

УДК 553.87

ВОДОСОДЕРЖАЩИЕ ДЕФЕКТЫ В РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ДЕФОРМИРОВАННОМ ЖИЛЬНОМ МОЛОЧНО-БЕЛОМ КВАРЦЕ ЛАРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (Южный Урал)

М.А. Корекина¹, С.Н. Шанина², А.Н. Савичев¹, Е.А. Панкрушина³,
М.В. Штенберг¹, Р.С. Морозов⁴, Д.А. Артемьев¹

¹ Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
456317, Миасс, Ильменский заповедник, Россия

² Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН,
167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Россия

³ Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН,
620110, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, Россия

⁴ Южно-Уральский государственный университет, 454080, Челябинск, просп. Ленина, 76, Россия

Для оценки распределения, содержания и состава водосодержащих дефектов в разной степени деформированном жильном молочном-белом кварце Ларинского месторождения использованы методы ИК- и рамановской спектроскопии, а также газовой хроматографии. Проанализированы слабодеформированный кварц и кварц с интенсивной полигонизацией и перекристаллизацией, в которых вода присутствует в молекулярной форме, в трещинах, каналах, межзерновом пространстве, а также в составе флюидных включений. Содержание водосодержащих дефектов, по данным ИК-спектроскопии и газовой хроматографии, уменьшается в ряду от слабодеформированного первично-зернистого крупногигантозернистого кварца до заблокированного и перекристаллизованного. Полученные результаты свидетельствуют о высвобождении воды в процессе перекристаллизации вдоль вновь образованных границ зерен путем диффузии и дальнейшей ее гомогенизации для достижения равновесного состояния. Содержание газов также зависит от степени деформационных изменений в образцах и уменьшается от крупногигантозернистых разностей до интенсивно деформированных кварцев с большим содержанием перекристаллизованных зерен.

Кварц, ИК- и рамановская спектроскопия, газовая хроматография, катаклаз, вода

WATER-CONTAINING DEFECTS IN VARIOUSLY DEFORMED MILKY-WHITE VEIN QUARTZ OF THE LARINO DEPOSIT (South Urals)

M.A. Korekina, S.N. Shanina, A.N. Savichev, E.A. Pankrushina,
M.V. Shtenberg, P.S. Morozov, D.A. Artemiev

The methods of Infrared (IR) and Raman spectroscopy, as well as gas chromatography, were used to assess the distribution, content and composition of water-containing defects in variously deformed milky-white vein quartz of the Larino deposit. Weakly deformed quartz and quartz with intensive polygonization and recrystallization, in which water is present in molecular form, in fractures, channels, intergranular space, as well as in the composition of fluid inclusions, are analyzed. The content of water-containing defects, according to IR spectroscopy and gas chromatography, decreases in a series from weakly deformed primary granular coarse-grained quartz to blocked and recrystallized. The obtained results indicate the release of water during recrystallization, along the newly formed grain boundaries by diffusion and further homogenization to achieve an equilibrium state. Gas content also depends on the degree of deformation changes in samples and decreases from large coarse-grained differences to intensely deformed quartz with a high content of recrystallized grains.

Quartz, IR and Raman spectroscopy, gas chromatography, cataclasis, water

ВВЕДЕНИЕ

Природный кварц широко используется для нужд медицинской, авиационной, электронной, полупроводниковой и многих других наукоемких отраслей промышленности. Он является сырьем для производства таких материалов как оптоволокно, прозрачное кварцевое стекло, поликремний, кварцевые тигли и т. д. [Ryzhkov, 2020]. Свойства полученных материалов напрямую зависят от наличия воды и гидроксильных групп в исходном кварцевом сырье, так как их присутствие ухудшает качественные

© Корекина М.А., Шанина С.Н., Савичев А.Н., Панкрушина Е.А., Штенберг М.В., Морозов Р.С., Артемьев Д.А., 2024

✉ e-mail: maria@mineralogy.ru

характеристики и функциональные возможности полученных материалов, тем самым значительно ограничивая сферы их применения. Так, присутствие воды в кварце может повлиять на гидролитическое ослабление в наплавленных кварцевых стеклах за счет гидролиза связи Si-O, что приводит к снижению его вязкости и, соответственно, деформации кварцевых тиглей при воздействии высоких температур [Baron et al., 2015; Stünitz et al., 2017]. Кроме того, присутствие водорода из воды или OH-групп вызывает образование газов, которые остаются в кварцевых стеклах в виде разноразмерных пузырей [Игуменцева, 2012].

Молочно-белый кварц, генетически имеющий промышленно допустимое содержание элементов-примесей, является перспективным сырьем для получения глубокообогащенных кварцевых концентратов. Однако, несмотря на низкое содержание элементов-примесей, в кварце присутствует большое количество флюидных включений (ФВ) и других водосодержащих дефектов, локализующихся в микротрещинах, микропорах, межзерновых границах [Aines, Rossman, 1984; Cordier et al., 1994; Fukuda et al., 2009; Biro et al., 2016].

Флюидные включения микронного размера, расположенные по трещинам и в объеме зерна, а также вдоль межзерновых границ, представляют собой полости, содержащие палеофлюиды [Roedder, 1984]. В кварце ФВ возникают при гидротермальном минералообразовании и/или при последующих процессах, связанных с изменением давления и/или температуры. Флюидные компоненты состоят преимущественно из водных растворов с различной концентрацией K^+ , Na^+ и Cl^- , а также газов CO_2 , CH_4 и N_2 [Roedder, 1984].

Содержание и локализация водосодержащих дефектов в кварце зависит от степени деформационных изменений кварцевых агрегатов, таких как трещиноватость, полигонизация, перекристаллизация и т. д. В связи с этим важным является понимание высвобождения молекулярной воды, гидроксильных групп и флюидных включений в процессе деформационных изменений в кварцевых агрегатах. Основная задача данного исследования заключается в оценке распределения, содержания и состава водосодержащих дефектов в молочно-белом кварце Ларинского месторождения с использованием методов колебательной спектроскопии (инфракрасной) и спектроскопии комбинационного рассеяния, а также газовой хроматографии.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛАРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ларинское месторождение гранулированного кварца тяготеет к западному экзоконтакту одноименного гранитогнейсового купола (Южный Урал). Месторождение известно с 1963 г., когда было получено первое положительное заключение о пригодности гранулированного кварца данного района для плавки прозрачного кварцевого стекла [Евстропов и др., 1995]. Краткое геологическое описание месторождения приведено по материалам [Пужаков и др., 2018; Жданов и др., 2018; Сначев и др., 2022].

Ларинский гранитогнейсовый купол приурочен к границе Арамилско-Сухтелинской и Магнитогорской мегазон и представляет собой антиклинальную структуру, в центральной части которой вскрыты Первомайский и Ларинский гранитные массивы, относимые к варшавскому комплексу ($pC_{1-2}v$). Сланцевое обрамление представлено отложениями булатовской толщи (S_1-D_1bl): амфиболитами, гранат-слюдистыми сланцами, гранат-амфиболовыми плагиосланцами, графитистыми кварцитами и кремнисто-углеродистыми сланцами (рис. 1). Границами раздела ядра и обрамления является кольцевой Ларинский разлом. В купольной части широко представлены трассирующиеся телами метагипербазитов поперечные, диагональные и дугообразные нарушения. Региональный метаморфизм в породах купола имеет четко выраженную зональность [Жданов и др., 2018]. Минеральные парагенезисы амфиболитовой фации сменяются эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фациями на расстоянии нескольких километров.

Кварцевые жилы распространены преимущественно в западном эндоконтакте Ларинского массива (см. рис. 1). В пределах месторождения выявлено более 650 кварцевых проявлений, в том числе четыре зоны и 282 единичные жилы в коренном залегании. По онтогеническому типу слагающего их жильного кварца известные жильные тела коренного залегания подразделяются на две группы, образованные: гранулированным молочно-белым кварцем (43 %); первично-гигантозернистым молочно-белым кварцем (57 %) [Евстропов и др., 1995].

Месторождение представлено двумя морфологическими типами жил: единичными кварцевыми телами и кварцево-жильными зонами. Изученные нами жилы молочно-белого кварца трассируют фрагменты обрамляющих Ларинский купол кольцевых разломов и залегают преимущественно среди пород булатовской толщи, представленных графитистыми кварцитами и кремнисто-углеродистыми сланцами.

Жильные тела молочно-белого кварца имеют линзовидную форму субмеридионального простирания в виде ветвящихся зон, состоящих из нескольких параллельных или кулисообразных тел, расположенных в продолжении друг друга. Размеры кварцевых жил по простиранию от первых метров до 80—100 м при мощности 1—3 м.

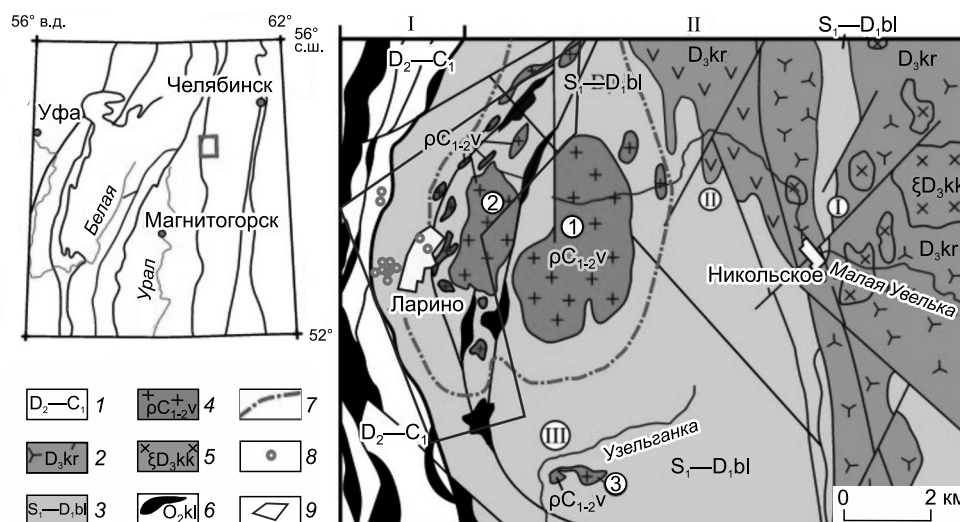


Рис. 1. Геологическое строение Ларинского купола.

По материалам [Сначев и др., 2022] с упрощением авторов.

Цифры в кружках: 1 — Первотайский гранитный массив, 2 — Ларинский гранитный массив. Структурно-формационные зоны: I — Уйско-Новооренбургская, II — Кочкарско-Адамовская. I — вулканогенно-осадочные комплексы, нерасчлененные; 2 — краснокаменная толща, вулканомиктовые песчаники и алевролиты, туфы кислого состава, трахибазальты и их туфы; 3 — булатовская толща, углеродистые сланцы и алевролиты; 4 — варшавский комплекс, граниты мусковитовые с гранатом, гранитогнейсы; 5 — краснокаменный комплекс, сиениты, кварцевые монцодиориты; 6 — куликовский комплекс, серпентиниты аподунитовые, апогартбургитовые; 7 — граница амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций метаморфизма; 8 — опробованные кварцевые жилы; 9 — контуры Ларинского месторождения гранулированного кварца, по [Евстропов и др., 1995].

Жильная масса представляет собой крупнокристаллический массивный кварц молочно-белого цвета, структурно-текстурный узор которого образован в результате брекчирования первичной произвольно-шестоватой (друзовой) структуры. Кристалличность кварца определена по хорошо проявленным фрагментам индукционных граней. Размеры отдельных индивидов короткопризматического облика с отсутствием преобладающего направления роста достигали 10—15 см в поперечнике.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Из образцов молочно-белого кварца Ларинского месторождения изготовлены петрографические шлифы и плоскополированные пластины на оборудовании BuehlerPetroThin. Толщина кварцевых пластин 0.3—0.5 мм. Оптические исследования шлифов выполнены на микроскопе Axiolab (CarlZeiss).

Регистрация и первичная обработка ИК-спектров произведена на инфракрасном Фурье-спектрометре Irtaffinity-1S Shimadzu с программным обеспечением LabSolutionsIR. Условия и параметры регистрации ИК-спектров: разрешение 4 см⁻¹, диапазон измерений от 400 до 4000 см⁻¹, количество сканов 40. Перед измерением регистрировался спектр поглощения фона (фактически спектр поглощения воздуха, через который проходит сигнал), после этого образец помещали в кюветное отделение для регистрации спектра. Расчет концентрации молекулярной воды и гидроксильных групп, связанных с алюминием, производился в соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера в интегральной форме с использованием коэффициентов [Kats, 1962; Kronenberg, 1994]:

$$C(H_2O) = k \cdot S \cdot M(H_2O) / M(SiO_2), \quad (1)$$

$$C(OH) = k \cdot S \cdot T_{coef} \cdot M(OH) / M(SiO_2), \quad (2)$$

где C — концентрация H_2O и OH -групп (г/т); k — калибровочный коэффициент 0.812 для OH -групп, 1.05 для H_2O ; S — площадь характеристической линии (см⁻²); T_{coef} — температурный коэффициент 2.7 для OH групп [Штенберг, Быков, 2011]; M — молекулярная масса H_2O , OH , SiO_2 , г/моль.

Исследования состава флюидных включений методом газовой хроматографии проведены в ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Состав газов определен на газовом хроматографе «Цвет 800» с приставкой для термического вскрытия включений. В работе использовались кварцевые навески массой 1 г, фракции +0.25...+0.5 мм. Нагрев образцов проводился при температуре 1000 °C в течение 3 мин

в кварцевом реакторе в атмосфере гелия. Предварительно кварцевая крупка прогревалась в токе гелия до 100 °С в течение 60 мин для удаления с поверхности кварцевой крупки сорбированной воды. Минимально определяемое содержание по основным компонентам составляет (г/т): $5 \cdot 10^{-3}$ для N_2 и CO , $8 \cdot 10^{-3}$ — CH_4 и CO_2 , 1.1 — H_2O и $2 \cdot 10^{-2}$ — H_2 . Вероятная относительная погрешность метода 16 %. Более подробно методика описана в работе [Петровский и др., 2008]. Выбор температуры нагрева кварцевой крупки до 1000 °С связан с присутствием в кварце включений мелких размеров, которые, как показали в своей работе В.А. Крейсберг с соавторами [2007], обычно вскрываются в высокотемпературной области (более 600 °С) за счет диффузии молекулярно дисперсной воды и воды из микровакуолей.

Изучение состава флюидов выполнено в ЦКП «Геоаналитик» ИГТ УрО РАН с применением рамановского спектрометра HoribaLabRam HR800 Evolution (дифракционная решетка 1800 шт./мм), оборудованного микроскопом Olympus BX-FM и Ar-лазером (длина волны излучения 488 нм) в режиме конфокальной съемки при пространственном разрешении не хуже 1 мкм и по глубине около 2 мкм, что приводит к эффективному объемному разрешению около 5 мкм³ для прозрачных образцов [Nasdala et al., 2010]. Калибровка спектрометра и оценка его спектрального разрешения выполнена с использованием линий рэлеевского рассеяния от возбуждающего лазера и спектральных линий неоновой лампы, достоверность (правильность) измерения параметров линий на спектрах (их положения и ширины), а также воспроизводимость результатов, доверительный интервал для оценки точности положения спектральной линии составляет $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ [Минералы-концентраторы..., 2020]; значение спектрального разрешения оптического тракта спектрометра в диапазоне 0—3500 см^{-1} оценено величиной $\sim 2 \text{ см}^{-1}$.

Измерения методом LA-ICP-MS спектроскопии проводились на плоскополированных кварцевых пластинах с помощью квадрупольного масс-спектрометра Agilent 7700x с программным комплексом MassHunter и лазерной приставкой NewWaveResearch UP-213. Был задействован УФ Nd:YAG-лазер с длиной волны 213 нм и настройками плотности потока 17.0—19.0 Дж/см², частотой повторений 20 Гц, газ-носитель в ячейке — He, скорости потока 0.65 л/мин. Анализ проводился с использованием точечного режима абляции с диаметром пучка 80 мкм. Для удаления приповерхностных загрязнений перед каждым анализом выполнялась предварительная абляция продолжительностью 3 с. Между анализами проводилась продувка ячейки и газовых каналов в течение 60 с. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась по эталонному международному стандартному образцу NISTSRM-612. Для расчета обращались к международному стандарту стекла SRM NIST-612. Расчет химического анализа проводился в программном комплексе Iolite с применением стандартных подходов, описанных в [Longerich et al., 1996] и использованием в качестве внутреннего стандарта $^{29}\text{Si} = 46.7 \text{ мас. \%}$. Погрешность анализов для большинства элементов с концентрациями в пределах 1—1000 г/т не превышает 5 отн. %.

Содержание алюминия в необогащенной кварцевой крупке изучено с применением метода ICP-OES спектроскопии (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, аналитики М.В. Штенберг, Р.Т. Зайнуллина). Исследования проведены на оптико-эмиссионном спектрометре Varian-720-ES с индуктивно связанной плазмой по утвержденной методике количественного химического анализа НСАМ № 499-АЭС/МС (редакция 2015 г.). Пробоподготовка включала отбор методом квартования кварцевой крупки массой $\sim 0.1 \text{ г}$ с растворением в 3 мл концентрированной HF квалификации ос. ч. Полученный осадок растворяли в 10 мл деионизованной воды и анализировали на комплекс элементов-примесей: K, Na, Al, Cr, Mg, Li, Cu и Ti. Для построения градуировочных кривых использовались растворы с концентрацией элементов 0.1, 1 и 10 г/т, приготовленные из мультиэлементных стандартов InorganicVentures (IV-21, IV-7). Измерения проводились в трех параллелях, стандартное отклонение составляло 10 отн. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В жилах молочно-белого кварца Ларинского месторождения нами выделены три различных по степени тектонического воздействия группы образцов кварца.

Первая группа представлена образцами крупногигантозернистого первично-зернистого кварца шестоватой текстуры, преобладающим в жильной массе (Lr8; Lr9; Lr10; Lr11; Lr13-3; Lr14 и Lr15). Эта группа включает в различной степени измененный процессами хрупкой деформации кварц в результате катаклаза кварцевых жил. Первично-зернистый характер молочно-белого кварца определен по хорошо проявленным фрагментам индукционных граней. В шлифах видны агрегаты грубозернистых субгидральных кварцевых кристаллов, небольшие скопления минерального вещества и газово-жидкие включения.

Под воздействием процессов метаморфизма кварцевые жилы претерпели ряд деформационных изменений, проявленных в виде дробления, полигонизации и перекристаллизации кварцевых зерен.

Вторая группа образцов (Lr4, Lr5 и Lr13) отражает различные стадии пластической деформации кварца — волнистое погасание зерен, полигонизацию, блокирование.

Третья группа (Lr1, Lr2, Lr3 и Lr7) характеризует перекристаллизацию кварца, в ходе которой был образован гранулированный кварц, представленный мелкими (до 0.8 мм) новообразованными зернами. Перекристаллизация происходит, как правило, по зонам трещиноватости.

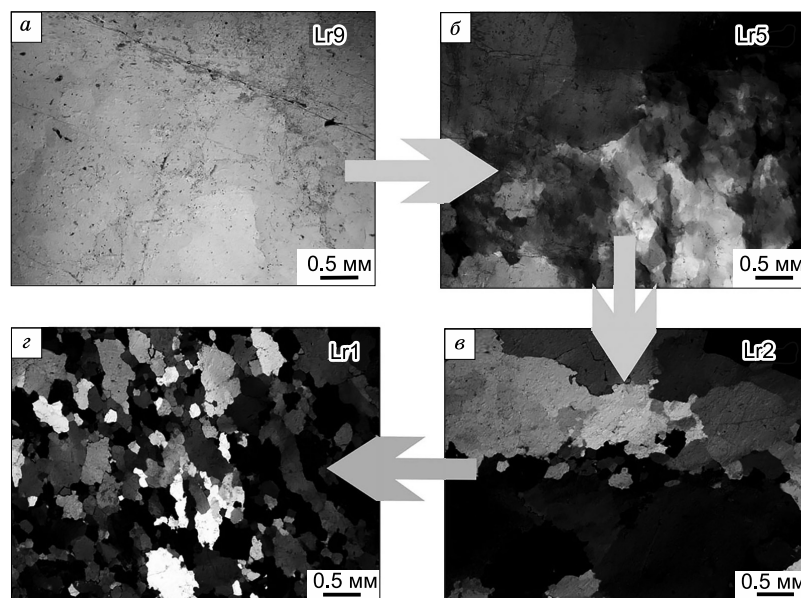


Рис. 2. Этапы преобразования кварцевых индивидов:

фрагмент индивида первично-зернистого крупногигантозернистого, шестоватого кварца (а); полигонизация индивида кварца (б); развитие новообразованных зерен вдоль линии трещины (в); линейная зона перекристаллизованного кварца (г).

Современный облик жильный кварц приобрел в результате событий (рис. 2): формирование раннего жильного кварца (а) → дробление раннего кварца с образованием катакластических структур (б) → проявление процессов пластической деформации: волнистое погасание, полигонизация (в) → перекристаллизация раннего кварца вдоль трещин и линейных зон с образованием более поздних, новообразованных зерен. В интенсивно деформированных участках перекристаллизованные зерна кварца размером > 0.8 мм, образованные вращением реликтовых зерен, составляют до 90—100 % объема шлифа (г).

На рисунке 3 показано соотношение содержания элементов-примесей в разной степени деформированных кварцах. Самыми распространенными элементами, по данным валового анализа, являются Al и K. Из диаграммы видно преобладание всех элементов-примесей в блокованном кварце.

В крупногигантозернистом шестоватом кварце преобладают первичные, крупные (до 30 мкм) флюидные включения, имеющие высокую плотность распределения в образцах и формирующие лен-

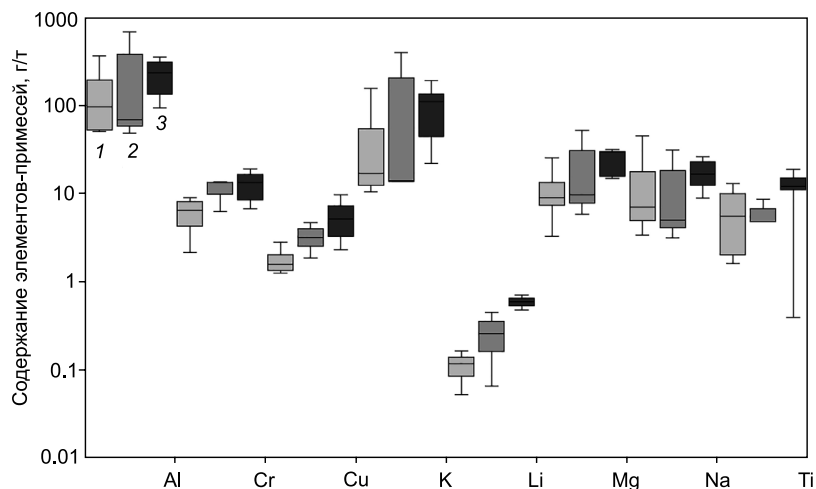


Рис. 3. Содержание элементов-примесей в разной степени деформированном кварце по данным ICP-OES спектроскопии:

1 — в перекристаллизованном (гранулированном кварце), 2 — в блокованном, 3 — в первично-зернистом шестоватом.

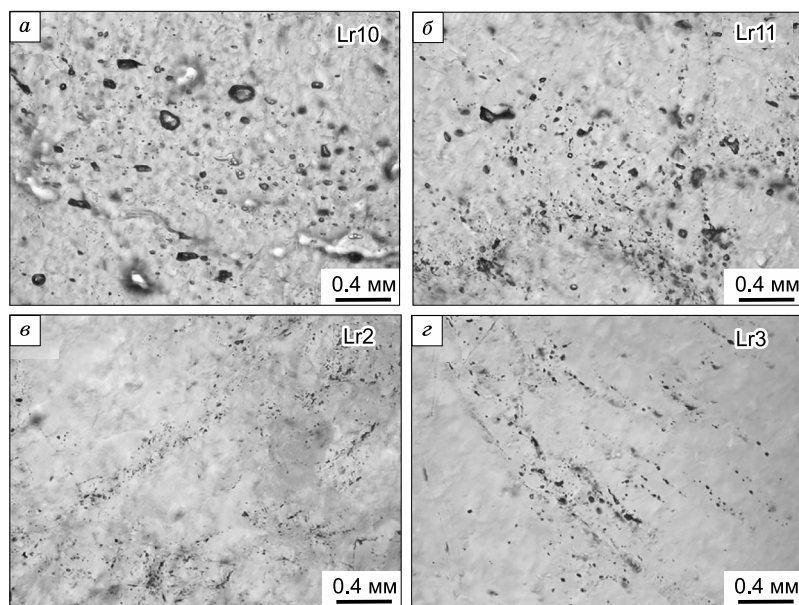
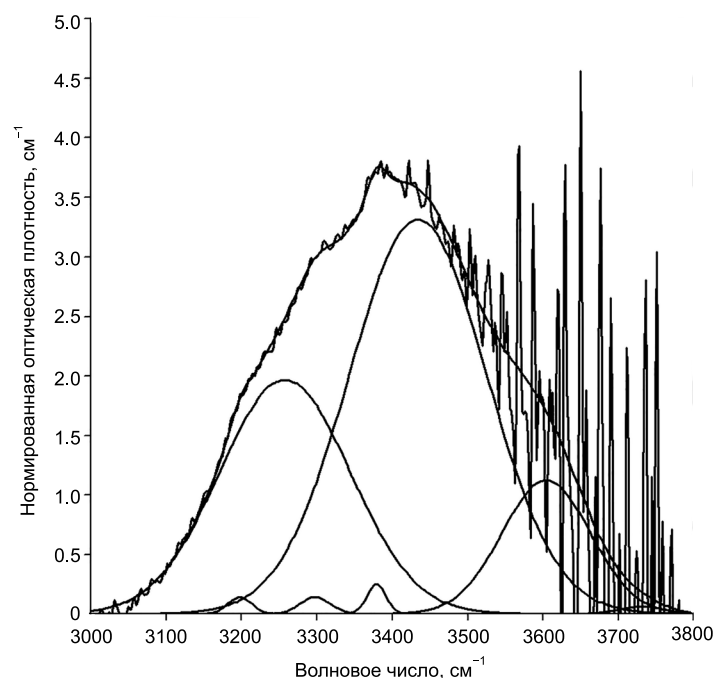


Рис. 4. Флюидные включения в крупногигантозернистом шестоватом кварце (Lr10, Lr11) и перекристаллизованном кварце (Lr2, Lr3).

a—г — пояснения см. в тексте.

точные скопления или отдельные поля (рис. 4, *a, б*). Форма включений в основном округлая, изометричная. В составе включений присутствуют жидкая и газовая фазы. Содержание газовой фазы составляет до 60 % объема включения. В перекристаллизованном кварце флюидные включения приурочены преимущественно к межзерновому пространству и трещинам залечивания, формируя цепочки, состоящие из мелких (до 7 мкм) округлых, реже эллипсовидных включений (см. рис. 4, *в, г*).

На рисунке 5 представлен характерный инфракрасный спектр поглощения кварца в области 3000—3800 см^{-1} . Он был рассчитан из ИК-спектра пропускания с учетом базовой корректировки и 100 % линии, а также толщины кварцевой пластины. Спектры в целом однообразны, основное отличие заключается в интенсивности полос. Анализ полос был выполнен в рамках одной модели с использованием программы PeakFit.



В спектре выделяются две широкие полосы с максимумами в области 3220 и 3400 см^{-1} , эти полосы относятся соответственно к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям связи O—H в молекулах воды [Aines, Rossman, 1984; Kronenberg, 1994]. Небольшие узкие полосы с максимумами 3200 и 3300 см^{-1} связаны с обертонами колебаний Si—O в решетке кварца. Узкая линия 3378 см^{-1} относится к колебаниям группировок Al—OH, атомы алюминия замещают атомы кремния в кристаллической решетке кварца, компенсация заряда происходит за счет атомов водорода [Kats, 1962]. Интерпретация полос в высокочастотной области 3600 и 3740 см^{-1} неоднозначна, это могут быть колебания OH-групп в тонкодисперсных

Рис. 5. Разложение ИК-спектра поглощения обр. Lr14 на составляющие линии гауссовской формы.

Таблица 1. Концентрация (С) воды, Al—ОН группировок и Al в кварце по данным ИК-спектроскопии, г/т

№ образца	С (H ₂ O)	С (Al—ОН)	Al
Крупногигантозернистый шестоватый кварц			
Lr8	65	2.2	3.5
Lr9	300	1.5	2.4
Lr10	185	1.3	2.1
Lr11	125	2.9	4.6
Lr14	160	3.1	4.9
Блокованный кварц			
Lr4	52	2.1	3.3
Lr5	61	2.4	3.9
Lr13	35	2.1	3.4
Перекристаллизованный (гранулированный) кварц			
Lr1	150	1.5	2.4
Lr2	67	1.1	1.7
Lr3	61	1.9	3.0
Lr7	21	1.3	2.1

Таблица 2. Концентрация элементов-примесей в кварце по данным LA-ICP-MS, г/т

Элемент	Li	Na	Mg	Al	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Σ
Крупногигантозернистый шестоватый кварц												
Lr10	0.25	4.70	1.30	7.91	3.90	4.13	0.58	0.25	11.00	0.21	0.55	35
Lr11	1.60	4.20	0.21	10.68	4.10	5.84	0.48	0.16	2.70	0.39	0.80	31
Lr14	0.11	7.40	1.60	9.99	2.60	3.63	0.81	0.30	2.00	0.31	0.76	30
Блокованный кварц												
Lr5	0.42	8.00	0.79	9.88	2.90	4.55	0.72	0.90	6.00	0.51	0.67	35
Lr13	0.33	0.90	0.01	5.42	3.50	7.32	0.53	0.40	1.80	0.27	0.56	21
Перекристаллизованный (гранулированный) кварц												
Lr1	0.04	8.30	0.11	5.89	7.20	7.30	1.29	0.76	2.00	0.30	0.46	34
Lr2	0.62	6.30	0.10	5.16	4.00	6.46	0.36	0.46	0.70	0.67	0.40	25
Lr3	0.65	0.44	2.20	5.70	1.50	5.74	0.43	0.67	0.90	0.31	0.40	19
Lr7	0.13	3.00	1.80	6.76	3.50	4.73	0.51	1.00	6.00	0.24	3.80	31

водородсодержащих минеральных включениях в кварце. Кроме того, их также приписывают к симметричным и антисимметричным колебаниям ОН-групп в силанольных группировках Si—ОН [Aines, Rossman, 1985; Kronenberg, 1994; Dalstein et al., 2017].

В таблице 1 приведены расчетные значения содержания водосодержащих группировок в кварце. Содержание H₂O в кварце изменяется в широких пределах от 21 до 300 г/т. Более высокие значения воды (65—300 г/т) присущи крупногигантозернистому шестоватому кварцу [Штенберг, 2014]. Для интенсивно деформированного кварца содержания воды меняются в интервале 21—150 г/т. Концентрация гидроксильных группировок Al—ОН и соответственно алюминия, входящего в структуру минерала, от типа кварца зависит незначительно. В двух образцах крупногигантозернистого кварца (Lr11, Lr14) наблюдаются повышенные содержания алюминия до 5 г/т. В остальных образцах концентрация Al варьирует от 1.7 до 3.5 г/т.

В таблице 2 приведены результаты элементного состава кварца, полученные с использованием метода локального изучения вещества (LA-ICP-MS) с визуально чистых участков в зернах кварца. Ранее было показано, что полученные данные близки к содержаниям структурных примесей в кварце, однако следует учитывать попадание в область абляции микропримесей и флюидных включений [Корекина и др., 2022]. Суммарное количество элементов-примесей по образцам варьирует в пределах от 19 до 35 г/т, незначительно меняясь поэлементно в зависимости от степени деформационных изменений в образцах.

По данным газовой хроматографии, основными компонентами флюидных включений являются вода и углекислый газ, также присутствуют азот, оксид углерода и углеводородные газы (табл. 3). Видны различия в общей газонасыщенности кварца в зависимости от степени деформации. При нагревании

Таблица 3. Содержание газов, выделившихся при нагревании кварца мкг/г (100—1000 °С), по данным газовой хроматографии

№ образца	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	ТУ	Σ
Шестоватый крупногигантозернистый кварц							
Lr6	0.72	5.15	18.85	217.1	1.14	3.34	246
Lr8	1.86	2.69	88.10	115.5	1.66	4.35	214
Lr9	1.80	2.87	36.96	253.9	0.97	3.76	300
Lr10	2.87	2.87	223.17	459.1	0.74	2.13	691
Lr11	2.63	2.42	123.12	283.9	0.84	2.85	416
Lr13-3	1.09	1.13	32.55	129.4	1.18	4.69	170
Lr14	0.61	3.91	84.49	124.2	1.45	4.23	219
Lr15	1.15	3.14	117.78	155.4	2.01	7.36	287
Блокованный кварц							
Lr4	0.94	2.67	30.21	57.1	1.25	4.97	97
Lr5	1.11	1.41	72.09	58.1	0.83	2.41	136
Lr13	0.15	1.00	74.04	52.6	1.37	5.32	134
Перекристаллизованный (гранулированный) кварц							
Lr1	0.19	2.07	27.23	57.6	1.17	2.66	91
Lr2	0.20	0.30	26.22	49.8	0.93	4.02	81
Lr3	0.79	2.03	14.38	52.0	0.72	3.09	73
Lr7	1.55	1.44	19.11	47.2	0.93	3.72	74

Примечание. ТУ — суммарное содержание тяжелых углеводородов состава C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈.

первично-зернистого шестоватого крупногигантозернистого кварца от 100 до 1000 °С суммарные содержания выделившихся газов меняются по образцам от 170 до 691 мкг/г, при среднем значении по группе 318 мкг/г. В блокованном кварце содержания выделившихся газов варьируют от 97 до 136 мкг/г, в то время как в перекристаллизованных образцах данные значения ниже и составляют 73—91 мкг/г (см. табл. 3).

Методом рамановской спектроскопии локально изучен газовый состав флюидных включений и оценена плотность углекислоты. Для исследования произвольным образом выбирали двухфазные флюидные включения размером более 10 мкм преимущественно круглой или вытянутой формы (включения меньшего размера не рассматривались так как фокусирование лазерного луча внутри образца приводит к значительному ухудшению объемного разрешения). Увеличение эффективного объема происходит при измерении флюидных включений на разной глубине от поверхности образца [Nasdala et al., 2010].

Спектр рамановского рассеяния, полученный в газовой фазе типичного флюидного включения, представлен на рис. 6. На спектре видны узкие моды, связанные с матричным кварцем 1082—1160 см⁻¹, а также растворенным газом CO₂ 1281—1386 см⁻¹. Других составляющих во всех изученных флюидных включениях не обнаружено, что в целом не исключает их присутствие. Пределы обнаружения отдельных компонентов в одном флюидном включении зависят от нескольких факторов, в том числе от размера и геометрии флюидных включений [Frezzotti et al., 2012]. Согласно [Pasteris et al., 1988; van den Kerkhof, 1988], точность анализов порядка 5 %.

В спектре рамановского рассеяния молекулы CO₂ наблюдаются две интенсивные колебательные моды около 1285.5 см⁻¹ (ν₁) и 1388.3 см⁻¹ (2ν₂), а также мода в области 1370 см⁻¹, связанная с колебаниями ¹³CO₂ (2ν₂), и двух малоинтенсивных линий в области 1285 и 1388 см⁻¹ (так называемых «hotbands»), связанных с переходами из более высоких по энергии (возбужденных) колебательных состояний, обусловленных тепловой энергией молекул ¹²CO₂ [Hurai et al., 2015]. Наличие двух ярких максимумов (~1285.5 и 1388.3 см⁻¹) вместо одного является результатом резонанса Ферми. При увеличении плотности газа наблюдается сдвиг обеих колебательных мод в область меньших значений рамановского сдвига, причем для моды ν₁ это более характерно. Согласно расчетам [Wright, Wang, 1973], расстояние между двумя колебательными модами в спектре CO₂ (Δ) является функцией плотности CO₂. Анализ данных [Wright, Wang, 1973] показывает, что невозмущенные уровни ν₁ и 2ν₂ все сильнее отталкиваются друг от друга по мере увеличения плотности газа. Благодаря чему, это свойство колебаний CO₂, согласно [Hurai et al., 2015], можно использовать для качественного сравнения плотностей флюидов для включений с содержанием CO₂ ≥ 90 % в пузырьке газа (что не противоречит полученным данным).

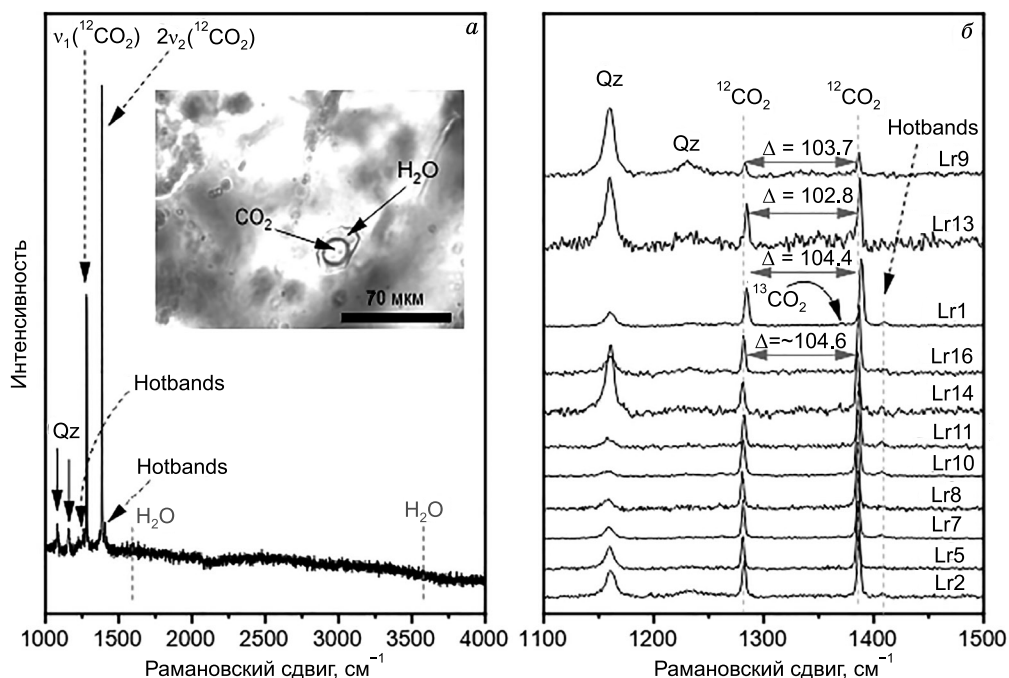


Рис. 6. Спектры рамановского рассеяния молочно-белого кварца Ларинского месторождения.

a — типичный спектр рамановского рассеяния изученных образцов (обр. Lr10); *б* — спектры серии образцов, полученные в газовой фазе флюидного включения. Стрелками обозначены колебательные моды CO_2 ($\nu_1 \sim 1281$ и $2\nu_2 \sim 1386 \text{ см}^{-1}$) и матрицы кварца (Qz). Моды H_2O на спектре (*a*) отсутствуют (табличные значения положений мод выделены штриховыми линиями). Δ — расстояние между двумя колебательными модами в спектре CO_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молочно-белый цвет кварца обусловлен густой сетью залеченных трещин с большим количеством флюидных включений [Kuznetsov, Lyutov, 1999]. В индивидах молочно-белого кварца, кроме большого количества флюидных включений, наблюдаются изменения оптической однородности кристаллов в виде бемовской штриховки, волнистого погасания и полигонизации.

В связи с тем, что кварц имеет прочную атомную конфигурацию связи Si—O, вхождение других элементов (таких как Al, Ti и Ge) в кристаллическую решетку минерала минимально [Flem et al., 2000; Götze, Möckel, 2012]. Наиболее распространенным элементом-примесью в кварце является алюминий, количество которого коррелирует с температурой кристаллизации кварца и люминесцентными свойствами, но не коррелирует по данным локальных исследований [Götze et al., 2004; Larsen et al., 2009; Yacobi, Holt, 2013].

Средние значения $C(\text{H}_2\text{O})$, $C(\text{Al—OH})$ и Al (г/т) в крупногигантозернистом шестоватом кварце соответственно 167; 2.2 и 3.5; в блокованном 95; 2.4 и 3.8 и перекристаллизованном кварце 78.8; 1.6 и 2.6. свидетельствуют об уменьшении содержания воды в зависимости от степени деформационных изменений в кварце на фоне отсутствия данной закономерности в отношении алюминия.

Сравнение результатов ICP-OES, LA-ICP-MS и ИК-спектроскопии показывает, что только половина алюминия, входящего в структуру кварца, связана с гидроксильными группами, а оставшаяся часть относится к другим дефектам (Li^+ , Na^+ центры) (рис. 7).

Исследование кварца методом газовой хроматографии показывает, что наибольший вклад в газовый состав кварца вносят H_2O и CO_2 . Содержание этих газов в первично-зернистом кварце составляет 69 и 29 % соответственно от общего количества исследованных газов. В блокованных и перекристаллизованных разностях содержание H_2O и CO_2 более «ровное» — 57 и 40 % соответственно. Результаты газовой хроматографии свидетельствуют о количественных и качественных изменениях газового состава первично-зернистого кварца в результате перекристаллизации (данные по группам): так, средние значения H_2O уменьшаются от 217 до 53 мкг/г, CO_2 от 91 до 38 мкг/г, CO от 3 до 1.6, N_2 от 1.6 до 0.7 и CH_4 от 1.25 до 1.0 мкг/г. На основании данных газовой хроматографии можно сделать вывод о дегазации флюидных включений в результате деформации молочно-белого кварца, что подтверждает результаты ранее выполненных работ [Kerrick, 1976; Wilkins, Barkas, 1978; Hollister, 1990; Vitryk et al., 2000;

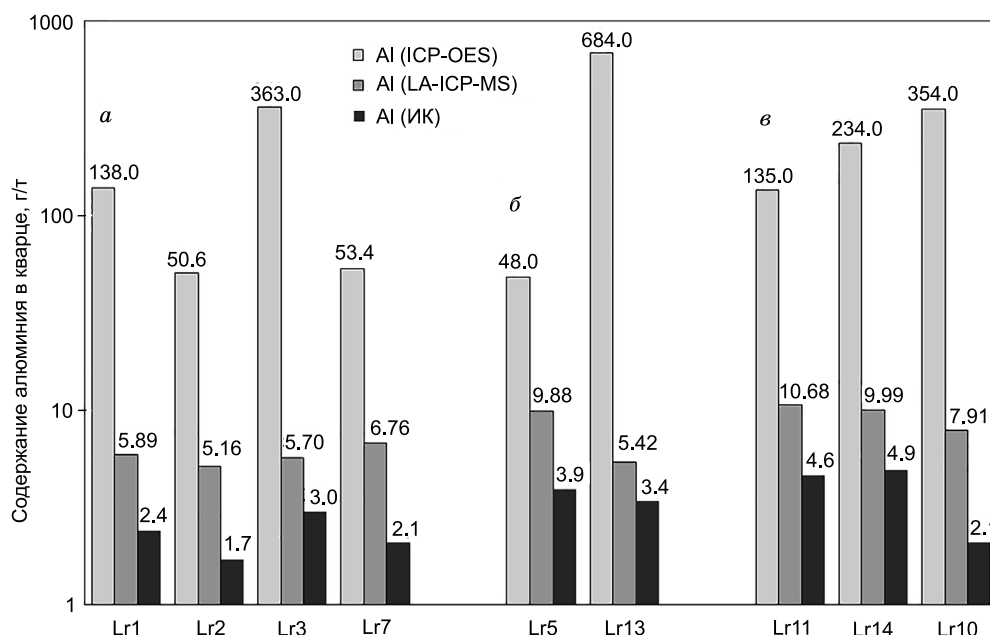


Рис. 7. Распределение содержания алюминия в кварце, по данным ICP-OES, в дробленном кварце и локального изучения кварца методами LA-ICP-MS и ИК-спектроскопии (г/т):

a — перекристаллизованном (гранулированном), *б* — блокованном, *в* — первично-зернистом шестоватом.

Faleiros et al., 2010]. В работах [Stünitz et al., 2017; Palazzin et al., 2018] экспериментально подтверждено, что в процессе деформации кварцевых индивидов флюидные включения могут подвергаться «утечке», а также преобразовываться в более мелкие включения и в структурные дефекты.

На рисунке 8 показано уменьшение содержания преобладающих компонентов, таких как вода и углекислый газ, в группах от шестоватого крупногигантозернистого до блокованного и перекристаллизованного кварца.

Данные рамановской спектроскопии показали, что все образцы характеризуются примерно одинаковой плотностью CO_2 ($\Delta \sim 104 \text{ см}^{-1}$), за исключением обр. Lr13, имеющим наименьшее значение $\Delta \sim 103 \text{ см}^{-1}$. Плотность является важным фактором, зависящим от давления и оказывающим влияние на растворимость кварца в надкритических условиях, и отражает условия формирования кварцевых тел. Преобладание жидкой фазы в составе включений над газовой говорит о том, что захваченная в процес-

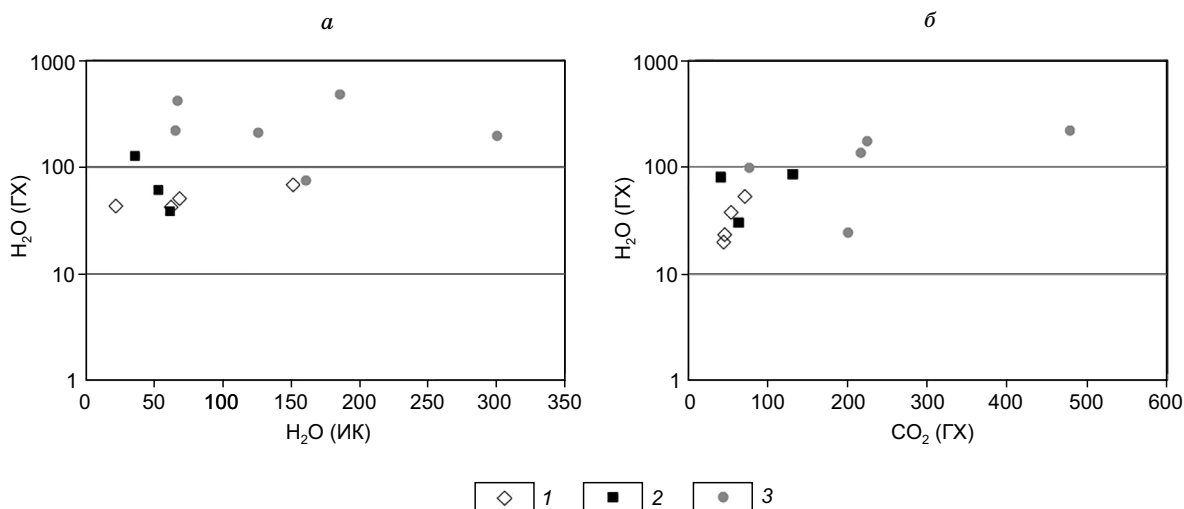


Рис. 8. Соотношение содержания воды в кварце, по данным ИК-спектроскопии, H_2O (ИК) и газовой хроматографии H_2O (ГХ) (*a*); соотношение H_2O — CO_2 по данным газовой хроматографии (*б*).

Перекристаллизованный кварц (1), блокованный кварц (2), крупногигантозернистый шестоватый кварц (3).

се формирования жилы среда имела значительную плотность. Следует отметить присутствие на спектре, в области 2000—4000 см⁻¹, фотолуминесцентного фона, возможно, обусловленного структурными дефектами в кварце [Williams, Spooner, 2022].

Люминесценция, испускаемая кварцем, сложна и показывает множество компонентов с различными физическими свойствами. Эта сложность объясняется разнообразием дефектов в кварце как собственных (например, вакансии Si и O), так и связанных с примесными атомами (например, Al или Ti). Концентрация дефектов, связанных с примесями, зависит от условий минералообразования или последующего преобразования кварцевых тел [Preusser et al., 2009].

Согласно [Landtwin et al., 2005], чем выше скорость роста кварца, тем выше концентрация микроэлементов. Быстрорастущие зоны содержат наименьшее количество Li и H, являющихся ионами компенсаторами, в этом случае существуют собственные дефекты (т. е. центры дефицита кислорода), влияющие на люминесценцию [Götte et al., 2011].

ВЫВОДЫ

1. Деформационные изменения кварцевых агрегатов в жилах молочно-белого кварца Ларинского месторождения, возникшие при воздействии процессов метаморфизма, приводят к дегазации водосодержащих дефектов и газовых компонентов в объеме образца, что отражается в их количественном содержании в кварцах с разной степенью деформации. Включения, отдельные дислокации и границы зерен полигонизации и трещины в кварце вовлечены в динамическое взаимодействие при деформации и перекристаллизации кварца.

2. Сопоставление значений концентраций молекулярной воды и углекислого газа, полученных по данным инфракрасной спектроскопии и газовой хроматографии, выявило отчетливое разделение показателей, свойственных первично-зернистому шестоватому крупногигантозернистому кварцу, от показателей блокованного и перекристаллизованного кварца. Установлено, что углекислый газ и вода являются преобладающими во флюидных включениях, содержащихся как в первично-зернистом молочно-белом кварце, так и продуктах его метаморфизма. Их доля в первично-зернистом молочно-белом кварце составляет 98 и 97 % в разностях кварца с развитыми процессами полигонизации и перекристаллизации (от суммарного количества изученных газов). Наблюдается уменьшение содержаний H₂O и CO₂ и уменьшение концентраций углеводородов и азота в кварце с более развитыми процессами деформационных изменений и проявлением перекристаллизации. Средняя флюидонасыщенность кварца уменьшается: в ряду первично-зернистый шестоватый крупногигантозернистый кварц от 314 до 94 мкг/г в блокованном и перекристаллизованном кварцах.

3. Преобладание H₂O и CO₂ в составе газовых и газовой-жидких включений свидетельствует о водно-углекислотном источнике флюида в результате кристаллизации молочно-белого кварца Ларинского месторождения, в то время как близкие значения плотности флюида — о формировании кварцевых жил в одних условиях.

4. Содержание алюминия в молочно-белом кварце остается постоянным, слабо зависит от влияния процессов метаморфизма на кварцевые тела, что делает данный тип кварца потенциальным сырьем для синтеза кремнезема, кварцевой керамики и т. д.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Челябинской области в рамках научного проекта № 22-27-20077 и в рамках госзадания № 122062100023-5 (МиГ УрО РАН) и № 123011800012-9 (ИГГ УрО РАН), № 122040600009-2 (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

Евстропов А.А., Бурьян Ю.И., Кухарь Н.С., Серых Н.М., Цюцкий С.С. Жильный кварц Урала в науке и технике. Геология основных месторождений кварцевого сырья. М., Недра, 1995, 207 с.

Жданов А.В., Ободов В.А., Макарьев Л.Б., Матюшков А.Д., Молчанова Е.В., Стромов В.А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-б 1:200 000, 2-е изд. Серия Южно-Уральская. Лист N-40-XVIII (Учалы), Объяснительная записка. М., Московский филиал ФГБУ «ВСЕ-ГЕИ», 2018, 386 с.

Игуменцева М.А. Кварц Кыштымского и Кузнецкихинского месторождений: состав, структура, технологические свойства. Екатеринбург, УрО РАН, 2012, 167 с.

Корекина М.А., Лютоев В.П., Артемьев Д.А., Штенберг М.В. Геохимия и условия образования жил молочно-белого кварца максютовского метаморфического комплекса (Южный Урал) // Геохимия, 2022, № 11, с. 1109—1123.

Крейсберг В.А., Ракчеев В.П., Серых Н.М., Борисов Л.А. Диагностика газовой-жидких примесей в кварце масс-спектрометрическим методом // Разведка и охрана недр, 2007, № 10, с. 12—18.

Минералы-концентраторы *d*- и *f*-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения / Ред. С.Л. Вотьяков. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2020, 427 с.

Петровский В.А., Силаев В.И., Сухарев А.Е., Шанина С.Н., Мартинс М., Карфункель И. Флюидные фазы в карбонадо и их генетическая информативность // Геохимия, 2008, № 7, с. 748—756.

Пужаков Б.А., Шох В.Д., Шулькина Н.Е., Шулькин Е.П., Долгова О.Я., Орлов М.В., Попова Т.А., Тарелкина Е.А., Иванов А.В. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-6 1:200 000. Издание второе. Серия Южно-Уральская. Лист N-41-XIII (Пласт). Объяснительная записка. М., Московский филиал ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2018, 205 с.

Сначев В.И., Сначев А.В., Прокофьев В.Ю. Физико-химические условия формирования Ларинского гранитогнейсового купола (Южный Урал) // Георесурсы, 2022, т. 24, № 1, с. 74—83, <https://doi.org/10.18599/grs.2022.1.7>.

Штенберг М.В. Вода и водородсодержащие группировки в жильном кварце уральских месторождений кварцевого сырья // Литосфера, 2014, № 3, с. 102—111.

Штенберг М.В., Быков В.Н. Вода в гранулированном кварце Урала: исследование методом ИК-Фурье спектроскопии при низких температурах // Зап. РМО, 2011, № 2, с. 93—102.

Aines R.D., Rossman G.R. Water in minerals? A peak in the infrared // J. Geophys. Res. Solid Earth, 1984, v. 89 (B6), p. 4059—4071, doi: 10.1029/JB089iB06p04059.

Baron M.A., Stalder R., Konzett J., Hauzenberger C.A. OH-point defects in quartz in B- and Li-bearing systems and their application to pegmatites // Phys. Chem. Miner., 2015, v. 42, p. 53—62, doi: 10.1007/s00269-014-0699-4.

Biró T., Kovács I.J., Király E., Falus G., Karátson D., Bendő Z., Fancsik T., Sándorné J.K. Concentration of hydroxyl defects in quartz from various rhyolitic ignimbrite horizons: results from unpolarized micro-FTIR analyses on unoriented phenocryst fragments // Eur. J. Mineral., 2016, v. 28, p. 313—327, doi: 10.1127/ejm/2016/0028-2515.

Cordier P., Doukhan J.C., Ramboz C. Influence of dislocations on water leakage from fluid inclusions in quartz; a quantitative reappraisal // Eur. J. Mineral., 1994, v. 6, p. 745—752.

Dalstein L., Potapova E., Tyrode E. The elusive silica/water interface: Isolated silanols under water as revealed by vibrational sum frequency spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, v. 19, p. 10343—10349.

Faleiros F.M., Campanha G.A. da C., Bello R.M. da S., Fuzikawa K. Quartz recrystallization regimes, *c*-axis texture transitions and fluid inclusion reequilibration in a prograde greenschist to amphibolite facies mylonite zone (Ribeira Shear Zone, SE Brazil) // Tectonophysics, 2010, v. 485, p. 193—214, doi: 10.1016/j.tecto.2009.12.014.

Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // J. Geochem. Explor., 2012, v. 112, p. 1—20.

Fukuda J., Yokoyama T., Kirino Y. Characterization of the states and diffusivity of intergranular water in a chalcedonic quartz by high-temperature in situ infrared spectroscopy // Mineral. Mag., 2009, v. 73, p. 825—835, doi: 10.1180/minmag.2009.073.5.825.

Götte T., Pettke T., Ramseyer K., Koch-Müller M., Mullis J. Cathodoluminescence properties and trace element signature of hydrothermal quartz: A fingerprint of growth dynamics // Am. Mineral., 2011, v. 96, p. 802—813, doi: 10.2138/am.2011.3639.

Götze J., Möckel R. Quartz: deposits, mineralogy and analytics. Berlin, Heidelberg, Springer, 2012.

Götze J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D.K., Bray C.J. Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography // Geochim. Cosmochim. Acta, 2004, v. 68, p. 3741—3759.

Hollister L.S. Enrichment of CO₂ in fluid inclusions in quartz by removal of H₂O during crystal-plastic deformation // J. Struct. Geol., 1990, v. 12, p. 895—901, doi: 10.1016/0191-8141(90)90062-4.

Hurai V., Huraiová M., Slobodník M., Thomas R. Geofluids. Developments in microthermometry, spectroscopy, thermodynamics, and stable isotopes. Elsevier, 2015, 489 p.

Kats A. Hydrogen in alpha-quartz // Philips Res. Rep., 1962, v. 17, p. 133—279.

Kerrick R. Some effects of tectonic recrystallisation on fluid inclusions in vein quartz // Contrib. Mineral. Petrol., 1976, v. 59, p. 195—202, doi: 10.1007/BF00371308.

Kronenberg A.K. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz // Rev. Mineral., 1994, v. 29, p. 123—176.

Kuznetsov S.K., Lyutov V.P. Deformations and distribution of trace-elements in mineral individuals // Dokl. Earth Sci., 1999, v. 367A (6), p. 833—835.

- Landtwing M.R., Pettke T.** Relationships between SEM-cathodoluminescence response and trace-element composition of hydrothermal vein quartz // *Am. Mineral.*, 2005, v. 90, p. 122—131.
- Larsen R.B., Flem B., Dundas S., Lahaye Y., Mansfeld J.** LA-HR-ICP-MS analysis of quartz and principles governing the distribution and speciation of structural impurities in igneous quartz // *Rep. Geol. Surv. Norw.*, 2000, v. 81, p. 1—42.
- Larsen R.B., Jacamon F., Kronz A.** Trace element chemistry and textures of quartz during the magmatic hydrothermal transition of Oslo Rift granites // *Mineral. Mag.*, 2009, v. 73, p. 691—707.
- Longerich H., Günther D., Jackson S.** Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, v. 355 (5), p. 538—542.
- Nasdala L., Grotzschel R., Probst S., Bleisteiner B.** Irradiation damage in monazite-(Ce): An example to establish the limits of Raman confocality and depth resolution // *Can. Mineral.*, 2010, v. 48, p. 351—359.
- Palazzin G., Raimbourg H., Stünitz H., Heilbronner R., Neufeld K., Précigout J.** Evolution in H₂O contents during deformation of polycrystalline quartz: An experimental study // *J. Struct. Geol.*, 2018, v. 114, p. 95—110, doi: 10.1016/j.jsg.2018.05.021.
- Pasteris J.D., Wopenka B., Seitz J.C.** Practical aspects of quantitative laser Raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, v. 52 (5), p. 979—988.
- Roedder E.** Fluid inclusions. Ser. Reviews in mineralogy and geochemistry. Mineral. Soc. Am., 1984, v. 12, 644 p.
- Rossman G.R.** Studies of OH in nominally anhydrous minerals // *Phys. Chem. Miner.*, 1996, v. 23, p. 299—304.
- Ryzhkov V.M., Igumentseva M.A., Shtenberg M.V.** Technology for quality assessment of quartz raw materials // *Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences* / Eds. S. Votyakov, D. Kiseleva, V. Grokhovsky, Yu. Shchapova. Cham, Springer, 2020, p. 195—199.
- Stünitz H., Thust A., Heilbronner R., Behrens H., Kilian R., Tarantola A., Fitz Gerald J.** Water redistribution in experimentally deformed natural milky quartz single crystals—Implications for H₂O-weakening processes // *J. Geophys. Res.*, 2017, v. 122, p. 866—894, doi: 10.1002/2016JB013533.
- van der Kerkhof A.M.** Phase transitions and molar volumes of CO₂-CH₄-N₂ inclusions // *Bull. Mineral.*, 1988, v. 111, p. 257—266.
- Vityk M.O., Bodnar R.J., Doukhan J.C.** Synthetic fluid inclusions. XV. TEM investigation of plastic flow associated with reequilibration of fluid inclusions in natural quartz // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2000, v. 139, p. 285—297, doi: 10.1007/s004100000142.
- Wilkins R.W.T., Barkas J.P.** Fluid inclusions, deformation and recrystallization in granite tectonites // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1978, v. 65, p. 293—299, doi: 10.1007/BF00375515.
- Williams O.M., Smith B.W., Spooner N.** A role for oxygen vacancies in quartz luminescence // *Radiat. Meas.*, 2022, v. 154 (9), 106774, doi: 10.1016/j.radmeas.2022.106774.
- Wright R.B., Wang C.H.** Density effect on the Fermi resonance in gaseous CO₂ by Raman scattering // *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58 (7), p. 2893—2895.
- Yacobi B.G., Holt D.B.** Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids. Berlin, Heidelberg, Springer, 2013, 304 p.