ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 21

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук Г. П. Барсанов

1972

Е. И. ДОЛОМАНОВА, М. С. ГАСОЯН, Е. С. РУДНИЦКАЯ, Г. К. ТЮТНЕВА, А. Б. УСПЕНСКАЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПРИМЕСЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИЛЬНОГО И ДРУГИХ КВАРЦЕВ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ

Введение

Для определения физико-химических условий образования оловорудных месторождений разных формаций были изучены типоморфные свойства кварцев, поскольку они кристаллизуются в течение всего гидротермального процесса. В оловорудных месторождениях широко распространен сливной разнозернистый кварц и менее — кристаллы, большая часть которых кристаллизуется в середине или в конце процесса рудообразования. Поэтому в первую очередь необходимо было найти методы, позволяющие надежно определять температуру образования сливных зернистых агрегатов, с кристаллизации которых начинается гидротермальный процесс.

Определение температуры образования сливных рудоносных кварцев по температуре гомогенизации газово-жидких включений бывает затруднено из-за малых (0,0*n мм* и менее) размеров этих включений и невозможности иногда установить, являются ли они сингенетичными с кварцем. В небольших газово-жидких включениях нередко трудно определить, был ли заключен в них насыщенный (вернее, пересыщенный) раствор, а это необходимо знать, так как только температура гомогенизации таких включений близка к температуре образования минерала (Шефталь, 1956). Все эти трудности препятствуют получению достоверных данных, что может существенно отразиться на результатах определения температур и давлений.

Известно также, что в настоящее время широко используют результаты декрепитации газово-жидких включений для определения температуры, наиболее близкой к температуре кристаллизации минерала. При этом полагают, что температура начала массового растрескивания газовожидких включений наиболее близка к истинной. Все другие пики, расположенные в более высокотемпературной области на кривой растрескивания, либо вовсе не рассматривают, либо считают, что они вызваны перегревом более глубоко расположенных в минерале тех же или аналогичных включений.

Полученные нами этим методом температуры не всегда хорошо увязывались с геологическими наблюдениями, которые позволяли предполагать наличие высокотемпературного (β) кварца в жилах некоторых месторождений. Для проверки этого предположения был применен наиболее простой и надежный метод (Цинзерлинг, 1961; Барсанов, Гурьева, 1964), позволяющий определять кварцы, претерпевшие инверсию, и, следовательно, установить, кристаллизовался ли кварц выше или ниже температуры инверсии (573° С). Всего этим методом было исследовано 50 образцов сливных

3*

кварцев преимущественно первой стадии минерализации из оловорудных месторождений разных формаций. Исследовались также кварцы из оловоносных гранитов и генетически связанных с ними пегматитовых тел. В результате выяснилось, что кварцы из гранитов, большинство кварцев из пегматитовых тел независимо от того, имеют ли они «сотовую» структуру, а также кварцы первой стадии минерализации в жилах месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой, касситерит-кварцевой и касситерит-кварц-сульфидной формаций (Григорьев, Доломанова, 1956) сдвойникованы по дофинейскому закону. Но только в отдельных случаях по расположению дофинейских двойников можно было с уверенностью сказать, что исследуемые кварцы претерпели β — α -превращение. У большинства кварцев картина неясная из-за наложения механических двойников, образовавшихся при тектонических подвижках, или из-за малого размера (доли миллиметра) зерен кварца и двойников в них.

В. С. Соболев и др. (1964) предложили метод определения α- и β-кварцев, так как они также полагают, что для определения температуры наиболее удобен $\alpha - \beta$ -переход в кварце, и считают его «почти идеальным геологическим термометром», но отмечают, что сложность его применения заключается в отсутствии критериев для установления, в какой из молификаций кристаллизовался кварц, когда он неидиоморфен. Для различия аи β-модификаций в агрегатах, сложенных неидиоморфными мелкими зернами кварца, они предложили использовать различную ориентировку зерен кварца в условиях одностороннего сжатия, так как ими было установлено, что для α- и β-кварцев направления максимумов коэффициентов сжимаемости вдоль тройной оси (S_{33 max}) не совпадают с главными осями фигуры упругости, а образуют с тройной осью кварца угол, различный для каждой модификации: для α-кварца 36°, для β-кварца 70°. В. С. Соболев рекомендует этот метод для определения положения точки Р-Т-условий минералообразования относительно кривой α-β-перехода кварца для случаев, когда положение оси максимального сжатия достаточно точно устанавливается по ориентировке слюды в породе и когда зерна кварца в породе не имеют сколько-нибудь заметной уплощенности, вытянутости и перекристаллизации. Эти ограничения и довольно сильный катаклаз сливных кварцев на оловорудных месторождениях, обусловленный неоднократными тектоническими подвижками нередко разной ориентировки, исключили применение данного метода. Поэтому главной задачей наших исследований было найти методы, которые позволяли бы с достаточной степенью достоверности выявлять в сливных зернистых агрегатах гидротермального кварца присутствие в-модификации и тем самым определить, начался ли процесс рудообразования выше или ниже температуры инверсии кварца (573° С).

Исследование химического состава (Доломанова и др., 1969) и физических свойств (Доломанова, Успенская, 1970) кварцев из оловорудных месторождений показало, что они далеко не одинаковы у разных типов кварцев и, следовательно, кварцы хранят «память» о своем происхождении. В связи с этим и был впервые применен метод ИК-спектроскопии для различения сливных зернистых агрегатов жильных кварцев (Тютнева, 1967; Гасоян, Тютнева, 1969; Доломанова и др., 1970). Были приготовлены полированные с двух сторон пластинки, которые и изучались при комнатной температуре в области 3800—2000 см⁻¹.

Работа велась на спектрометре ИКС-12 М. С. Гасоян и Г. К. Тютневой в Московском горном институте и на спектрометре UR-10 Е. С. Рудницкой в лаборатории ИГЕМ АН СССР. Спектры поглощения снимались на обоих приборах с призмой LiF, а на ИКС-12 еще и с призмой NaCl. Лучшее разрешение в области 3μ получается на приборе UR-10 с призмой LiF. В обоих случаях ИК-спектры поглощения α- и β-кварцев, принятых за эталоны, оказались резко различными. При работе с призмой NaCl на приборе ИКС-12 выявилось, что низкотемпературный α-кварц (обр. 1 Ималка) характери-



Рис. 1. ИК-спектры поглощения кварцев, принятых за эталон α- и β-модификаций, снятые на ИКС-12

1 — атмосфера (щель 0,05 мм); 2 — β-кварц Волыни (щель 0,05 мм); 3 — α-кварц Ималкиобр. 1 (щель 0,2 мм). Сняты с призмой NaCl

Рис. 2. ИК-спектры поглощения сливных жильных кварцев с различным содержанием α- и β-модификаций, снятые на ИКС-12

1 — прозрачный кварц, обр. 32 (щель 0,05 мм); 2 — мутный кварц, обр. 32 (щель 0,1 мм, толщина пластинки 3 мм); 3 — мутный кварц, обр. 76 (щель 0,3 мм, толщина пластинки 2,3 мм); 4 — полупрозрачный кварц, обр. 1, Самшвилдо (щель 0,2 мм, толщина пластинки 3,2 мм). Сняты с призмой NaCl

зуется глубокой диффузной полосой поглощения в области 3800—3000 см⁻¹ с максимумом 3420 см⁻¹, которая полностью отсутствует у высокотемпературного β-кварца, претерпевшего инверсию (рис.1). Наличие этой полосы отождествляется с валентными колебаниями групп ОН. Некоторый сдвиг полосы в длинноволновую область можно объяснить присутствием водорода или действием внутреннего кристаллического поля — сдвиг по полю порядка 100—200 см⁻¹ (Wood, 1960).

Методом ИК-спектроскопии изучено 50 образцов кварца различного генезиса. Наиболее типичные из них приведены в табл. 1—5 и на рис. 1—7. Все ИК-спектры поглощения кварца можно разделить на три группы: а) спектры, подобные спектру эталонного α -кварца; б) спектры, подобные спектру эталонного α -кварца; б) спектры, подобные спектру эталонного β -кварца; в) спектры, занимающие промежуточное положение между спектрами α - и β -кварцев (рис. 2). Выяснялось также влияние на спектр поглощения толщины пластинки и присутствия газовожидких включений. Влияние последних на ИК-спектр поглощения проверялось сопоставлением ИК-спектров одного кварца на участках, содержащих и не содержащих газово-жидкие включения. Кроме того, снимались ИК-спектры тех же кварцев после нагревания пластинок до 600—700° С с интервалом в 50° С.

За эталон высокотемпературного β-кварца, испытавшего инверсию, были приняты кварцы из гранитоидов и «сотовый» кварц из внутренних зон крупных кристаллов, залегающих в пегматитах Волыни, а также аметистовый β-кварц из пегматитов массива Кент. Эталоном низкотемпературного α-кварца служили гребенчатый нерудоносный кварц, образованием которого обычно заканчивается гидротермальный процесс на оловорудных месторождениях Забайкалья, и кварц из жеод в карбонатных осадочных породах Московской области.

Для сравнения ИК-спектров большого числа образцов кварцев разного генезиса они были сняты на приборе UR-10, позволяющем проводить съемку при малом масштабе шкалы волновых чисел.

Характеристика ИК-спектров поглощения изученных кварцев

ИК-спектры кварцев из гранитоидов (табл. 1, рис. 3) характеризуются широкой диффузной полосой поглощения слабой интенсивности в области 3800—3100 см⁻¹ с основным максимумом 3440, редко 3500 см⁻¹. У кварцев из гранитов Адун-Чолона наблюдалась еще одна полоса поглощения в

Таблица 1

					Характеристика ИК-спектра					
Ne образца	Местона- хо ждение	Порода, из которой взят кварц	Характеристика кварца и плас- тинки из него	Толщина пластинки кварца, <i>мм</i>	область 3800 3000 см1	область 3000— 2800 см — 1 СН ₃ X, где X = Cl, F	область 2800- 2400 см-1	область 2400-2300 см -1 газообразного СО2		
3102	Адун-Чо- лон	Гранит лепи- домелано- вый	Кварц из порфировидных выделений с жидко- газовыми вклю- чениями	0,430	Широкая диф- фузная полоса поглощения с максимумом 3500	Широкая по- лоса погло- щения с макси- мумом 2950 слабой ин- тенсивности				
3001	Шерловая гора	Гранит-пор- фир лепидо- мелановый	То же	0,680	То же, с макси- мумами 3650 и 3440*	-	—			
3465	Хапче- ранга	Гранит-пор- фир	> >	0.590	То же, с едва на- мечающимися максимумами 3650 и 3440	-	-			
3305	Этыка	Гранит-пор- фир амазо- нитовый	Кварц из порфи- ровидных выде- лений с «хлопь- ями» жидко-га- зовых включе- ний по зонам роста, прозрач- ный	0,385	То же, с макси- мумом 3440	-	-	2 350		

ИК-спектры поглощения кварцев из гранитоидов

* Здесь и далее в таблицах подчеркнуты главные максимумы.





1 — обр. 3102 (Адун-Чолон);
2 — обр. 3001 (Шерловая гора);
3 — обр. 3465 (Хапчеранга);
4 — обр. 3305 (Этыка)

области 3020—2900 с m^{-1} с максимумом 2950 с m^{-1} , принадлежащая моногалоидным соединениям метана (CH₃X, где X=Cl, F). Это соединение имеет температуру кипения —23,7° С и, следовательно, находится в газообразном состоянии в каналах кварца. У кварцев из гранит-порфиров Шерловой горы и Хапчеранги имеется пик с частотой 3650 с m^{-1} . Следует отметить, что у кварцев из амазонитового гранит-порфира Этыки интенсивность полосы поглощения в области 3800—3200 с m^{-1} несколько больше, чем у кварцев из описанных выше гранитоидов другого состава. Это объясняется тем, что порфировидные выделения кварца в амазонитовом граните неоднородны по происхождению: внутреннее ядро их магматического происхождения, а внешняя зона — метасоматического. Зональное строение кварцев отчетливо видно даже невооруженным глазом. Отдельные зоны разделены альбитом.

У кварцев из гранитоидов собственные колебания решетки определяются максимумами 2250, 2150 см⁻¹. Забегая вперед, подчеркнем, что эти максимумы характерны для кварцев независимо от их происхождения. Максимум же 2360 см⁻¹ появился только у кварца из амазонитового гранита и относится к колебанию молекул газообразного CO₂.

ИК-спектры кварцев из кварцевого порфира (Самшвилдо, табл. 2; рис. 4, *a-1*), представленного бипирамидальными кристаллами, по характеру оказались более близкими к высокотемпературным кварцам из пегматитовых жил, претерпевших инверсию, чем к кварцам из гранитоидов. Это объясняется, по-видимому, их большей газо- и водонасыщенностью, чем кварцев из гранитоидов, и четко выраженным энергетическим положением в решетке кварца некоторых элементов-примесей. ИК-спектры отличаются менее широкой (3580—3220 с*m*⁻¹), но более интенсивной полосой поглощения с четко проявленными максимумами. Некоторые из них являются дублетами: 3640—3600 и 3440—3400 с*m*⁻¹, другие одиночные — 3330 и 3180 с*m*⁻¹. В области 2840—2400 с*m*⁻¹ и одиночные максимумы 2500 и 2400 с*m*⁻¹.

ИК-спектры кварцев из пегматитовых жил можно разделить на два типа: один по характеру ближе к ИК-спектрам кварцев из гранитоидов (см. табл. 1; рис. 3), другой — к ИК-спектрам кварцев из кварцевых порфиров (см. табл. 2; рис. 4, *a*-1). Оба типа спектров наблюдаются у кварцев, несомненно, претерпевших инверсию (β-кварц Волыни и β-кварц Кента).

β-кварц из пегматитов Волыни (см. табл. 2; рис. 4, *a*-2) имеет спектр поглощения, близкий к спектру кварца из кварцевого порфира. Кроме одиночных максимумов 3720, 3500 и 3220 см⁻¹ наблюдаются дублеты 3680—3600 и 3450—3400 см⁻¹. β-кварц аметистовой окраски из пегматитов массива Кент (см. табл. 2; рис. 4, *a*-3) по рисунку ИК-спектра ближе к кварцам из гранитов. Он не имеет заметного поглощения в области 3800—3000 см⁻¹. Здесь лишь слабо выражены максимум 3620 и дублет 3400—3220 см⁻¹, но в отличие от ранее описанных кварцев появляются дублет 2940—2860 см⁻¹ и одиночный максимум 2800 см⁻¹, обусловленные присутствием CH₃, что также сближает их с некоторыми ИК-спектрами кварцев из гранитов (см. табл.1, обр. 3102).

ИК-спектр кварца (см. табл. 2; рис. 4, *a*-4) из пегматитовой зоны с субграфической структурой (Адун-Чолон) по характеру еще ближе к ИКспектрам кварцев из гранитов, но отличается от них большим числом максимумов поглощения, правда, слабо проявленных. На спектре кроме дублета 3680—3650 см⁻¹ имеются одиночные максимумы 3580, 3400 и 2950 см⁻¹.

В сливных кварцах из центральных зон пегматитовых тел «сотовое» строение наблюдается на отдельных участках или вовсе незаметно вследствие сильного катаклаза или иных причин. Рисунок «сотового» строения этих кварцев менее совершенен,

Таблица 2

ИК-спектры поглощения кварцев из пегматитовых жил и кварцевых порфиров

		Порода, из ко- торой взят кварц	Характеристика кварца		Характеристика ИК-спектра				
№ образца	Местонахож- дение			Толщина пластинки кварца, <i>м.м</i>	область 3800— 3000 см—1	область 3000- 2800 см-1 СН ₈ Х	область 2800- 2400 см-1	область 2400- 2300 см -1 газооб. разного СО.	
1	Грузия, Сам- швилдо	Кварцевый порфир	Кристалл кварца бипирамидаль- ной формы с мелкими жидко- газовыми вклю- чениями	1,250	Полоса погло- щения с чет- ко прояв- ленными максимума- ми 3640- 3600*, 3440-3400, 3330 3180		2700— 2600_ 2500— 2400,	-	
β-се- рый	Украина, Во- лынь	Пегматит	Внутренняя часть кристалла квар- ца с «сотовой» структурой и крупными жид- ко-газовыми вк пулениями	1,050	To ke, 3720, 3680 — 3600, 3500, 3450 — 3400, 3220	—	2700— 2600, 2400	-	
β-аме- тист	Казахстан, Кент	3	Кварц аметисто- вой окраски с несовершенной «сотовой» струк- турой и круп- ными жидко-га- зовыми включе- ними	1,370	Заметного поглощения не наблюда- ется; 3620, 3400—3220	2940— 2600 2800	2700— 2600, 2400	-	
3118	Забайкалье Адун-Чолон	е гматит с субграфичес- кой струк- турой	Кварц дымчатый, прозрачный, с редкими тре- щинками и рас- сеянными мел- кими жидко-га- зовыми включе- ниями	0,515	To же, 3680— 3650, 3580, 3400	2950	2680	-	
32	Онон, Богов утес	Пегматитовая жила, цент- ральная кварцевая зона	Кварц темно-серый, с несовер- шенной «сото- вой» структурой и жидко-газовы- ми включения- ми	0,45 0	Широкая пс- лоса погло- щения с максимумом 3450 и едва заметными 3630—3610	2940, 2850, 2780	$2700 - 2600 \\ 2500, \\ 2400$	1.5	

🔹 Здесь и далее через тире показаны дублеты.

чем у β-кварцев из Волыни и Кента. Зерна кварца в участках с «сотовой» структурой и в местах, не имеющих ее, сдвойникованы по дофинейскому закону. Размеры двойников варьируют, как и их ориентировка. Очевидно, центральные зоны изученных пегматитовых тел сложены как в-кварцем. претерпевшим инверсию, так и α-кварцем, не испытавшим ее. Особенно четко это проявлено в кварце из Ононского месторождения. ИК-спектры поглощения кварцев из центральных кварцевых зон пегматитовых тел различных месторождений близки (см. табл. 2; рис. 4, а-4, 5). Все они характеризуются довольно широкой полосой поглощения средней интенсивности в области 3800-3000 см⁻¹ (для многих кварцев она несколько уже) с главными максимумами 3500 или 3450 см⁻¹. Кроме них в отдельных спектрах присутствуют одиночные максимумы 3680, 3640, 3620, 3430, 3320 см⁻¹ и дублеты 3640-3610, 3630-3610 и 3450-3400 см⁻¹. В большинстве спектров поглощения есть также максимумы из области 3000-2800 см⁻¹. Иногда имеются дублеты 2950—2880, 2930—2870 и 2920—2870 см⁻¹ или одиночные максимумы 2940, 2850 и 2780 см⁻¹.



Рис. 4. ИК-спектры поглощения кварцев, снятые на UR-10 а — из кварцевого порфира и пегматитовых жил: 1 — бипирамидальный кристалл, зональный, из кварцевого порфира месторождения Самшвилдо, обр. 1; 2 — В-кварц, серый, с сотовым строением (внутренняя зона кристалла), из пегматитов Волыни; 3 — В-кварц — аметист с сотовым строением, из пегматитов Кента; 4 — кварц из пегматита Адун-Чолона, обр. 3118; 5 — кварц из пегматита Онона, обр. 32; 6 — из высокотемпературных гидротермальных жил: 1 — кварц из рудоносной жилы Шерловой горы, обр. 1153; 2 — кварц из рудоносной жилы Этыки, обр. 3320; 3 — кварц из рудоносной жилы Онона, обр. 46; 4 — морион, внешняя зона кристалла из пегматитов Волыни, обр. 2; 5 — морион, кристалл из занорыша в жиле Шерловой горы, обр. 2014

ИК-спектр кварца из силексита по характеру соответствует ИК-спектрам кварцев из центральных зон пегматитовых тел. На нем те же одиночные максимумы 3500, 3400 см⁻¹ и дублеты 3650—3600 и 2950—2860 см⁻¹.

В областях 2800—2400 и 2400—2300 см⁻¹ в кварцах из пегматитовых тел наблюдаются существенные изменения по сравнению с кварцами из гранитов. Спектр усложняется, и кроме обычных для всех кварцев максимумов 2250 и 2150 см⁻¹ присутствуют максимумы 2500, 2520, 2400 и 2380 см⁻¹, дублеты 2700—2600, 2640—2600, 2420—2380 см⁻¹ и иногда триплет: 2400—2350—2320 см⁻¹. Особенно типичен и наблюдается почти у всех кварцев дублет 2700—2600 см⁻¹. Спектр в области 2400—2300 см⁻¹ усложняется, по-видимому, отражая присутствие в этих кварцах СО₂ в разном состоянии.

Таким образом, ИК-спектры поглощения кварцев из центральных зон пегматитовых тел, образованием которых по существу заканчивается пегматитовый процесс, отличаются обычно более широкой полосой поглощения в области 3800—3000 с m^{-1} от ИК-спектров поглощения кварцев из других зон пегматита, сформированных ранее. Это, по-видимому, свидетельствует о более разнообразном энергетическом состоянии молекул воды, находящихся в структуре кварца. Второе отличие заключается в большем числе максимумов в областях 3800—3000 и 3000—2800 с m^{-1} в ИК-спектрах поглощения кварцев из центральных зон, что указывает на присутствие в них разнородных примесей, в частности CH₃X, и на различные типы их связи с решеткой кварца. Анализ ИК-спектров поглощения квар-

Таблица З

ИК-спектры поглощения гидротермальных высокотемпературных кварцев

	Местона- хождение	Порода, из которой взят кварц	Х арактеристика кварца и плас- тинки из него	Толщина пластинки кварца, <i>мм</i>	Характеристика ИК-спектра				
Ме образца					область 3800— 3000 <i>см</i> —1	область 3000- 2800 см-1 СН _в Х	область 2800- 2400 <i>см</i> - 1	область 2400- 2300 <i>см</i> - 1 газо- образного СО2	
1153	Шерловая гора	Топаз-кварце- вая жила	Кварц сливной, крупнозернис- тый, темно-дым- чатый. В плас- тинке заметна сотовидная структура и жидко-газовые включения	1,00	Полоса поглоще- ния с четко про- явленными мак- симумами 3640 – 3600, 3500, 3450 – <u>3400</u> , 3330	2930	2700— 2600, 2500, 2400		
1051	Молодеж- ное	Кварцевая рудоносная жила	Кварц сливной, серый, с сетью тонких корот- ких трещинок, содержащих га- зово-жидкие включения	0,430	Широкая полоса поглощения; 3640—3600, 3550, <u>3450</u>		2700— 2600, 2520	2360	
33 20	Этыка	То же	Кварц сливной, серый. Трещин- ки содержат га- зово-жидкие включения	0,610	То же, 3580, <u>3400</u> , 3330	2940	2520, 2400	2360	
46	Ононское, гора Руд- ная	> >	Кварц сливной, серый. Трещин- ки заполнены газово-жидкими включениями	0,820	То же, 3680,— 3650, 3620, <u>3420</u>	2930	2700— 2600, 2400	2360— 2340	
2014	Шерловая гора	Из занорыша в топаз- кварцевой жиле (см. обр. 1153)	Кристалл морио- на, срез перпен- дикулярен оси Z, с газово- жидкими вклю- чениями	1,080	Полоса погло- щения с четко проявленными максимумами 3640 — 3610, 3500, 3450 — 3400, 3330, 3220	2930— 2860	2700— 2600, 2500, 2400	2350	

цев из пегматитовых тел показывает, что эти кварцы более водонасыщены, чем кварцы из гранитов. Кварцы из центральных зон пегматитовых тел содержат сравнительно больше воды, чем кварцы из других зон. Во всех кварцах вода занимает вполне определенное положение в структуре.

ИК-спектры гидротермальных кварцев первой стадии минерализации (высокотемпературных) из месторождений касситерит-кварцевой формации близки к ИК-спектрам кварцев из центральных зон пегматитовых тел. Исключение представляет обр. 1153 кварца из топаз-кварцевой жилы, залегающей в гранитах Шерловой горы. По ИК-спектру поглощения он ближе к кварцам с «сотовой» структурой из пегматитов Волыни и к кварцу из кварцевого порфира Самшвилдо. Эгот кварц отличается от других сливных кварцев более темной окраской и меньщим катаклазом.

Травление плавиковой кислотой сливных кварцев первой стадии минерализации, с образования которых начинается гидротермальный процесс, выявило наличие в некоторых из них зерен с двойниками инверсии. Особенно четки они в кварце обр. 1153. В более мелкозернистых и сильнее катаклазированных агрегатах кварца это не наблюдалось, хотя большая часть зерен сдвойникована по дофинейскому закону. Но сходство их ИК-спектров с ИК-спектрами кварцев, претерпевших инверсию (β), и кварцевых агрегатов, содержащих зерна α- и β-кварца из пегматитовых тел, позволяет предполагать, что и в этих кварцах в том или ином количестве присутствует β-кварц (табл. 3; см. рис. 4, б).

ИК-спектры поглощения гидротермальных (средне- и низкотемпературных) кварцев акадочных карбонатных породах

				Характеристика ИК-спектра							
№ образца	Местона- хождение	Порода, из ко- торой взят кварц	Х арактеристика кварца	Толщина пластинки кварца, <i>мм</i>	область 3800— 3000 см—1	область 3000- 2800 см)-1 СН ₈ X	область 2800- 2400 см -1	область 2400- 2300 см -1 га- Зообразного СО ₂			
3 02	Забайка- лье, Тар- бальджей	Рудоносный штокверк	Кварц сливной, светло-серый, с большим коли- чеством газово- жидких вклю- чений; первая стадия минера- лизачим	0,610	Широкая полоса поглощения с максимумами 3610, <u>3450</u>	2860— 2800	2700 2600, 2500, 2400	2350— —2330			
35 15	Хапче- ранга	Рудоносная жильная зо- на	То же	0,260	То же, 3650 3450	-	2400	2350			
3584	Южный Харатуй	То же	Кварц мелкогре- бенчатый, бес- цветный, проз- рачный. В тре- щинах мель- чайшие жидкие (?) включения, создающие эф- фект опалесцен- ции	0,300	То же, 3450	-	F -	-			
1	Ималка	Жила неру- доносного гребевчато- го кварца	Крупный крис- талл белого кварца из дру- зы. Тонкие тре- цинки заполне- ны мельчайши- ми жидкими включениями	1,330	Широкая полоса поглощения с четко выражен- ными максиму- мами 3650, 3600, 3600, 3500, 3150, 3450-3400	-	2700— 2600	-			
415	Зун-Ун- дур	То же	Кварц бесцвет- ный, полупроз- рачный. Боль- шая часть тре- щинок заполне- на жидкими включениями	1,320	Широкая полоса поглощения с максимумами <u>3500, 3400,</u> <u>3150</u>	2860	2500	-			
1	Московс-										
	Озерное	Осадочные карбонатные породы	Кварц бесцвет- ный, прозрач- ный	1,140	То же, 3700. 3660, 3600, <u>3450</u>	-	2700— 2600	-			
1	Верея 🔜 💓	То же	То же	1,305	То же, 3600, <u>3450</u>	-	2700 - 2600, 2520	-			
1	Подольск	> >	» »	1,140	То же, 3450	2930, 2880, 2800, 2780	2700	2350			

Для ИК-спектров сливных кварцев первой стадии минерализации характерна четко выраженная, довольно широкая ($3800-3200 \ cm^{-1}$) полоса поглощения, главный максимум которой в кварцах из разных месторождений варьирует в пределах частот $3400-3450 \ cm^{-1}$. Ширина ее также непостоянна и уже у более высокотемпературных (по геологическим данным) кварцев из Этыки (обр. 3320) и Онона (обр. 46). Она также более интенсивная, чем у описанных выше кварцев. Обычны в этой полосе и дополнительные максимумы 3750, 3620, 3580, 3550, 3500, 3400, 3330, 3220 и 3100 $\ cm^{-1}$. Но ни в одном из кварцев они не наблюдаются все вместе, а присутствуют в разных комбинациях. Кроме них проявляются дублеты



Рис. 5. ИК-спектры поглощения кварцев, снятые на UR-10 а — средне- и низкотемпературных гидротермальных: I — кварц из рудоносной жилы (Тарбальджей), обр. 302; 2 — кварц из рудоносной жилы (Хапчеранга), обр. 3515; 3 — кварц из рудоносной жилы (Южный Харатуй), обр. 3584; 4 — кварц из нерудоносной жилы (Ималка), обр. 1; 5 — кварц из нерудоносной жилы (Зун-Ундур), обр. 415; 6 — экзогенных: I — обр. 1 (Озерное); 2 — обр. I (Верея); 3 — обр. 1 (Подольск)

3680—3650, 3640—3600, 3640—3610 и 3640—3620 с m^{-1} . В области 3000— 2800 с m^{-1} , как правило, лишь один максимум, положение которого меняется в разных кварцах в пределах 2940—2900 с m^{-1} ; дублет 2930—2860 с m^{-1} наблюдался только в ИК-спектре кристалла мориона (обр. 2014, Шерловая гора) из занорыша в жиле. Таким образом, и в этих кварцах обнаруживаются моногалоидные соединения метана. Что касается частот 2800—2400 и 2400—2300 с m^{-1} , то они почти полностью совпадают с описанными выше для кварцев из пегматитовых тел, и поэтому нет необходимости давать им более детальную характеристику.

ИК-спектры поглощения кристалла мориона (обр. 2014) и мориона из внешней зоны (обр. 2) крупного кристалла кварца, внутренняя зона которого сложена β-кварцем (см. табл. 2, Волынь), отличаются от ИК-спектров сливных кварцев более определенным энергетическим положением воды, ее групп и других элементов в структуре. Вероятно, это обусловлено тем, что в данном случае мы имеем дело с одним кристаллом кварца, а не с группой различно ориентированных зерен, где происходит наложение спектров и получается усредненный ИК-спектр, характерный для описываемого сливного кварца.

ИК-спектры гидротермальных (среднетемпературных) кварцев первой и других стадий минерализации. Жильные сливные кварцы из касситериткварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций (табл. 4) по внешнему облику, размерам зерен, характеру их срастания, величине и составу газово-жидких включений, а также валовому химическому составу отличаются от кварцев первой стадии минерализации месторождений касситерит-кварцевой формации. Кварц сдвойникован преимущественно по бразильскому закону. Но вследствие катаклаза и малого размера зерен изучение двойникового строения кварца затруднено. ИК-спектры поглощения кварцев (рис. 5, *a*) из упомянутых формаций резко отличаются от ранее описанных не столько более широкой полосой поглощения в области 3800—3000 cm^{-1} , сколько интенсивностью этой полосы, указывающей на присутствие значительно большего количества воды в «среднетемпературных», чем в более «высокотемпературных», кварцах, хотя главный максимум полосы поглощения тот же—3450 cm^{-1} (реже 3500 cm^{-1}). Максимумы 3650, 3610 и 3400 cm^{-1} едва намечаются. В некоторых кварцах сохраняются и дублеты 3600—3580 и 3520—3500 cm^{-1} . Иногда присутствует и полоса поглощения в области 3000—2800 cm^{-1} с максимумами 2930 и 2880 cm^{-1} или дуплетом 2860—2800 cm^{-1} .

В областях 2800—2400 и 2400—2300 с m^{-1} у более низкотемпературных кварцев этого типа можно заметить сокращение числа максимумов по сравнению с более высокотемпературным кварцем Тарбальджея (обр. 302). Кроме того, ИК-спектры поглощения кварцев из Южного Харатуя отличаются от ИК-спектров кварцев из Хапчеранги более широкой (3800—2700 с m^{-1}) и глубокой полосой поглощения, свидетельствующей о наличии в нем большего количества воды, по-видимому, не имеющей тесной связи со структурой кварца. Максимум поглощения этой полосы тот же, что и у других кварцев этой группы (3450 с m^{-1}).

ИК-спектры нерудоносных кварцев. ИК-спектры гребенчатых кварцев, образованием которых обычно заканчивается гидротермальный про цесс на месторождениях (см. табл. 4; рис. 5, *a*-4, 5), сходны с предыдущими, но отличаются от них более четко проявленными максимумами в широкой (3800— 3000 *см*⁻¹) полосе поглощения. По-видимому, это связано с более однообразной ориентировкой зерен кварца, так как интенсивность поглощения *ИК*-лучей в разных направлениях кристалла кварца, как показал Вуд (Wood, 1960), неодинакова. И если в сливных кварцах с разнообразной ориентировкой и величиной зерен эта глубокая полоса поглощения имеет один или несколько только намечающихся максимумов, то в гребенчатых кварцах максимумы полос поглощения обозначены резче. В некоторых из этих кварцев наблюдались отдельные максимумы: 3650, 3620, 3600, 3550, 3500, 3400, 3230 и 3150 *см*⁻¹; дублеты не характерны (3450—3400 *см*⁻¹). В области 3000—2800 *см*⁻¹. Значительно упрощается спектр в областях 2800—2400 и 2400—2300 *см*⁻¹.

Для сравнения исследовались горный хрусталь и сходные с ним по внешнему облику кварцы из жеод в осадочных карбонатных породах.

ИК-спектры одного и того же кристалла горного хрусталя в его прозрачной части, не содержащей газово-жидких включений, и в мутной с довольно большим количеством этих включений. ИК-спектр поглощения прозрачной части кварца характеризуется наличием большого числа максимумов слабой интенсивности: 3600, 3500, 3450, 3420, 3400, 3200, 3180 и 3130, а также 2930 см⁻¹. В ИК-спектре поглощения мутной части кристалла видна широкая полоса поглощения с максимумом 3400 см⁻¹. В областях 2800—2400 и 2400—2300 см⁻¹ по существу сохраняется та же картина, что и у высоко- и среднетемпературных гидротермальных кварцев.

И К-спектры бесцветных, прозрачных кварцев из жеод в карбонатных породах резкоотличаются от ИК-спектров горного хрусталя и всех гидротермальных кварцев, кроме кварца из Южного Харатуя (см. табл. 4), очень широкой ($3800-2900 \ cm^{-1}$) и наиболее интенсивной полосой поглощения с максимумом $3450 \ cm^{-1}$. В кварце из Озерного (обр. 1) эта полоса осложняется слабо проявленными максимумами в коротковолновой части спектра: 3700, 3660 и $3600 \ cm^{-1}$. В кварцах Вереи и Подольска появляются несколько более четкие максимумы: 2930, 2880, 2800 и 2780 $\ cm^{-1}$ (см. табл. 4; рис. 5, $\ oldsymbol{obs}$).

В областях 2800—2400 и 2400—2300 см⁻¹ вместо дублета наблюдается

широкая полоса в области 2700—2600 см⁻¹. По ИК-спектрам поглощения этих кварцев можно заключить, что в их структуре присутствует больше свободной (или молекулярной) воды, чем во всех других описанных выше кварцах.

Причины появления максимумов поглощения в области 3 *мк* на ИК-спектрах кварца

Работы Вуда (Wood, 1960), Катса (Kats, 1962), Саксена (Saksena, 1965), Додда и Фрезера (Dodd, Fraser, 1965) по изучению ИК-спектров природного и синтетического кварцев в области З *мк* проводились преимущественно при температуре ~77° К, это значительно повышает разрешение, и на спектре появляются максимумы поглощения, незаметные, если исследования ведутся при комнатной температуре. Вуд показал также, что положение полос поглощения, появившихся на ИК-спектре, снятом при комнатной температуре, незначительно перемещается, если ИК-спектры тех же кварцев получены при температуре ~77° К. Додд, Фрезер и Катс экспериментально доказали, что некоторые полосы поглощения можно с большой долей вероятности объяснить присутствием в кварцах групп ОН, связанных с ионами щелочных металлов вблизи тетраэдров, где кремний замещен алюминием.

По данным этих авторов, наиболее часто встречающиеся в ИК-спектрах кварцев максимумы 3450 и 3400 см⁻¹ обусловлены ассоциацией групп ОН с ионами Na⁺, а максимум 3500 см⁻¹ — связью групп ОН с ионами Li⁺. Эти данные не противоречат результатам изучения валового состава (спектральным и химическим анализами), состава микрокварцев водных вытяжек из кварцев (Доломанова и др., 1969) и состава газовожидких включений, заключенных в кварцах. В совокупности все эти исследования показали, что ионы щелочных металлов и особенно Na+ играют большую роль в составе рудоносных растворов. Для всех кварцев, кроме кварцев из осадочных пород, характерен максимум 3500 см⁻¹, указывающий на ассоциацию групп ОН с ионом Li+. У всех гидротермальных кварцев, кроме кварца осадочного генезиса, имеется максимум 3400 см⁻¹, соответствующий связи ОН-групп с ионами Na⁺ и H⁺. Одиночный максимум 3600 см⁻¹ типичен только для низкотемпературных гидротермальных кварцев (гребенчатых, горного хрусталя, кварца из осадочных пород). В высокотемпературных гидротермальных кварцах и кварцах из кварцевого порфира он входит в дублет с максимумом в более коротковолновой области (3680, 3650 и 3640 см⁻¹).

Высокотемпературные кварцы, содержащие заметное количество воды или групп ОН, отличаются от средне- и низкотемпературных гидротермальных кварцев, содержащих в значительно большем количестве воду, тем, что в их ИК-спектре, кроме четко выраженных узких пиков, часты дублеты. Дублеты в области 3 *мк* не характерны для исследованного нами горного хрусталя и кварцев из осадочных пород.

Зависимость ИК-спектра поглощения от толщины пластинки кварца

В процессе исследования было замечено, что существенное влияние на ИК-спектр поглощения оказывает толщина пластинки кварца. Чтобы оценить это влияние, из одного кварца нареза́лись пластинки разной толщины и исследовался их ИК-спектр на приборе ИКС-12 с призмой NaCl. Коэф-

фициент поглощения $K = \frac{\ln \frac{I_0}{I}}{X}$ (I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность прошедшего света, X — толщина образца кварца) меняется в зависимости от толщины пластинки и только начиная примерно с толщины 2 мм сохраняет постоянное значение. Полученные результаты, дающие отклонение от закона Беера и Ламберти ($I = I_0 e^{-\kappa x}$), можно объяснить неравномерным распределением по образцу центров поглощения (рис. 6). Следовательно, чтобы иметь возможность сравнивать ИК-спектры поглощения различных кварцев, необходимо, чтобы толщина образцов была примерно одинакова и лежала в пределах 3—4 мм. Такие образцы наиболее хорошо отражают усредненный состав сливных зернистых агрегатов кварца. Таким образом, ИК-спектры поглощения дают возможность довольно точно и экспрессно определять наличие α - и β -модификаций в



Рис. 6. ИК-спектры поглощения кварцев в зависимости от толщины пластинки, снятые с призмой NaCl на ИКС-12

а — обр. 3262: 1 — щель 0,085 мм, толщина 0,82 мм; 2 — щель 0,2 мм, толщина 1,68 мм; 3 — щель 0,2 мм, толщина 3,68 мм; 6 — обр. 191: 1 — щель 0,08 мм, толщина 0,54 мм; 2 — щель 0,2 мм, толщина 1,87 мм; 3 — щель 0,3 мм, толщина 3,88 мм

природных кварцах. Например, в табл. 5 показано, что по величине $(I_0-I)/I_0$, характеризующей относительную глубину полосы поглощения, соответствующей длине волны 3420 см⁻¹, можно судить о соотношении α - и β -модификаций, так как в сливных кварцах эта величина колеблется от 1 у α -модификации (полное поглощение) до 0 у β -модификации (полное пропускание). Для проверки метода пластинками из α - и β -кварца одинаковой толщины перекрывались различные участки щели. Глубина полосы поглощения зависела от соотношения площадей α - и β - кварца, закрывающих щель спектрометра.

Влияние газово-жидких включений на ИК-спектры поглощения

Изучение на пластинках кварца, в которых имелись участки прозрачные, совершенно не содержавшие газово-жидких включений, и участки, насыщенные ими, мутные, полупрозрачные, показало, что присутствие газово-жидких включений не влияет на интенсивность полосы поглощения, но изменяет ее характер. Отдельные максимумы исчезают. Сопоставление спектров поглощения прозрачных кварцев разного генезиса (β-модификации, пегматитовых, гидротермальных жильных и экзогенных кварцев из жеод осадочных пород) показало, что интенсивность полос поглощения зависит от генезиса кварца. Наибольшая интенсивность и ширина полосы поглощения в области 3 *мк* наблюдается у бесцветных, прозрачных кварцев экзогенного происхождения, наименьшая — у кварцев, претерпевших инверсию, особенно у кварцев магматического генезиса.

После нагревания β-кварцев (Волынь) до 500—600° С полоса, лежащая в области 3800—3000 см⁻¹, практически исчезает. По-видимому, поглоще-

Таблица 5

Относительная полоса поглощения у кварцев разного генезиса

№ образца	Местонахождение	Характеристика кварца	Толщина пластин- ки квариа, <i>мм</i>	Щель спектро- графа, <i>мм</i>	Относительная глубина полосы поглощения 3420 см — 1
3262	Адун-Чолон	Срез перпендикулярно оси Z кристалла, в центре кварц дымчатый, с периферии свет- ло-серый, более поздний. Из пегматитовой жилы	3,7	0,2	0,5
1153	Шерловая гора	См. табл. 3	2,8	0,15	0,85
1152	То же	Кварц первой стадин, морион, сливной, круп- нозернистый, рудоносный. Из жилы, зале- гающей в граните	3,8	0,1	0,4
32	Ононское (центральная зо- на пегматитовой жилы)	Кварц темно-серый, сливной, местами с сото- вой структурой и цепочками газово-жидких включений	3	0,1	0,3
32	То же	Крупные прозрачные участки в том же квар- це с газово-жидкими включениями	3	0,05	0
46	» »	См. табл. 3	3,5	0,1	0,9
3320	Этыка	Кварц первой стадии, темно-серый, сливной, катаклазированный	4	0,35	0,9
3364	Алдакачан	Кварц первой стадии, светло-серый, сливной, катаклазированный	5,5	0,7	1
76	Молодежное	Обломки рудоносного кварца в гранит-порфи- ре	2,30	0,2	0,95
191	>>>	Кварц первой стадии, серый, сливной, ката- клазированный	3,88	0,35	1
302	Тарбальджей	См. табл. 4	4,0	0,35	1
3525	Хапчеранга	Кварц первой стадии, светло-серый, сливной из Смирновско-Александровской жильной зоны	3,0	0,6	1
1	Самшвилдо	См. табл. 2	3,2	0,2	0,5
1	Озерное	См. табл. 4	2,93	0,24	1

ние в этой области связано у β-кварцев с водой, не входящей в их структуру. У α-кварца Ималки (обр. 1) и Этыки (обр. 3320) после нагревания до 500° С полоса поглощения сохраняется. Следовательно, ИК-спектр не зависит от газово-жидких включений, так как при нагревании они взрываются.

Выводы

1. Высокотемпературные (β) и низкотемпературные (α) кварцы по ИК-спектру поглощения резко различаются. Для β -кварцев характерна слабая полоса поглощения в области 3600—3200 с m^{-1} , а для α -кварцев интенсивность этой полосы поглощения очень высокая. ИК-спектры поглощения агрегатов кварцев, состоящих из α - и β -модификаций, занимают промежуточное положение между этими двумя типами.

2. Для β-кварцев из гранитов эта полоса поглощения имеет простую форму и сходна с ИК-спектром поглощения паров атмосферной воды. Для β-кварцев из пегматитов и кварцевых порфиров на полосе наблюдается ряд узких более или менее четко проявленных максимумов.

3. Появление максимумов в областях 3800—3000, 3000—2800 и 2400— 2300 см⁻¹ можно объяснить следующими причинами:

 а) максимумы в области 3800—3000 см⁻¹ связаны с колебаниями групп ОН, ассоциированных с ионами щелочных металлов или протонов;

б) максимумы в областях 3000—2800 и 2400—2300 см⁻¹ связаны с химическим составом маточного раствора, захваченного в процессе роста кварца, в частности, с наличием в нем моногалоидных соединений метана и углекислоты. Микроспектральным анализом в кварце обнаружен циан,



Рис. 7. Номограмма относительной интенсивности и положения полос поглощения в типичных кварцах разного генезиса

но методом ИК-спектроскопии обнаружить его не удалось, так как максимум полосы поглощения, соответствующий циану, лежит в области собственных колебаний решетки кварца; для точной корреляции данных ИК-спектроскопии с содержанием примесей в кварцах необходимы исследования в области низких температур.

4. По ИК-спектрам поглощения исследованные кварцы можно разделить на четыре группы в соответствии с их генезисом (рис. 7): І — из магматических глубинных пород (гранитов); ІІ — из близповерхностных магматических пород (кварцевых порфиров), а также β-кварц из пегматитов; ІІІ —из гидротермальных высокотемпературных жил (обычно сливной, смешанный α—β-кварц) и из центральных зон пегматитов; ІV—средненизкотемпературный гидротермальный и экзогенный α-кварц.

5. Интенсивность полосы поглощения в области 3600—3200 см⁻¹ возрастает от высокотемпературных к низкотемпературным кварцам, что свидетельствует о возрастающем количестве воды в кварце при понижении температуры его образования. Величина $(I_0 - I)/I_0$, характеризующая относительную глубину полосы поглощения, соответствующей частоте 3420 см⁻¹, позволяет судить о соотношении α - и β -модификаций кварца в «сливных» зернистых его агрегатах и проводить количественные определения β - и α -кварцев в гидротермальных жилах на пластинках толщиной 3—4 мм.

6. Полученные по ИК-спектрам поглощения данные о смешанном характере сливных кварцев (обр. 1153 и 32) согласуются с двойниковым строением этих кварцев, выявленным травлением плавиковой кислотой.

7. Наблюдаются различия и в области 2900—2400 см⁻¹. Причины появления полос в этой области требует дополнительных исследований.

8. ИК-спектры кварцев различного генезиса подтвердили данные химических и физических исследований о том, что кварцы хранят «память» о своем происхождении, т. е. характеризуют определенные физико-химические условия образования.

ЛИТЕРАТУРА

Барсанов Г. П., Гурьева Э. Я. О значении и методах исследования превращения α-β природного кварца. - В кн. «Минералы СССР». Вып. 15. Изд-во «Наука», 1964.

10

Гасоян М. С., Тютнева Г. К. Изучение спектров поглощения жильных кварцев в области трех микрон. — Труды МГИ, 1969. Григорьев Ив. Ф., Доломанова Е. И. Мезозойские гранитоиды Забайкалья и связь с

ними редкометального оруденения. — В кн. «Вопросы геологии Азии». Т. II. Изд-во AH CČCP, 1955.

Григорьев Ив. Ф., Доломанова Е. И. Генетические типы оловорудных месторождений Забайкалья. — Труды МГРИ, 1956, 29.

Доломанова Е. И., Успенская А. Б. Пьезоэлектрические свойства жильных кварцев оловорудных месторождений. — В кн. «Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений». Изд-во «Наука», 1970. Доломанова Е. И., Королев Н. В., Рюхин В. В. К методике микроспектрального опре-

деления состава жидкой фазы и растворимых в воде твердых осадков в вакуолях, заключенных в кварце. — Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 1. Доломанова Е. И., Гасоян М. С., Рудницкая Е. С. и др. Возможность применения мето-

да ИК-спектроскопии для определения температуры образования сливных жильных кварцев. — Докл. АН СССР, серия геол., 1970, 192, № 1. Соболев В. С., Хлестов В. В., Кепежинкас К. Б. Об использовании ориентировки квар-

ца для оценки температур минералообразования. — Докл. АН СССР, 1964, 154, № 6.

Тютнева Г. К. Применение метода инфракрасной спектроскопии к изучению кварцев. -В кн. «Физика горных пород и процессов. Тезисы докл. на заседании секции физики МОИП, июнь 1967 г.». Изд-во МГИ, 1967.

Успенская А. Б., Аббульманов И. Г., Доломанова Е. И. Зависимость скоростей распространения упругих и продольных волн в жильных кварцах оловорудных месторождений. — Изв. Высш. учебн. завед., геол. и разведка, 1969, № 11. Цинзерлинг Е. В. Искусственное двойникование кварца. Изд-во АН СССР, 1961.

Шефталь Н. Н. К вопросу о газово-жидких включениях в кварце как о геотермометрах и геобарометрах. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР. Изд-во АН СССР, 1956, вып. 12

Dodd D. M., Fraser D. B. The 3000-3900 cm⁻¹ absorbtion bands and anelasticity in kristalline α-quartz. — J. Phys. Chem. Solids. 1965, 26, № 4.

Kats A. Hydrogen in alpha-quartz. — Phil. Res. Rep., 1962, 17, № 1-2.

Saksena B. D. Interpretation of the infrared spektrum of α -quartz in the 3 μ region on the basis of lokalised modes due to substitutional impurites. -J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, № 12.

Wood D. L. Infrared absorbtion of defects in quartz. - J. Phys. Chem. Solids, 1960, 13.