

УДК 549.61 : 530 : 550.42

А.Б. БРИК, Д.К. ВОЗНЯК, И.А. КАЛИНИЧЕНКО, А.М. КАЛИНИЧЕНКО, Н.Н. БАГМУТ

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ И ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В КВАРЦЕ КАК ИНДИКАТОРЫ РТ-УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ

Методами масс-спектрометрии (LA ICP-MS) и электронного парамагнитного резонанса проведено изучение распределения элементов-примесей (Li, Al, Be, B, P, Ti, Mn, Fe, Ge) и парамагнитных центров (Al-O, Ti^{3+} , Ge^{3+}) в зональном монокристалле кварца из камерных пегматитов Вольни. Проанализированы возможности использования полученной информации для восстановления условий образования кварца.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение состава и мест локализации примесей в минералах имеет большое значение для решения широкого круга геологических задач. Содержание примесей в кварце, как правило, невелико. С помощью химических анализов в образцах кварца, кроме SiO_2 , можно обнаружить незначительное количество других оксидов, которые в основном присутствуют либо в виде небольших включений других минералов, либо в виде жидких заполнений пустот [1]. Кварц содержит и изоморфные примеси, такие как Ge и Al и другие элементы. Алюминий может замещаться по схеме $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + Li^+$ [1]. При синтезе кварца в исходную смесь добавляли 11 элементов, но в структуру вошли только Ge и Al. Бор влияет на скорость роста кристаллов [1]. Связь между параметрами кристаллической решетки и составом природного и синтетического кварца достаточно подробно изучена в работе [2].

Структурные примеси в кварце исследуют с помощью разных методов и прежде всего с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который в большинстве случаев позволяет однозначно установить наличие изоморфной примеси. Это относится к Al, Ge и Ti парамагнитным центрам (ПЦ), которые отражают и количество этих ионов входящих в структуру кварца [3-5 и др.]. В последнее время активно исследуют типоморфизм элементов-примесей и ПЦ в кварце [6-8 и др.]. Несмотря на многочисленные исследования типоморфных особенностей структурных дефектов и парамагнитных центров в кварце вопрос о том, какие параметры минералообразования отражают те или иные примеси и ПЦ, остается дискуссионным.

Цель данной работы - изучение взаимосвязи между валовым содержанием примесей и количеством соответствующих парамагнитных центров, а также выяснение, в какой мере примеси и ПЦ отражают РТ-условия образования кварца.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проведены на образце зонального кварца из камерных пегматитов Вольни. Одни участки этого образца претерпели $\beta \rightarrow \alpha$ фазовый переход, а другие сформировались в α -фазе. Исследованная пластинка кварца была вырезана из крупного (~ 20 кг) монокристалла приблизительно параллельно плоскости основного ромбоэдра. Температура образования зон кристалла оценена по температуре гомогенизации газовой-жидких включений [9]. Для снятия спектров ЭПР образцы дробились до фракции 0,25-0,5 мм.

Основными методами исследования были масс-спектроскопический анализ на основе методики LA ICP-MS и ЭПР. Масс-спектрометрические измерения проведены на спектрометре ЭЛЕМЕНТ-2 с лазерной абляцией. Анализировались участки кристалла за пределами залеченных трещин. В качестве эталона использовался NIST 612 с коррекцией данных по содержанию кремния (внутренний эталон). Спектры ЭПР записаны на радиоспектрометре РЭ-1306 (длина волны $\lambda = 3,2$ см) при $T = 77$ и 300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Валовое содержание элементов-примесей в исследованных образцах кварца приведено в таблице, в которой представлены данные для семи зон исследованной пластинки. Абсолютные концентрации Al достигают 250 миллионных долей (м. д.), Li - 110 м. д. для высокотемпературной зоны и уменьшаются до 9 и 5 м. д. - в низкотемпературной зоне. Превышение значения концентрации Al над Li составило приблизительно 1,7-3,0 с небольшой тенденцией роста этого отношения с повышением температуры кристаллизации α -кварца и значительным разбросом значений для $\beta \rightarrow \alpha$ -кварца (таблица). Этот разброс значений вряд ли связан с погрешностями измерений, поскольку три измерения в узкой полоске VI зоны показали близкие значения с относительной погрешностью $\pm 10\%$. Между валовыми содержаниями Al и Li наблюдается практически линейная зависимость для α -модификации и прямая корреляционная связь для $\beta \rightarrow \alpha$ -кварца.

Концентрация Al-O⁻-центров, отражающих количество алюминия в структурных позициях, прямо коррелирует с температурой образования кварца и валовым его содержанием. Характерно, что для α -кварца наблюдается соответствие между ростом валового содержания и концентрацией Al-O⁻-центров, а в $\beta \rightarrow \alpha$ -кварце при значительном росте валового содержания образуется незначительное количество этих центров (таблица). Парамагнитные центры O_2^{3-} (Al), которые связаны с ионами алюминия в каналах структуры, не обнаружены в I и II зонах кристалла, а начиная с III зоны их концентрация линейно увеличивается с ростом валового содержания Al.

Валовое содержание Ge показало слабую тенденцию снижения по мере уменьшения температуры образования кварца, но для α -кварца оно начало расти и достигло максимума в зоне I, т. е. в конце роста кристалла (таблица). Если в начале роста кристалла концентрация Ge была в 40 раз меньше концентрации Al, то в конце процесса кристаллиза-

Содержание элементов-примесей (м. д.), Ti^{3+} и $Al-O^-$ -центров (отн. ед.) в кварце

Зона	Точка анализа	Li	Al	Be	B	P	Ti^{3+}	Ti	Mn	Fe	Ge	$Al-O^-$
I, α	1 (1)	5,56	9,54	He обн.	11,6	6,20		0,04	0,003	He обн.	3,10	
	2 (2)	4,55	7,93	" "	9,64	5,00	0,01	0,06	0,006	" "	2,35	0,12
II, α	3 (4)	5,45	10,01	0,02	9,11	5,70		0,72	He обн.	" "	1,91	
	4 (12)	5,95	12,56	0,08	6,53	4,20		1,20	" "	" "	1,57	
	5 (16)	6,23	14,99	0,05	19,3	2,76		1,26	" "	" "	1,77	
	6 (22)	6,91	15,01	0,07	8,81	1,18		1,32	0,005	" "	1,84	
	7 (26)	8,05	15,56	0,07	5,92	1,19		1,84	He обн.	" "	1,21	
	8 (31)	10,22	19,48	0,15	5,37	2,30	0,07	2,17	" "	" "	1,28	0,4
III, α	9 (34)	15,81	35,65	0,20	4,75	1,00		3,50	0,008	" "	1,27	
	10 (35)	15,54	34,44	0,22	4,25	0,20		3,46	n/o	" "	1,21	
	11 (47)	28,00	71,12	0,27	3,43	1,52		4,22	0,028	" "	1,70	
	12 (54)	27,12	68,62	0,51	3,97	53,7		3,02	0,020	45,6	1,29	
	13 (60)	48,43	122,05	0,52	5,63	4,47	0,10	2,75	0,030	He обн.	2,00	1,3
	14 (63)	41,33	126,77	0,57	4,41	1,95	0,07	5,25	0,060	" "	1,51	1,6
IV, β	15 (69)	71,79	141,95	0,52	5,86	3,70		3,50	0,050	" "	1,86	
	16 (89)	65,37	215,11	0,46	5,61	1,68	0,27	2,55	0,060	1,02	1,78	1,7
VI, β	17 (102)	99,79	241,62	0,48	5,30	5,67		2,81	0,130	1,98	1,95	
	18 (102)	111,52	249,19	0,53	3,98	2,15		3,10	0,250	3,18	1,80	
	19 (102)	109,98	261,93	0,65	4,43	3,36	0,18	3,60	0,200	3,38	2,01	1,8
VII, β	20 (114)	81,79	228,07	0,47	6,67	2,30	0,21	2,54	0,130	2,00	1,33	2,03

Примечание. α и β указывают α - и β → α -кварц соответственно, в скобках указано расстояние от края кристалла в мм. Относительная погрешность измерений ± 10 %.

ции содержания этих элементов приблизительно равны. Это указывает на то, что на заключительной стадии роста кристалла произошло не только понижение температуры, но и изменение состава флюида.

Элементы группы железа и Be захватываются структурой кварца в малых количествах - единицы и доли м. д. (таблица). Зависимость концентраций Mn и Fe от расстояния до центра кристалла свидетельствует о том, что они локализованы не в структурных позициях. Значительное количество этих элементов характерно для высокотемпературной модификации кварца.

Концентрация титана и бериллия закономерно изменяется с повышением температуры кристаллизации. В α -кварце наблюдается практически линейный рост концентрации Ti с максимумом в переходной зоне III. В β - α -кварце прослеживается слабая тенденция снижения концентрации Ti при значительном разбросе значений даже в узкой зоне VI (таблица). Изменение концентрации при изменении температуры указывает на то, что на начальных стадиях кристаллизации, по-видимому, концентрация Ti во флюиде была непостоянной и поэтому не коррелирует с температурой образования. Концентрация парамагнитных центров Ti^{3+} в целом изменяется так же, как и валовое содержание Ti. Их концентрация значительно выше в высокотемпературной модификации, чем в низкотемпературной при значительном разбросе значений в первой. Из этой тенденции выпадают данные для зоны IV, в которой отмечено максимальное содержание Ti при низкой концентрации ПЦ (таблица). Концентрация Be из-

меняется так же, как и Ti, но его содержание почти на порядок меньше концентрации Ti и вопрос о форме вхождения Be в кварц остается открытым.

Из всех элементов-примесей только концентрации B, P и Ge возростали при понижении температуры кристаллизации кварца. Изменение содержания B, P и Ge с понижением температуры происходит синхронно во всем температурном интервале (таблица). Наблюдается тенденция уменьшения содержания B при понижении температуры вплоть до III зоны, а P и Ge - до II, причем в высокотемпературных зонах имеет место значительный разброс значений, особенно для P. Так, для узкой зоны VI в трех рядом расположенных точках концентрация фосфора в центральной точке - 2,15 м. д., а на 3 мм слева и справа она равна 5,67 и 3,36 м. д. соответственно. Разброс значений для B - 5,30; 3,98; 4,43 м. д. заметно меньший и совсем незначительный для Ge - 1,95; 1,80 и 2,01. Для P отмечается и максимальный выброс значений (53,7 м. д.) в III зоне, а для B - (19,3 м. д.) - во II зоне (таблица). Между средним по зоне содержанием германия и средним содержанием Ge^{3+} (ПЦ) прослеживается слабая корреляция. Изменение содержания Ge^{3+} (ПЦ) по зонам этого кристалла приведено в [9].

Изотопное отношение $^{28}Si/^{30}Si$ для низкотемпературного кварца - 29,64, а для высокотемпературного - 30,28 достаточно хорошо согласуются с литературными данными - 29,68 и 29,86 соответственно [1]. Эти данные служат дополнительным подтверждением того, что данный кристалл состоит из α - и β - α -модификаций кварца.

Полученные экспериментальные результаты по валовому содержанию Al и Li показали, что основной микроизоморфный ряд $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + Li^{+}$ хорошо выполняется и для обеих модификаций кварца в целом. Отклонение от этой схемы заключается в том, что отношение Al/Li для всех образцов, близкое не к 1, а изменяется от 1,7 до 3,0, т. е. структура кварца захватывает Al заметно больше, чем Li. Сравнение концентрации ПЦ Al-O⁻ и валового содержания Al показывает, что в α -кварце концентрация этих центров возрастает в 20 раз, а общее содержание алюминия только в 3 раза (зоны I-III). В β - α -кварце наблюдается обратное соотношение - количество ПЦ возрастает на 20 %, а общее содержание алюминия в два раза.

Другими наиболее распространенными примесями в кварце являются изовалентные ионы Ti^{4+} и Ge^{4+} и связанные с ними парамагнитные центры. Изоморфное замещение кремния германием в кварце доказано многочисленными исследованиями германиевых центров методом ЭПР. Между валовым содержанием Ge и концентрацией Ge (ПЦ) установлена слабая корреляция, однако и первый, и другой параметры одинаково отражают условия кристаллизации кварца. В модели ПЦ предполагается наличие кислородной вакансии вблизи Ge (предцентр) и поэтому рост концентрации центров отражает и рост кислородных вакансий. Этот тезис подтверждается визуально наблюдаемыми следами растворения I и II зон. Таким образом, валовое содержание Ge отражает изменение флюидного режима, а концентрация германиевых ПЦ указывает еще и на изменение кислотности - щелочности флюида.

Данных об изоморфизме кремния и титана недостаточно, хотя методом ЭПР наличие такого изоморфизма убедительно доказано. Сомнение вызывает количество изоморфного Ti, так как ионные радиусы кремния (0,41 Å) и титана (0,68 Å) существенно различны. Полученные зависимости валового количества Ti и титановых ПЦ в кварце от температуры кристаллизации свидетельствуют о том, что такой изоморфизм носит ограниченный характер. Кроме того, сравнение зависимости количества Li и Ti от температуры указывает на принципиальное их сходство (таблица). При низкой температуре их количество практически линейно возрастает с ростом температуры, а начиная с III переходной зоны наблюдается разброс значений в меньшей мере для Li и в большей - для Ti. Ионные радиусы этих элементов близки, а поскольку Li локализован в структурных каналах, то по аналогии можно полагать, что часть ионов Ti также занимают эти позиции. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что содержание Ti до 2 м. д. отражает его изоморфную форму, а при более высоких значениях Ti входит и в рассеянной форме. Следовательно, валовое содержание Ti в α -кварце хорошо отражает температуру его кристаллизации вплоть до температуры фазового перехода. Содержание Be в кварце отражает температуру его кристаллизации так же, как и содержание Ti. Ионный радиус Be^{2+} (0,31 Å) позволяет ему занимать кремниевые позиции, но валентность является препятствием для изоморфизма ион на ион. Возможно, Be входит в структуру кварца, как в бериллосиликатах, с образованием двух типов тетраэдров SiO_4 и BeO_4 .

Ионы Mn и Fe захватываются практически только высокотемпературной модификацией кварца и их содержание можно использовать в качестве геотермометра в температурном интервале выше фазового перехода (873 K).

Несколько необычными оказались зависимости содержания B, P и Ge от температуры кристаллизации кварца. С понижением температуры содержание этих элементов падает до III зоны, а затем возрастает, причем для всех трех элементов содержание в конце кристаллизации примерно в два раза выше, чем в начале. Для парамагнитных центров Ge^{3+} раньше [9] наблюдалась аналогичная зависимость в этом кристалле и было высказано предположение, что при формировании I и II зон произошло обогащение флюида ионами Ge. С учетом полученных зависимостей можно предположить, что при этом произошло обогащение флюида еще и ионами B и P.

ВЫВОДЫ

1. Валовое содержание примесных ионов Al и Li в кварце прямо отражает температуру его кристаллизации и может использоваться в качестве геотермометра. Концентрация A-O⁻-центров в кварце находится в корреляционной зависимости с валовым содержанием Al и может использоваться для оценки температуры кристаллизации кварца.
2. Валовое содержание Ti и титановых парамагнитных центров находится в корреляционной зависимости для α -модификации кварца и может использоваться при его разделении на низко- и высокотемпературные разности.
3. Концентрации B, P и Ge в кварце в большей мере отражают флюидный режим минералообразования, чем температуру его кристаллизации. Установлена слабая корреляция между концентрацией Ge и концентрацией Ge^{3+} (ПЦ).
4. Ионы железа и марганца захватываются преимущественно высокотемпературным кварцем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 4. - М.: Мир, 1966. - 482 с.
2. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах. - Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1964. - 239 с.
3. Матяш И.В., Брик А.Б., Заяц А.П., Мазыкин В.В. Радиоспектроскопия кварца. - Киев: Наук. думка, 1987. - 167 с.
4. Раков Л.Т. Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце // Геохимия. - 2005. - № 11. - С. 1196-1207.
5. Муссеев Б.М. Природные радиационные процессы в минералах. - М.: Недра, 1985. - 174 с.
6. Maschmeyer D., Neimann K., Hake H. et al. Two Modified Smoky Quartz Centers in Natural Citrine // Phys. Chem. Minerals. - 1980. - 6, No 2. - P. 146-156.
7. Лютоев В.П., Силаев В.И. Типоморфизм парамагнитных центров в структуре кварца из уральского редкометалльного месторождения // Минерал. журн. - 2008. - 30, № 2. - С. 64-74.
8. Раков Л.Т. Рассеянные примеси в кварце // Структура и разнообразие минерального мира: Материалы Междунар. сем. - Сыктывкар, 2008. - С. 265-266.

9. Возняк Д.К., Павлюшин В.І., Калініченко А.М., Багмут М.М. Парамагнітні центри в кварці як індикатори його генезису (на прикладі зонального кварцу заноришевих пегматитів Волині) // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. - 2002. - № 52, вип. 1. - С. 109-114.

РЕЗЮМЕ

Методами мас-спектрометрії (LA ICP-MS) і електронного парамагнітного резонансу проведено дослідження розподілу елементів-домішок (Li, Al, Be, B, P, Ti, Mn, Fe, Ge) і парамагнітних центрів (Al-O, Ti³⁺, Ge³⁺) у зональному монокристалі кварцу з камерних пегматитів Волині. Проаналізовано можливість використання отриманої інформації для відновлення умов утворення кварцу.

УДК 549.903:538.955:539.219.3

A.B. BRIK, V.V. RADCHUK

STRUCTURE AND PROPERTIES OF BIOMINERALS LOCALIZED IN HUMAN ORGANISM

The properties of nanoscale solid-state particles localized into high- and weakly mineralized biological tissues are considered. For high-mineralized tissues (tooth enamel, bone) the problems, bound with hierarchy of an internal structure, anisotropy of their structure and impurity crystalline phases are discussed. For weakly mineralized tissues (brain tissues) the anomalous resonance signals (caused by particles with magnetic ordering), which have unique dynamic characteristics are described. The possible applications of the results for solution problems, connected with mineralogy, ecology and medicine are discussed.

INTRODUCTION

More than fifty minerals of different types have been discovered in human organism [1, 2]. The most widely spread biogenic minerals are calcium phosphates, carbonates and oxides, including ferric oxides. Inorganic solid-state particles are formed into organic matrix as a result of the biomineralization processes [1, 2]. Physiological (normal) and pathological mineralization takes place in human organism. Bones and teeth are the result of physiological mineralization. Different types of stones in kidney and other organs are the examples of pathological mineralization. Significant efforts were made for investigation of the biominerals and mineral inclusions into biological tissues [3-6]. Nevertheless, many important issues concerning the structure and properties of the nanoscale solid-state particles are still investigated insufficiently. In the present paper some general characteristics of biominerals as a special class of substances are described. Main attention in the paper devoted to data obtained by electron paramagnetic resonance. The possible using of the results for solving different type fundamental and applied problems is discussed.

INTERNAL CONSTRUCTION OF THE BIOMINERALS

The biominerals are complex multicomponent systems. The processes in the systems can be explained only with account of hierarchy of their internal construction. The tooth enamel is the most highly mineralized tissue of a human organism. Some peculiarities of the internal structure of tooth enamel are illustrated in Fig. 1. In the mineral component of tooth enamel one

SUMMARY

Mass-spectrometry (LA-ICP-MS) and electronic paramagnetic resonance (EPR) methods have been used for the study of distribution of impurities (Li, Al, Be, B, P, Ti, Mn, Fe, Ge) and paramagnetic centres (Al-O, Ti³⁺, Ge³⁺) in zonal single-crystal quartz from Volyn breast pegmatite. Application of the obtained information for decision of geological problems have been analysed.

*Институт геохімії, мінералогії і рудообформування ім. Н.П. Семененко НАН України, г. Київ
e-mail: abrik@igmof.gov.ua*

can identify enamel prism and nanocrystals, which immersed into organic matrix. The dimensions of nanocrystals fall into the intervals: length 100-200 nm and cross dimensions 15-20 nm.

The bone tissue has essential distinctions in comparison with enamel because bones have cells, nerves and blood vessels. Despite distinctions in the internal construction of bones and enamel, some essential peculiarities of their internal construction are similar. The mineral component of these biominerals is represented by small isolated solid-state particles with dimensions in the range of nanometers. The mineral solid-state particles of the tissues are immersed into water organic matrix, which operates their properties. Both tooth enamel and bones have a barrier layer, which control the mass transfer processes into the solid-state particles. The hierarchy of internal construction of the biominerals determines the local and macroscopic properties of the biological tissues.

The biominerals should be considered as mineral-organic nano-associated (MONA) systems. The role of structural units in the MONA system play nanocrystals (NCR), organic layers (ORG) and barrier layers (BL), located between the mineral and organic subsystems. The electrical charge of the subsystems can be varied in time due to chance of external conditions [3]. Just electrical charges of the nano-scale subsystems control the mass-transfer processes between an organic and mineral matter of biominerals. The organic matrix can effectively operate properties of nanocrystals (and biomineral as a whole) if the full energy of the mineral particles and their surface energy are commensurable.