурата и Нормана [12] с использованием экспериментальных значений величины пика (212), соответствующего $2\theta=67,74^\circ$ мультиплетного (квинтиплетного) пика в области $67\ldots 69^\circ$ на рентгеновской дифрактограмме. На всех полученных нами рентгенограммах расчётный максимум в квинтиплетном пике соответствует значению $2\theta=67,7797\pm 0,0003$, в отличие от предложенного в [12] значения $2\theta=67,74^\circ$ (рис. 1).

Для расчёта индекса кристалличности по формуле $K_{ci}=10Fa/b$ нами использовались экспериментальные значения интенсивности пика при $2\theta=67,77^\circ$ (рис. 1), где a/b – отношение интенсивности пика при $2\theta=67,77^\circ$ к интенсивности фона; $F=1,67$ – коэффициент масштабирования, используемый в [12] для обеспечения оценки индекса кристалличности $K_{ci}=10$ для эталонных, наиболее совершенных кристаллов оптического кварца. В наших расчётах коэффициент масштабирования принимался также равным значению $1,67$.

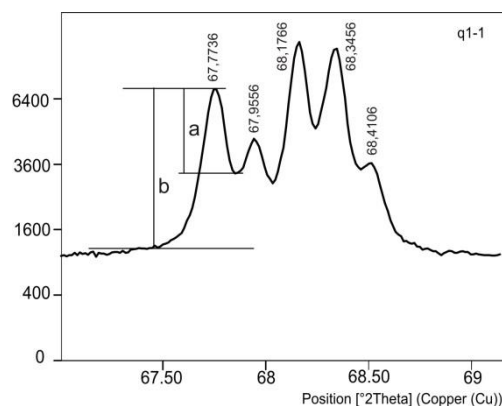


Рис. 1. Пояснение к расчёту индекса кристалличности по методу Мурата и Нормана [12] по параметрам мультиплетного пика в области $67\ldots 69^\circ$ на рентгеновской дифрактограмме (XRD)

Fig. 1. Explanation of the calculation of the crystallinity index by the method of Murat and Norman [12] according to the parameters of the multiplet peak in the region of $67\ldots 69^\circ$ on the X-ray diffraction pattern (XRD)

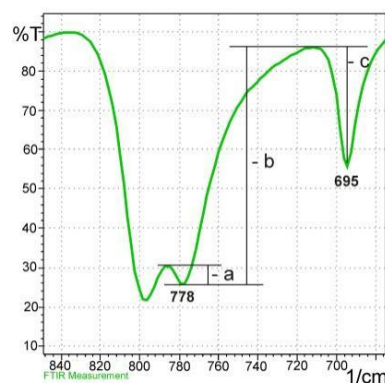


Fig. 2. Explanation of the crystallinity index calculating method based on changes in the absorption peaks at 778 and 695 см^{-1} in the infrared absorption spectrum (FTIR)

Рис. 2. Пояснение к методике расчёта индекса кристалличности по изменению величины пиков поглощения 778 см^{-1} в спектрах инфракрасного поглощения (Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR)

Fig. 2. Explanation of the method for calculating the crystallinity index by changing the magnitude of the absorption peaks at 778 см^{-1} in the infrared absorption spectra (FTIR)

Спектры ИК-поглощения регистрировались на спектрофотометре IR Prestige-21 фирмы «Shimadzu» с преобразованием Фурье (FTIR-8400S) в интервале $300\ldots 4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,001\text{ см}^{-1}$ (FT-IR), с помощью программного обеспечения IRsolution. Ис-

следуемый образец (массой 0,5 мг) растирали в агатовой ступке до фракции менее 2 мкм и смешивали с порошком КВг марок ОЧ или ЧДА, и прессовали в прозрачные тонкие диски. Положение двойного пика при 778 и 797 см⁻¹ по спектру, средняя интенсивность, отсутствие суперпозиции других полос и большая чувствительность к структурным изменениям явились причиной его использования в [13] для расчёта индекса кристалличности по формуле:

$$K_{ci}=10fa/b,$$

где a/b – отношение величины слабого пика 778 см⁻¹ к его коротковолновому плечу; f – коэффициент пропорциональности для эталонного кварца, принимаемый в работе [13] равным 2,8; в данной работе использовался выравнивающий коэффициент пропорциональности $f=6$ (рис. 2).

Рассчитанные значения индекса кристалличности методами XRD и FTIR представлены в таблице.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Кристалличность материалов, вытекающая из понятия идеального кристалла, подразумевает идеальный порядок в трех измерениях на атомном уровне. Отклонения от идеального кристалла могут возникать главным образом из-за различных физических или структурных дефектов [11]. Степень совершенства кристаллической решётки природных и синтетических кристаллов кварца, конечно, различается, и, как правило, природные кристаллы оптического кварца и горного хрусталя отличаются высокой степенью совершенства кристаллической структуры и высокими значениями индекса кристалличности (таблица, № 5).

Кварцевые материалы характеризуются отчётливым квинтиплетным пиком 2 θ в области 67...69° на рентгеновской дифрактограмме; дублетом при 778 и 797 см⁻¹ и наличием пика при 695 см⁻¹ в спектрах инфракрасного поглощения (рис. 3, кривая 1), что является характерным признаком кристаллической фазы α -кварца [14–16]. Следует отметить, что фундаментальные колебания при 778 см⁻¹ по отношению к 797 и 695 см⁻¹ относятся к колебаниям разного типа симметрии [15]. Индексы кристалличности кварцевых материалов, рассчитанные по приведённым выше методам, отмечаются достаточно высокими значениями (таблица).

Спектры инфракрасного поглощения в характеристической области сходны и для кристаллов мориона (рис. 3, кривая 5; таблица, № 6), в которых дымчатая окраска обусловлена образованием дырочных центров в результате замещения кремния Si⁴⁺ в кремнекислородных тетраэдрах алюминием Al³⁺; и для кристаллов аметиста (рис. 3 кривая 4; таблица, № 7), фиолетовая окраска которых обусловлена центрами окраски, образованными ионами железа Fe²⁺, изоморфно замещающими кремний Si⁴⁺, и в синтетических кристаллах кварца, буровато-жёлтая и зелёная окраска которого обусловлена вариациями структурной и неструктурной примеси ионов железа Fe²⁺ и Fe³⁺ (рис. 3, кривые 2, 3) [14]. Различие структурной упорядоченности природных и искусственно выра-

щенных кристаллов кварца зависит от содержания точечных дефектов [6, 11, 23] и отражается в изменении Kci (QCI) индекса кристалличности (таблица, № 6–11), которое может быть оценено по его значениям, полученным методами XRD и FTIR. Вполне возможно, что изменение Kci отражает общую закономерность изменения дефектной структуры кристаллического кварца и материалов на его основе, однако для получения некоторых «абсолютных» значений Kci нужны дополнительные, более детальные исследования, учитывающие, в том числе, и пробоподготовку исследуемых образцов [6]. В работе [24] показана корреляция рассчитанных на основе рентгенографических измерений индексов кристалличности и параметров совершенства кристаллического строения природных образцов кварца различного генезиса.

Таблица. Значения индекса кристалличности различных материалов на основе кремнезёма, полученные методами XRD и FTIR

Table. Values of the crystallinity index of various silica-based materials, calculated by XRD and FTIR methods

№ No.	Образец/Sample	Индекс кристалличности, Kci Crystallinity index, Kci	
		XRD	FTIR
1	Кварцит (месторождение Сопка-248) Quartzite (Sopka-248 deposit)	2,88...6,78	1,90...5,60
2	Кварцит (месторождение Белокаменское) Quartzite (Belokamenskoe deposit)	4,65...6,71	2,41...2,67
3	Суперкварцит (месторождение Бурал-Сардаг, Бурятия) Superquartzite (Bural-Sardag deposit, Buryatia)	6,66...7,34	6,0...6,39
4	Суперкварцит, измельчённый электроимпульсным дроблением Superquartzite crushed by electric pulse method		4,99...5,21
5	Бразильский оптический кварц – горный хрусталь Brazilian optical quartz	9,51...9,95	8,67...9,60
6	Природный дымчатый кварц (морион) Natural smoky quartz (morion)	7,33...7,48	7,68...8,17
7	Природный кристалл аметиста Natural amethyst	7,22...7,40	8,18...8,57
8	Синтетический кварц (ВНИИСиМС) Synthetic quartz	7,32...7,84	
9	• зелёный/green		3,75... 5,11
10	• жёлтый (цитрин)/yellow (citrine)		3,13...4,00
11	• прозрачный пьезокварц transparent piezoquartz		5,88...6,10
12	Технические кварцевое «стекло» (пластина) Technical quartz glass (plate)	8,48...8,57	2,54...3,16
13	Техническое силикатное стекло Technical silicate glass	0	0
14	Оптическое «кварцевое» стекло (пластина) Optical quartz glass (plate)	0	0
15	Плавленный кварц/Fused quartz	0	0
16	Плавленный кварцит/Fused quartzite	0	0
17	Наноразмерный диоксид кремния Nanoscale silicon dioxide	0	0

На дифрактограммах образцов плавленого кварца не наблюдается мультиплетный пик в области 2 θ

67...69° и отсутствуют пики ИК поглощения при 778 и 695 см⁻¹, что свидетельствует об отсутствии в нём кристаллической фазы. Образцы силикатного технического стекла и плавленного кварцита также не содержат кристаллической фазы, но спектр инфракрасного поглощения слегка изменяется за счёт изоморфного замещения кремния на алюминий в тетраэдрической позиции. С возрастанием степени замещения кремния алюминием дублет между 900 и 1100 см⁻¹ преобразуется в триплет таким образом, что средний пик триплета становится главным (рис. 4, спектры 1, 2) [14–16]. Образцы наноразмерного диоксида кремния, полученного методом магнетронного распыления через стадию высокотемпературного плавления [7], представлены сложным дублетом поглощения в области 1200...900 см⁻¹, характерным для чистого тетрасиликатного иона (рис. 4, спектр 6).

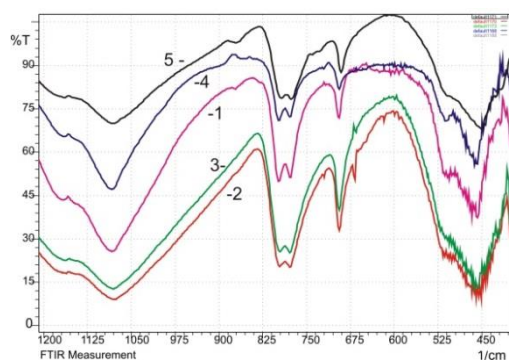


Рис. 3. Фрагменты спектров ИК-поглощения кристаллов кварца (таблица): 1 – синтетический кварц (№ 8); 2 – цитрин (№ 11); 3 – синтетический кварц зелёного цвета (№ 10); 4 – аметист (№ 7); 5 – морион (№ 6)

Fig. 3. Fragments of the IR absorption spectra of quartz crystals (Table): 1 – synthetic quartz (no. 8); 2 – citrine (no. 11); 3 – green synthetic quartz (no. 10); 4 – amethyst (no. 7); 5 – morion (no. 6)

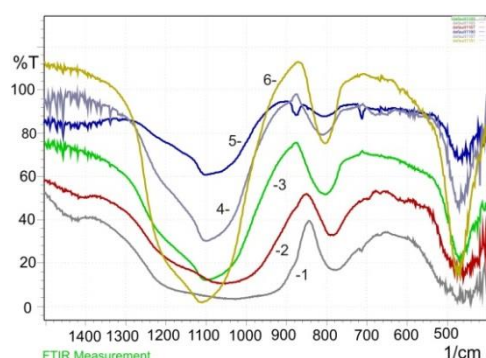


Рис. 4. Фрагменты спектров ИК-поглощения: 1 – техническое силикатное стекло; 2 – плавённый кварцит; 3 – оптическая «кварцевая» трубка; 4 – оптическое «кварцевое» стекло; 5 – кварцевая пластина; 6 – наноразмерный диоксид кремния, полученный методом магнетронного распыления

Fig. 4. Fragments of IR absorption spectra of materials: 1 – technical silicate glass; 2 – fused quartzite; 3 – optical «quartz» tube; 4 – optical «quartz» glass; 5 – quartz plate; 6 – nanosized silicon dioxide obtained by magnetron sputtering

Особый вид изделий из диоксида кремния представляют стёкла и ситаллы, которые могут содержать кристаллическую фазу. Такие изделия используются для пропускания ультрафиолетового излучения в различных оптических приборах в качестве оптических и технических трубок, линз, световодов, в том числе оптоволоконных. ИК-спектры и дифрактограммы отдельных образцов стекла идентичны таковым для плавленного диоксида кремния (рис. 4, спектры 3–5).

Однако для некоторых изделий из технического кварцевого, так называемого «стекла» (таблица, № 12), наблюдается пик при $2\theta=67,77^\circ$ на рентгенограммах XRD и характерный для α -кварца двойной пик ИК-поглощения при 778 и 797 см⁻¹, появление которых указывает на наличие кристаллической фазы. Такие изделия (например, ситаллы), относящиеся к материалам с заданными свойствами, заранее содержат микрокристаллы кварца в результате их приготовления. Для отдельных образцов (оптические линзы, призмы, пластины) значения индекса кристалличности таких изделий изменяются в широких пределах и могут достигать довольно высоких значений, характерных для структурно упорядоченных кристаллов кварца с очень высокой степенью совершенства кристаллической решётки. Стекло характеризуется отсутствием в его структуре дальнего порядка, но, возможно, что в стеклообразных материалах может присутствовать кристаллическая фаза кварца в виде микрокристаллитов, находящихся в аморфной матрице кремнезёма, образование которых возможно как в результате технологического процесса приготовления (стеклокерамики, ситаллов), так и в результате старения и деградации в процессе их эксплуатации. Поэтому в спектрах рентгеновской дифракции и инфракрасного поглощения отражается наличие кристаллической фазы α -кварца.

Несмотря на то, что установить однозначную связь Кс_и с размером кристаллитов пока не удалось [9, 10], становится ясным, что их обнаружение методами FTIR и XRD кристаллической фазы кварца в кремнезёме становится возможным при появлении микро- (или даже нано-) кристаллитов. Так, минимальный размер кварцевых зёрен, получаемый механическим или электроимпульсным дроблением кварцитов [8, 25], составляет десятки нанометров, однако они сохраняют свою кристаллическую структуру (таблица, № 4; рис. 6). Наноразмерные частицы кремнезёма, полученные путём магнетронного распыления [7], представляют собой аморфную структуру диоксида кремния без образования кристаллической фазы даже в крупных агломератах (таблица, № 17; рис. 5).

В кварцитах осадочного происхождения [19, 26] в результате постепенного уплотнения кремнистой биогенной толщи начинает появляться кристаллическая фаза α -кварца (таблица, № 1, 2), уверенно идентифицируемая методами XRD и FTIR [27–29], хотя размеры кварцевых зёрен составляют всего лишь десятки нанометров (рис. 6). В условиях длительного динамического стресса образуются кварциты с более крупными зёрнами [30, 31], которые характеризуются

повышенными значениями индекса кристалличности (6,66...7,34), свидетельствующими о высокой степени их преобразования (таблица, № 3).



Рис. 5. Агломерат аморфных наночастиц диоксида кремния

Fig. 5. Agglomerate of amorphous silicon dioxide nanoparticles

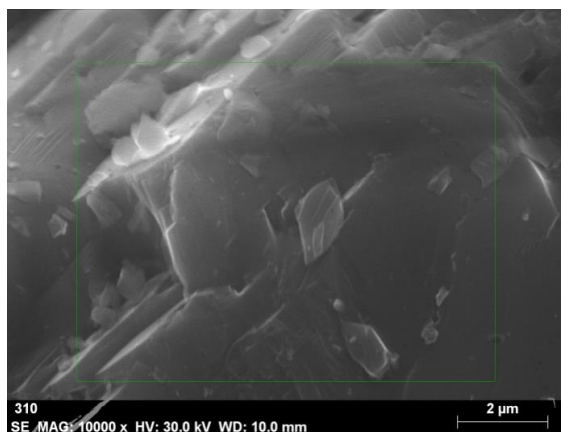


Рис. 6. Структура образца кварцита, полученная с помощью электронного микроскопа

Fig. 6. Quartzite sample structure obtained using an electron microscope

Следует отметить, что изменение кристалличности позволяет не только оценивать степень метаморфизма кварцитов [26] и изменение условий минералообразования опалов, агатов, халцедонов [32–35], но и может служить минералогическим признаком перспективных газонасыщенных коллекторов [36, 37].

С возникновением кристаллической фазы α -кварца на рентгенограммах кварцитов отчетливо появляется мультиплетный пик в области 67...69° и усиливаются интенсивности рефлексов, соответствующие появлению основных кристаллографических форм кварца: тригональному трапецоэдру, ромбоэдру, гексагональной призме и дипирамидам. И наоборот, частичное разупорядочение и деформация кристаллической решетки кварца приводит к заметному уширению и изменению интенсивности рефлексов на рентгенограммах [24, 38], видимо, так же как и в колебательных спектрах инфракрасного поглощения. При

этом происходит исчезновение ближнего порядка расположения атомов в кварце и, соответственно, уменьшение, вплоть до полного исчезновения, его кристалличности, и появление аморфной структуры.

Локальная разупорядоченность высококислых суперкварцитов, подверженных измельчению методом электроразрядного дробления также вызывает уменьшение степени кристалличности (таблица, № 4), что обусловлено появлением механических напряжений и дефектов структуры (и даже появлением оплавленных (аморфных) зёрен) в результате воздействия высокоэнергетического разряда [39].

Аморфизация кристаллической структуры кварца также может быть вызвана внешним облучением нейтронами [40] и/или внутренним (авто) облучением радиоактивных элементов, содержащихся в кристалле. В работах [41, 42] убедительно показано, что изменение структуры ближнего порядка кристаллов циркона при воздействии высокоэнергетических α -частиц урана в результате автооблучения вызывает разупорядочение его кристаллической структуры (метамиктизацию).

По нашему мнению, образование кристаллической фазы α -кварца в кварцитах (или стеклах) на начальной стадии кристаллизации может быть связано с появлением элемента структуры (кластера), который характеризуется не только структурной упорядоченностью в ближней зоне и проявлением элементов кристаллографической симметрии, но и соответствующей электронной структурой, описываемой квантово-химическими расчётами и адекватным описанием плотности электронных состояний [43]. Возможно, что таким кластером, образующим минимальный размер кристаллита около 10 нм, может быть соединение $\text{Si}_{47}\text{O}_{52}$.

Рассчитанные нами значения индекса кристалличности кварцитов и природного кварца удовлетворительно согласуются с оценками кристаллических, например, кварцевых песков [44].

Заключение

Несмотря на то, что индекс K_{ci} , определяемый методом XRD, связан с параметрами кристаллической структуры образцов, а индекс (CI), определяемый методом FTIR, связан с колебательными модами молекулярных связей, оба подхода показали аналогичное качественное поведение. Полученные методом XRD и FTIR расчётные значения индекса кристалличности кварцевых материалов являются весьма относительными, но, по нашему мнению, достаточно достоверно отражают степень их структурной упорядоченности. Наиболее высокими значениями индекса кристалличности характеризуются образцы кристаллического (природного и синтетического) кварца. Минимальный разброс значений K_{ci} свидетельствует об устойчивых процессах кристаллизации и формировании совершенных и упорядоченных кристаллов.

Появление области структурного упорядочения, характеризующей кристаллическое состояние, соответствующее фазе α -кварца, наблюдается в ближней зоне, что уверенно регистрируется методами XRD и

FTIR. Можно предположить, что кристалличность диоксида кремния связана с появлением кластера кристалла кварца размером около 10 нм, в котором начинают проявляться основные кристаллографические формы кварца (облик), отражающиеся на рентгеновских дифрактограммах и в спектрах инфракрасного поглощения. Тригональный облик и развитие

граней тригонального трапецоэдра и тригональной дипирамиды изначально рассматривались как благоприятные макроскопические признаки оптического кварца [45].

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-27-00371).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jung L. High purity natural quartz. – New Jersey: Quartz Technology, Inc., 1992. – 550 p.
2. Processing of quartz lumps rejected by silicon industry to obtain a raw material for silica glass / M.F.M. Santos, E. Fujiwara, E.A. Schenkel, J. Enzweiler, C.K. Suzuki // International Journal of Mineral Processing. – 2015. – V. 135. – P. 65–70.
3. Rare-earth doped sol-gel derived oxyfluoride glass-ceramics: Structural and optical characterization / C.E. Secu, M. Secu, C. Ghica, L. Mihut // Optical Materials. – 2011. – V. 33. – № 11. – P. 1770–1774.
4. Chithambo M.L., Niyonzima P. Radioluminescence of annealed synthetic quartz // Radiation Measurements. – November 2017. – V. 106. – P. 35–39.
5. Optical glass based on the East Sayan mountain quartzites / A.I. Nepomnyashchikh, M.G. Volkova, A.P. Zhaboedov, A.S. Paklin, T.Y. Sizova, A.M. Spiridonov, A.M. Fedorov, A.A. Shalaev, R.Y. Shendrik, A.K. Lesnikov, P.A. Lesnikov // Glass Phys. Chem. – 2018. – V. 44. – № 2. – P. 130–136.
6. Marinoni N., Broekmans M.A.T.M. Microstructure of selected aggregate quartz by XRD, and a critical review of the crystallinity index // Cement and Concrete Research. – 2013. – V. 54. – P. 215–225.
7. Kosmachev P.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K. Structure and properties of SiO₂ nanopowder obtained from high-silica raw materials by plasma method // Russian Physics Journal. – 2017. – V. 60 (2). – P. 249–253.
8. Production of high-purity quartz concentrate by electrical pulse fragmentation / L. Ananyeva, S. Ilenok, M. Korovkin, E. Kumpyak, A. Zherlitsyn // Proceedings – 2018 20th International Symposium on High-Current Electronics. – Tomsk, 17–21 September 2018. – P. 209–213.
9. Hlavay J., Jonas S., Elek S., Inczedy J. Spectroscopic characterization and quantitative estimation of natural weathering of silicates in sediments of Dikrong river, India // Clays and Clay Minerals. – 1978. – V. 26 (2). – P. 139–143.
10. Ramasamy V., Ponnusamy V. Analysis of air suspended particles of Coimbatore-a FTIR study // Indian J. Phys. – 2009. – V. 88 (3). – P. 301–312.
11. Differentiating between long and short range disorder in infra-red spectra: on the meaning of «crystallinity» in silica / Y. Asscher, G.D. Sasso, L. Nodari, I. Angelini, T.B. Tiziana Boffa Ballaran, G. Artioli // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – V. 19. – P. 21783–21790.
12. Murata K.J., Norman II M.B. An index of crystallinity for quartz // American Journal of Science. – 1976. – V. 276. – P. 1120–1130.
13. Плюснина И.И. Исследование структурной неупорядоченности халцедонов методом инфракрасной спектроскопии // ДАН СССР. – 1978. – Т. 240. – № 4. – С. 839–842.
14. Минералогия и кристаллофизика ювелирных разновидностей кремнезёма / В.Г. Балакирев, Е.Я. Киевленко, Л.В. Никольская, М.И. Самойлович, В.Е. Хаджи, Л.И. Цинобер. – М.: Недра, 1979. – 149 с.
15. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. – Рига: Зинатне, 1985. – 244 с.
16. Scott J.F., Porto S.P.S. Longitudinal and transverse optical lattice vibrations in quartz // Phys. Rev. – 1967. – V. 161. – P. 903–910.
17. Захаров В.Б. Геологическое строение Антоновской группы месторождений кварцитов // Горный журнал. – 2000. – № 7. – С. 7–9.
18. Ананьева Л.Г., Коровкин М.В. Минералого-геохимическое изучение кварцитов Антоновской группы месторождений // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 50–55.
19. Quartz concentrates based on compact quartzite / A.I. Nepomnyashchikh, M.G. Volkova, A.P. Zhaboedov, A.M. Fedorov // Inorganic Materials. – 2018. – V. 54. – P. 805–808.
20. Mechanisms of high-purity quartzite formation at the Bural-Sardyk deposit (Russia) / D.T.S. Ayurzhanaeva, A.M. Fedorov, A.M. Mazukabzov, A.I. Nepomnyashchikh, E.A. Ochirova, V.F. Posokhov // Russian Geology and Geophysics. – 2020. – V. 61 (10). – P. 1075–1087.
21. Ресурсы кварцевого сырья Гарганской зоны Восточносаянского кварцитоносного района / А.М. Федоров, В.А. Макарыгина, А.М. Мазукабзов, А.И. Непомнящих, Д.Ц. Аюрганаева, М.Г. Волкова // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 4. – С. 96–106.
22. Description for X-ray diffractometer X'Pert PRO // The Analytical X-ray Company. – 2013. – 20 p.
23. Ильичёва О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З. О структурном совершенстве природного и синтетического кремнезёма // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С. 459–464.
24. Песков А.В., Ольховская В.А. Измерение рентгенографических параметров кварца для безэталонной экспрессной оценки содержания минералов // Вестник Самарского гос. техн. ун-та, сер. технические науки. – 2017. – № 1 (53). – С. 153–164.
25. ИК-спектроскопия нанокристаллов кварца, образовавшихся при интенсивном дроблении гетерогенного материала (гранита) / В.И. Веттергрен, Р.И. Мамалимов, Г.А. Соболев, С.М. Киреевкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская // Физика твёрдого тела, 2011. – Т. 53. – Вып. 12. – С. 2371–2375.
26. Коровкин М.В., Ананьева Л.Г. Оценка степени метаморфизма кварцитов Антоновской группы месторождений по данным минералогических исследований // Минералогия, геохимия и полезные ископаемые Азии. – Томск: Томский ЦНТИ – филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России, 2013. – Вып. 2. – С. 139–145.
27. Коровкин М.В., Ананьева Л.Г., Анциферова А.А. Оценка степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спектроскопии // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 1. – С. 47–54.
28. Разва О.С., Ануфриенкова А.М., Коровкин М.В. Оценка степени преобразования кварцитов методом рентгеновской дифракции // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 7-2. – С. 27–28.
29. Assessment of quartz materials crystallinity by x-ray diffraction / M. Korovkin, L. Ananieva, T. Nebere, A. Antsiferova // Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials (RTEP2015). – 2016. – V. 110. – 012095, 4 p.
30. Жабоедов А.П., Непомнящих А.И., Пресняков Р.В. Исследование кварцитов месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян) // Вопросы естествознания. – 2015. – № 2 (6). – С. 38–40.
31. Geochemistry and petrology of superpure quartzites from East Sayan Mountains, Russia / A.M. Fedorov, V.A. Makrygina, A.I. Nepomnyashchikh, A.P. Zhaboedov, A.V. Parshin, V.F. Posokhov, Y.V. Sokolnikova // Acta Geochimica. – 2019. – V. 38. – Iss. 1. – P. 22–39.
32. Люминесценция кварц-халцедоновых образований Кузбасса и её связь с геохимическими особенностями агатовой минерализации / Н.Н. Борозновская, Е.В. Звягинцева, А.П. Корнева, Т.С. Небера // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 9. – С. 170–178.
33. Цыпленко М.М. Структурный типоморфизм кварца хрустальных пегматитов (Ошкинское пегматитовое поле, Западная Монголия) // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвящённого 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. – Томск, 2020. – Т. I. – С. 113–114.

34. Moxon T., Palyanova G. Agate genesis: a continuing enigma // *Minerals*. – 2020. – V. 10. – № 953. – P. 1–26.
35. Zhang X., Ji L., He X. Gemological characteristics and origin of the Zhanguohong agate from Beipiao, Liaoning Province, China: a combined microscopic, X-ray diffraction, and Raman spectroscopic study // *Minerals*. – 2020. – V. 10 (5). – P. 401.
36. Особенности минерального состава низкопроницаемых кремнисто-глинистых пород-коллекторов берёзовской свиты севера Западной Сибири / Л.Г. Ананьева, А.А. Дорошенко, С.С. Ильенко, Я.О. Карымова, М.В. Коровкин, Ю.А. Максимова, А.В. Пестерев, О.Н. Процкий, О.В. Савинова, М.О. Хрущева // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2021. – Т. 332. – № 12. – С. 114–123.
37. Литолого-минералогическое обоснование стратификации нижнеберёзовской подсвиты Медвежьего и Вынгапуровского месторождений / Л.Г. Ананьева, А.А. Дорошенко, А.А. Дорошенко, Д.И. Изосимов, Я.О. Карымова, И.В. Качинская, М.В. Коровкин, С.В. Нерсесов, О.В. Постникова // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 89–99.
38. Лютоев В.П. Структура и спектроскопия халцедона. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 116 с.
39. Применение электроимпульсного дробления для получения высокочистого кварцевого концентрата / Л.Г. Ананьева, А.А. Жерлицын, С.С. Кондратьев, М.В. Коровкин, О.В. Савинова // *Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук*. – 2022. – Т. 9. – № 1. – С. 126–132.
40. Радиационные эффекты в d-кварце / Г.С. Жданов, В.Г. Зубов, Е.В. Колонцова, Л.П. Осипова, И.В. Телегина // *Кристаллография*. – 1963. – Т. 8. – Вып. 2. – С. 207–212.
41. Features of metamict zircons based on their micrographs and the data of electron microprobe analysis / S.L. Votyakov, D.A. Zamyatin, Yu.V. Shchapova, A.V. Porotnikov, A.A. Krasnobaev // *Doklady Earth Sciences*. – 2014. – V. 457. – № 1. – P. 882–886.
42. Zamyatin D.A., Votyakov S.L., Shchapova Yu.V. JPD-analysis as a new approach for studying the zircon texture with micron spatial resolution with application to geochronology // *Doklady Earth Sciences*. – 2014. – V. 485. – № 2. – P. 376–380.
43. Некрашевич С.С., Гриценко В.А. Электронная структура оксида кремния (обзор) // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – Вып. 2. – С. 209–223.
44. Radwan O.A., Humphrey J.D., Al-Ramadan K.A. Quartz crystallinity index of Arabian sands and sandstones // *Earth and Space Science*. – 2021. – V. 8. – № 9. – № 1029.
45. Карякин А.Е. Кристаллографические признаки оптического кварца // *Записки Всес. мин. об-ва*. – 1948. – Т. 77. – В. 4. – С. 272–278.

Поступила: 11.04.2023 г.

Прошла рецензирование: 18.04.2023 г.

Информация об авторах

Коровкин М.В., доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, профессор отделения нефтегазового дела, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет; профессор факультета инновационных технологий, Национальный исследовательский Томский государственный университет.

Ананьева Л.Г., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Жерлицын А.А., кандидат технических наук, заведующий лабораторией, Институт сильноточной электроники СО РАН.

Кондратьев С.С., ведущий инженер, Институт сильноточной электроники СО РАН.

Савинова О.В., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Курская В.С., аспирант, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.

UDC 539.26:549.514.51+548.75:549.514

ASSESSMENT OF CRYSTALLINITY DEGREE OF QUARTZ RAW MATERIALS

Mikhail V. Korovkin^{1,2},
mvk@tpu.ru

Lyudmila G. Ananyeva¹,
lga@tpu.ru

Andrey A. Zherlitsyn³,
andzh@oit.hcei.tsc.ru

Sergey S. Kondratiev³,
Kondratiev@oit.hcei.tsc.ru

Olesya V. Savinova¹,
logvinenkoov@tpu.ru

Veronika S. Kurskaya⁴,
kurskayav111@yandex.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² National Research Tomsk State University,
36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

³ Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
2/3, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

⁴ Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is determined by the need to assess the degree of transformation of quartz raw materials in its natural occurrence, as well as, changes in the properties of raw materials and products are exploited under various operating conditions. X-ray diffraction and Infrared spectroscopy was used to assess the degree of crystallinity of various crystalline quartz materials and products made of silicon dioxide, which showed satisfactory convergence of results and can be recommended for use in world practice.

Objects: artificially grown quartz, including samples of synthetic quartz with an admixture of aluminum, zone-colored single crystal of quartz with an admixture of two and ferric iron; natural crystals of amethyst, smoky quartz, optical quartz; samples of fused quartz, products made of technical and optical quartz and silicate glass; as well as fine-grained samples of quartzites, including their micro- and nano-sized fractions.

Methods: optical and electron scanning microscopy, X-ray spectral and analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction.

Results. The paper shows that the degree of crystallinity of quartz raw materials and products based on it is determined by the presence of a structural ordering in the near zone that characterizes the crystalline state corresponding to the α -quartz phase, which is confidently recorded by XRD and FTIR methods. The local disorder of high-purity quartz or quartzites having various impurities or defects in their structure that arise under the influence of external influences or exploitation causes deterioration of their properties and decrease in the degree of crystallinity.

Key words:

quartz, quartzites, silicon dioxide, quartz glass, crystallinity index, x-ray diffraction method, FTIR.

The research was supported by the grant of the Russian Science Foundation (project no. 22-27-00371).

REFERENCES

- Jung L. *High purity natural quartz*. New Jersey, Quartz Technology, Inc., 1992. 550 p.
- Santos M.F.M., Fujiwara E., Schenkel E.A., Enzweiler J., Suzuki C.K. Processing of quartz lumps rejected by silicon industry to obtain a raw material for silica glass. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, no. 135, pp. 65–70.
- Secu C.E., Secu M., Ghica C., Mihut L. Rare-earth doped sol-gel derived oxyfluoride glass-ceramics: Structural and optical characterization. *Optical Materials*, 2011, vol. 33, no. 11, pp. 1770–1774.
- Chithambo M.L., Niyonzima P. Radioluminescence of annealed synthetic quartz. *Radiation Measurements*, November 2017, vol. 106, pp. 35–39.
- Nepomnyashchikh A.I., Volcova M.G., Zhaboedov A.P., Paklin A.S., Sizova T.Y., Spiridonov A.M., Fedorov A.M., Shalaev A.A., Shendrik R.Y., Lesnikov A.K., Lesnikov P.A. Optical glass based on the East Sayan mountain quartzites. *Glass Phys. Chem.*, 2018, vol. 44, no. 2, pp. 130–136.
- Marinoni N., Broekmans M.A.T.M. Microstructure of selected aggregate quartz by XRD, and a critical review of the crystallinity index. *Cement and Concrete Research*, 2013, vol. 54, pp. 215–225.
- Kosmachev P.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K. Structure and properties of SiO₂ nanopowder obtained from high-silica raw materials by plasma method. *Russian Physics Journal*, 2017, vol. 60 (2), pp. 249–253.
- Ananyeva L., Ilenok S., Korovkin M., Kumpyak E., Zherlitsyn A. Production of high-purity quartz concentrate by electrical pulse fragmentation. *Proceedings – 2018 20th International Symposium on High-Current Electronics*. Tomsk, 2018. pp. 209–213.
- Hlavay J., Jonas S., Elek S., Inczedy J. spectroscopic characterization and quantitative estimation of natural weathering of silicates in sediments of Dikrong River, India. *Clays and Clay Minerals*, 1978, vol. 26 (2), pp. 139–143.
- Ramasamy V., Ponnusamy V. Analysis of air suspended particles of Coimbatore-a FTIR study. *Indian J. Phys.*, 2009, vol. 88 (3), pp. 301–312.
- Asscher Y., Sasso G.D., Nodari L., Angelini I., Tiziana Boffa Ballaran T.B., Artioli G. Differentiating between long and short range disorder in infra-red spectra: on the meaning of «crystallinity» in silica. *Phys. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, pp. 21783–21790.
- Murata K.J., Norman II M.B. An index of crystallinity for quartz. *American Journal of Science*, 1976, vol. 276, pp. 1120–1130.
- Plyusnina I.I. Study of the structural disorder of chalcedony by infrared spectroscopy. *DAN SSSR*, 1978, vol. 240, no. 4, pp. 839–842. In Rus.
- Balakirev V.G., Kievlenko E.Ya., Nikolskaya L.V., Samoilovich M.I., Khadzhi V.E., Tsinober L.I. *Minerologiya i kristallogizika yuvelirnykh raznovidnostey kremnezema* [Mineralogy and crystal physics of jewelry varieties of silica]. Moscow, Nedra Publ., 1979. 149 p.
- Silin A.R., Trukhin A.N. *Tochnye defekty i elementarnye vzbuzhdeniya v kristallicheskom i stekloobraznom SiO₂* [Point defects and elementary excitations in crystalline and glassy SiO₂]. Riga, Zinatne Publ., 1985. 244 p.
- Scott J.F., Porto S.P.S. Longitudinal and transverse optical lattice vibrations in quartz. *Phys. Rev.*, 1967, vol. 161, pp. 903–910.

17. Zakharov V.B. Geological structure of the Antonovskaya group of quartzite deposits. *Mining Journal*, 2000, no. 7, pp. 7–9. In Rus.
18. Ananeva L.G., Korovkin M.V. Mineralogical and geochemical study of quartzites of the Antonovskaya group of deposits. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2003, vol. 306, no. 3, pp. 50–55. In Rus.
19. Nepomnyashchikh A.I., Volkova M.G., Zhaboedov A.P., Fedorov A.M. Quartz concentrates based on compact quartzite. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, pp. 805–808.
20. Ayurzhanova D.T.S., Fedorov A.M., Mazukabzov A.M., Nepomnyashchikh A.I., Ochirova E.A., Posokhov V.F. Mechanisms of high-purity quartzite formation at the Bural-Sardyk deposit (Russia). *Russian Geology and Geophysics*, 2020, vol. 61 (10), pp. 1075–1087.
21. Fedorov A.M., Makrygina V.A., Mazukabzov A.M., Nepomnyashchikh A.I., Ayurzhanova D.T.S., Volkova M.G. Resources of quartz raw materials, Gargan block, East Sayan quartzite-bearing area. *Georesursy*, 2021, vol. 23 (4), pp. 96–106. In Rus. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2021.4.11>.
22. *Description for X-ray diffractometer X'Pert PRO*. The Analytical X-ray Company, 2013. 20 p.
23. Ilyicheva O.M., Naumkina N.I., Lygina T.Z. On the structural perfection of natural and synthetic silica. *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2010, no. 8, pp. 459–464. In Rus.
24. Peskov A.V., Olkhovskaya V.A. Measurement of X-ray parameters of quartz for standard-free express assessment of mineral content. *Bulletin of the Samara State University. Ser. Technical science*, 2017, no. 1 (53), pp. 153–164. In Rus.
25. Vettegren V.I., Mamalimov R.I., Sobolev G.A., Kireenkova S.M., Morozov Yu.A., Smulskaya A.I. IR spectroscopy of quartz nanocrystals formed during intensive crushing of a heterogeneous material (granite). *Solid State Physics*, 2011, vol. 53, no. 12, pp. 2371–2375. In Rus.
26. Korovkin M.V., Ananeva L.G. Otsenka stepeni metamorfizma kvartsitov Antonovskoy gruppy mestorozhdeniy po dannym mineralogicheskikh issledovaniy [Assessment of the degree of metamorphism of quartzites of the Antonovskaya group of deposits according to mineralogical studies]. *Mineralogiya, geokhimiya i poleznye iskopaemye Azii* [Mineralogy, geochemistry and mineral resources of Asia]. Tomsk, Tomsk CNTI – a branch of the Federal State Budgetary Institution «REA» of the Ministry of Energy of Russia Publ., 2013. Iss. 2, pp. 139–145.
27. Korovkin M.V., Ananeva L.G., Antsiferova A.A. Estimation of the degree of transformation of quartzite by infrared spectrometry. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 1, pp. 47–54. In Rus.
28. Razva O.S., Anufrienkova A.M., Korovkin M.V. Evaluation of the degree of transformation of quartzites by X-ray diffraction. *Modern high technologies*, 2014, no. 7-2, pp. 27–28. In Rus.
29. Korovkin M., Ananieva L., Nebera T., Antsiferova A. Assessment of quartz materials crystallinity by x-ray diffraction. *Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials*, 2016, vol. 110, 012095, 4 p.
30. Zhaboedov A.P., Nepomnyashchikh A.I., Presnyakov R.V. Investigation of quartzites from the Bural-Sardyk deposit (Eastern Sayan). *Problems of natural sciences*, 2015, no. 2 (6), pp. 38–40. In Rus.
31. Fedorov A.M., Makrygina V.A., Nepomnyashchikh A.I., Zhaboedov A.P., Parshin A.V., Posokhov V.F., Sokolnikova Y.V. Geochemistry and petrology of superpure quartzites from East Sayan Mountains, Russia. *Acta Geochimica*, 2019, vol. 38, no. 1, pp. 22–39.
32. Boroznovskaya N.N., Zvyagintseva E.V., Korneva A.P., Nebera T.S. Luminescence of quartz-chalcedony formations of Kuzbass and its relationship with the geochemical features of agate mineralization. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 9, pp. 170–178. In Rus.
33. Tsyplenko M.M. Strukturny tipomorfizm kvartsa khrustalenykh pegmatitov (Oshkinskoe pegmatitovoe pole, Zapadnaya Mongoliya) [Structural typomorphism of quartz of crystal-bearing pegmatites (Oshkinskoe pegmatite field, Western Mongolia)]. *Problemy geologii i osvoeniya nedr. Trudy XXIV Mezhdunarodnogo simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchenykh, posvyashchennogo 75-letiyu Pobedy v Velikoy i Belukoi Otechestvennoy voyne* [Problems of geology and exploitation of subsoils. Proceedings of the XXIV International Symposium named after Academician M.A. Usov of students and young scientists, dedicated to the 75th anniversary of the Victory in the Great Patriotic War]. Tomsk, 2020. pp. 113–114.
34. Moxon T., Palyanova G. Agate genesis: a continuing enigma. *Minerals*, 2020, vol. 10, no. 953, pp. 1–26.
35. Zhang X., Ji L., He X. Gemological characteristics and origin of the Zhanguohong agate from Beipiao, Liaoning Province, China: a combined microscopic, X-ray diffraction, and Raman spectroscopic study. *Minerals*, 2020, vol. 10 (5), pp. 401.
36. Ananyeva L.G., Doroshenko A.A., Ilenok S.S., Karymova Y.O., Korovkin M.V., Maksimova Y.A., Pesterev A.V., Protosky O.N., Savinova O.V., Khrushcheva M.O. Features of mineral composition of low-permeable siliceous-clay reservoir rocks from the berezovskaya formation in the north of Western Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 12, pp. 114–123.
37. Ananyeva L.G., Doroshenko A.A., Doroshenko A.A., Izosimov D.I., Karymova Y.O., Kachinskaya I.V., Korovkin M.V., Nersesov S.V., Postnikova O.V. Lithological and mineralogical substantiation of the lower berezovskaya subformation stratification of the medvezhye and vyngapurovskoe deposits. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 89–99. In Rus.
38. Lyutov V.P. *Struktura i spektroskopiya khaltsedona* [Structure and spectroscopy of chalcedony]. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2004. 116 p.
39. Ananyeva L.G., Zherlitsyn A.A., Kondratyev S.S., Korovkin M.V., Savinova O.V. Using of electric pulse fragmentation for the production of high-purity quartz concentrate. *Fundamental and applied issues of mining sciences*, 2022, vol. 9, no. 1, pp. 126–132. In Rus.
40. Zhdanov G.S., Zubov V.G., Kolontsova E.V., Osipova L.P., Telegina I.V. Radiatsionnye efekty v d-kvartse [Radiation effects in d-quartz]. *Crystallography*, 1963, vol. 8, Iss. 2, pp. 207–212.
41. Votyakov S.L., Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Porotnikov A.V., Krasnobayev A.A. Features of metamict zircons based on their micrographs and the data of electron microprobe analysis. *Doklady Earth Sciences*, 2014, vol. 457, no. 1, pp. 882–886.
42. Zamyatin D.A., Votyakov S.L., Shchapova Yu.V. JPD-analysis as a new approach for studying the zircon texture with micron spatial resolution with application to geochronology. *Doklady Earth Sciences*, 2014, vol. 485, no. 2, pp. 376–380.
43. Nekrashevich S.S., Gritsenko V.A. Electronic structure of silicon oxide (Review). *Solid State Physics*, 2014, vol. 56, Iss. 2, pp. 209–223. In Rus.
44. Radwan O.A., Humphrey J.D., Al-Ramadan K.A. Quartz crystallinity index of Arabian sands and sandstones. *Earth and Space Science*, 2021, vol. 8, no. 9, no. 1029.
45. Karyakin A.E. Kristallograficheskie priznaki opticheskogo kvartsa [Crystallographic features of optical quartz]. *Notes of the Soviet Mineralogical Society*, 1948, vol. 77, no. 4, pp. 272–278.

Received: 11 April 2023.

Reviewed: 18 April 2023.

Information about the authors

Mikhail V. Korovkin, Dr. Sc., professor, senior researcher, National Research Tomsk Polytechnic University; professor, National Research Tomsk State University.

Lyudmila G. Ananyeva, Cand Sc., associate professor National Research Tomsk Polytechnic University.

Andrey A. Zherlitsyn, Cand Sc., head of laboratory, Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

Sergey S. Kondratyev, lead engineer, Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

Olesya V. Savinova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Veronika S. Kurskaya, graduate student, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.