

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ТИПАХ КВАРЦА КАРЕЛИИ (РОССИЯ) МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Е. Н. Светова^{1*}, В. Б. Пикулев², С. В. Логинова²

УДК 543.42:549.514.51

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-5-638-645>

¹ Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, Россия;

e-mail: enkotova@rambler.ru

² Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

(Поступила 22 июня 2022)

Представлены результаты ИК-спектроскопического исследования содержания воды и водородсодержащих дефектов в гидротермальном и пегматитовом кварце известных кварцево-жильных объектов Карелии (Северо-Запад России), рассматриваемых в качестве потенциального источника высокочистого кварцевого сырья. Показано, что основное количество воды в анализируемом кварце находится в молекулярной форме, идентифицируются также ОН-группы, связанные с примесями алюминия, лития и бора в кристаллической решетке кварца. Наиболее предпочтительным для использования в качестве высокочистого кварцевого сырья является гранулированный кварц с наименьшим содержанием молекулярной воды и водородсодержащих комплексов.

Ключевые слова: природный кварц, ИК-спектроскопия, водородсодержащие дефекты, качество кварца.

The results of an IR spectroscopic study of the content of water and hydrogen defects in hydrothermal and pegmatite quartz from quartz-vein occurrences in Karelia (North-West Russia), considered as a promising source of high-purity quartz raw materials, are presented. It is shown that the main amount of water in the analyzed quartz is in molecular form, and OH groups associated with aluminum, lithium, and boron trace elements in the quartz lattice are also identified. Granular quartz with the lowest content of molecular water and OH-groups is the most preferred for use as a high-purity quartz raw material.

Keywords: natural quartz, IR spectroscopy, hydrogen defects, quartz quality.

Введение. Высокочистый кварц относится к стратегически важным видам минерального сырья. На его основе получают кварцевые продукты, используемые в высокотехнологичном производстве: полупроводниковой электронике, светотехнике, волоконной оптике и др. [1, 2]. К качеству высокочистых кварцевых концентратов предъявляются строгие требования, лимитирующие количество минеральных примесей, газонасыщенность, светопропускание, содержание элементов-примесей. Особое место среди примесей занимает вода, оказывающая значительное влияние на физико-химические и технологические свойства кварца [3, 4]. Вода может адсорбироваться по трещинам кварца, содержаться в микропорах, газовой-жидких включениях, находиться в кристаллической решетке кварца в виде различных водородсодержащих дефектов. Присутствие воды и других летучих компонентов в исходном кварце снижает качество сырья, обуславливая появление пузырей в кварцевом стекле, влияет на его прозрачность и другие характеристики [5]. Сведения о содержании и форме нахождения воды в исходном кварце имеют важное значение при выборе операций обогащения кварца и направлений промышленного использования.

IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF WATER AND HYDROGEN DEFECTS IN INDUSTRIAL QUARTZ TYPES OF KARELIA (RUSSIA)

E. N. Svetova^{1*}, V. B. Pikulev², S. V. Loginova² (Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia; e-mail: enkotova@rambler.ru; ² Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia)

Наиболее информативным методом, позволяющим на качественном и количественном уровне анализировать водородсодержащие примеси в кварце, является ИК-спектроскопия, используемая при решении широкого круга геологических задач, в том числе реконструкции условий минералообразования, оценки продуктивности оруденения [6—10].

В настоящей работе представлены результаты ИК-спектроскопического исследования воды в генетически различных типах кварца известных кварцево-жильных объектов Карелии (Россия), рассматриваемых в качестве потенциального источника высокочистого кварцевого сырья, с целью установления формы нахождения воды и количественной оценки ее содержания.

Объект и методика исследования. Материалом для исследования служила коллекция образцов кварца из фондов Института геологии КарНЦ РАН (табл. 1), включающая в себя разновидности гидротермального и пегматитового кварца известных и геологически изученных кварценозных объектов Карелии [11].

Гидротермальный кварц в коллекции представлен слабопрозрачными разностями первично-кристаллизованного жильного кварца месторождения Фенькина-Лампи (образцы F-32, F-47, F-53, F-59, F-63, F-72, F-87, F-88-1) [12, 13]. Вмещающие кварцевые жилы породы — палеопротерозойские (2.30—2.08 млрд лет) кварцито-песчаники и карбонатизированные песчано-глинистые сланцы. Месторождение является типичным примером образований кварцево-жильной формации гидротермально-метаморфического типа с интенсивно развитыми процессами кристаллизационных изменений [14]. Изучен также слабопрозрачный среднезернистый кварц (G-1) из коренной кварцевой жилы, секущей мезоархейские (3.05—2.85 млрд лет) мафитовые, андезитовые и вулканогенно-осадочные комплексы в центральной части Койкарской структуры Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса Центральной Карелии [15, 16]. Указанные образцы первичного жильного кварца характеризуются высокой газонасыщенностью, обуславливающей невысокое светопропускание (30—50 %); фрагментарной, мозаичной микроструктурой и наличием локально проявленных по трещинам прожилков вторичного мелкозернистого, более прозрачного кварца. Гранулированный кварц охарактеризован на примере кварцевых жил проявлений Рухнаволоков (образцы РХ-62, РХ-121) и Восточная Хизоваара (ХВ-129), расположенных в центральной части Парандово-Тикшеозерского зеленокаменного пояса в Северной Карелии [11]. Вмещающие кварцевые жилы породы представлены гранатовыми амфиболитами, амфиболовыми гнейсами, кварц-серицитовыми сланцами мезоархей (~3 млрд лет). Формирование жильного кварца данных участков связано с гидротермальными и многократно проявленными метаморфическими процессами зеленосланцевой-амфиболитовой фаций [17]. Кварц полупрозрачен, характеризуется гранобластовой, гетеробластовой микроструктурой, полной или частичной грануляцией зерен; содержит незначительное количество газово-жидких включений, обуславливающих высокое (70—90 %) светопропускание кварца. Для сравнения дополнительно проанализирован бесцветный кристалл кварца (RC-K), отобранный из друзы в гидротермальной кварц-гематитовой жиле в палеопротерозойских вулканогенно-осадочных породах (~2.1 млрд лет) Койкарской структуры. Кристалл размером 2 см по длинной оси прозрачен, имеет типичный удлиненно-призматический облик и характерную поперечную штриховку граней.

Пегматитовый кварц изучен на примере керамических пегматитов месторождения Чкаловское (образцы 5025, 5057) и месторождения мусковитовых пегматитов Тэдино (Тед-1), расположенных в пределах Чупино-Лоухского промышленного района Северной Карелии. Пегматитовые жилы приурочены к беломорскому метаморфическому комплексу мезоархейских (2.9—2.8 млрд лет) гнейсов, гнейсо-гранитов и амфиболитов [12, 18]. Кварц совместно с полевыми шпатами слагает блоковые участки ядерных частей пегматитовых жил; характеризуется перекристаллизацией зерен, невысокой газонасыщенностью, обуславливающей его полупрозрачность. Промышленной значимостью пегматитового кварца Северной Карелии исторически определялась перспективность Карело-Кольской кварценозной провинции [11].

ИК-спектроскопическое исследование кварца проводилось с использованием ИК-Фурье-спектрометра ФТ-801 (НПФ Simex, Новосибирск). Анализировались плоскополированные с двух сторон кварцевые пластины толщиной 0.4—1 мм. ИК-спектры зарегистрированы на квадратной апертуре, ограничивающей изучаемую поверхность образцов площадью 1 см². Запись спектров осуществлялась в геометрии “на пропускание” при комнатной температуре в диапазоне 450—5000 см⁻¹ (разрешение 0.5 см⁻¹, количество сканов 50). ИК-спектры нормированы на 100 %-ное пропускание, пересчитаны в спектры поглощения, выполнены коррекция базовой линии и нормировка на толщину образца. Таким образом, экспериментальные спектры приведены к единицам нормированной оптической плот-

ности. Для анализа воды и водородных дефектов в кварце использован диапазон $3000\text{—}3800\text{ см}^{-1}$. С помощью авторского программного обеспечения (разработчик В. Б. Пикулев), написанного на языке Python с привлечением возможностей базовых библиотек научных вычислений (JCAMP, SciPy, NumPy), спектры разбивались на набор отдельных гауссовых линий с вариацией интенсивности, полуширины и местоположения для каждого отдельного гауссова пика (рис. 1). При сравнении суперпозиции модельных пиков с экспериментальной кривой осуществлялась оценка погрешности вычислений путем расчета стандартного отклонения, среднеквадратичной ошибки линейной регрессии и R -фактора. Достигаемое значение R -фактора ≥ 0.9995 . В результате моделирования определены основные параметры линий: положения пиков, амплитуды и полуширины.

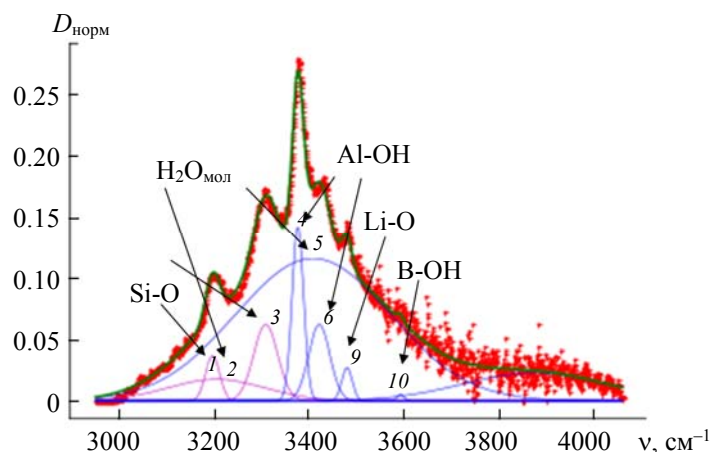


Рис. 1. Пример моделирования ИК-спектра поглощения кристалла кварца (RC-K) набором функций Гаусса; точки — экспериментальный спектр, огибающая кривая — суперпозиция гауссовых пиков

Анализ ИК-спектров основан на известной интерпретации полос поглощения в области $3000\text{—}3800\text{ см}^{-1}$, связанных с обертонами колебаний кристаллической решетки кварца и примесными водородными дефектами [19—23]. Линии 2 и 5 (рис. 1) с максимумами 3220 и 3410 см^{-1} обусловлены симметричными и асимметричными валентными колебаниями связи О—Н в молекулах воды. Молекулярная вода в кварце может адсорбироваться по трещинам кристаллов, содержаться в микропорах и газовой-жидких включениях. Полосы 1 и 3 с максимумами 3198 и 3297 см^{-1} приписываются обертонам и составным частотам колебаний Si—O-связей в кристаллической решетке кварца [19, 20]. Линии 4 и 6 при 3431 , 3379 см^{-1} обусловлены колебаниями Al—OH-группировок в SiO_4 -тетраэдрах, возникающих при замещении $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ [19]. При этом H^+ выступает в роли компенсатора недостающего положительного заряда и встраивается в определенные структурные позиции в SiO_4 -тетраэдрах. В случае замещения $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Li}^{3+}$ образуются Li—OH-дефекты, в ИК-спектре им соответствует линия поглощения 9 с максимумом 3480 см^{-1} [7, 19, 24]. В спектрах синтезированного и природного кварца в области 3596 см^{-1} иногда обнаруживается узкая линия 10, приписываемая B—OH-дефекту, связанному с замещением $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{B}^{3+}$ [7, 25, 26]. “Водные” области спектров ряда образцов асимметричны: наблюдается пологий спад в диапазоне $3600\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Этот участок спектра может быть аппроксимирован одним или двумя широкими гауссовыми пиками. Наличие таких пиков с максимумами ~ 3600 и 3800 см^{-1} некоторые исследователи связывают с колебаниями гидроксильных группировок, входящих в состав тонкодисперсных микроминеральных включений (слюд, гранатов, амфиболов), часто присутствующих в природном кварце [27, 28].

Количественная оценка водородсодержащих группировок основана на законе Ламберта—Бера, согласно которому нормированная интегральная интенсивность характеристических линий спектра поглощения прямо пропорциональна концентрации компонентов, обуславливающих появление этих полос. Общий подход, который был применен в нашей работе к оценке концентрации воды и водородсодержащих дефектов, подробно описан в работе М. В. Штенберга [29] и апробирован им на образцах кварца Уральских месторождений. Погрешность количественных результатов с учетом погрешности измерения ИК-спектров и погрешности моделирования “водной” области спектров, по нашим оценкам, составляет $\leq 15\%$.

Результаты и их обсуждение. Характерные ИК-спектры рассматриваемых видов кварца в “водной” области ($3000\text{—}3800\text{ см}^{-1}$) и примеры их моделирования показаны на рис. 2. Измеренные параметры гауссовых линий данных спектров представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1. Характеристика образцов кварца

Образец	Характеристика кварца	Место отбора	
Гидротермальный			
F-32 F-47 F-53 F-59 F-63 F-72 F-87 F-88-1	жильный молочно-белый крупнозернистый жильный слабопрозрачный среднезернистый жильный молочно-белый крупнозернистый жильный слабопрозрачный среднезернистый жильный слабопрозрачный среднезернистый жильный слабопрозрачный среднезернистый жильный слабопрозрачный среднезернистый жильный слабопрозрачный среднезернистый	м-е Фенькина-Лампи	
G-1	жильный слабопрозрачный среднезернистый		
PX-62 PX-121	жильный полупрозрачный гранулированный жильный полупрозрачный гранулированный		пр. Рухнаволок
XB-129 RC-K	жильный полупрозрачный гранулированный бесцветный кристалл		
Пегматитовый			
5025 5057 Ted-1	крупно-гигантозернистый розоватый крупно-гигантозернистый розоватый крупно-гигантозернистый бесцветный		м-е Чкаловское м-е Тэдино

“Водная” область ИК-спектров всех образцов жильного крупно- и среднезернистого кварца представлена широкими диффузными линиями с максимумами около 3400 см^{-1} , которые различаются интенсивностью поглощения в пределах одного порядка (рис. 2, а). Для аппроксимации таких спектров набором гауссовых кривых требуются априорные сведения о возможных позициях отдельных линий. После разложения ИК-спектров на суперпозицию гауссовых пиков выделены сходные наборы линий, среди которых наиболее интенсивны полосы с максимумами 3220 и 3410 см^{-1} , ассоциируемые с колебаниями связи О–Н в молекулах воды. Во всех спектрах присутствуют слабоинтенсивные полосы с максимумами 3380 и 3430 см^{-1} , связываемые со структурными Al–ОН-дефектами в кристаллической решетке.

Анализируемая область ИК-спектров образцов гранулированного кварца представлена более сложным контуром, состоящим из серии узких полос, наложенных на слабоинтенсивные широкие линии (рис. 2, б). В результате моделирования спектров во всех случаях выделены линии, связанные с молекулярной водой (3210 и 3400 см^{-1}) и колебаниями Al–ОН-комплексов (3380 и 3430 см^{-1}). В спектрах образцов PX-121, XB-129 отмечена линия 3480 см^{-1} , приписываемая Li–ОН-дефектам, что отличает гранулированный кварц от описанной ранее группы кварца.

ИК-спектр бесцветного кристалла кварца (RC-K) представлен слабоинтенсивной широкой полосой, на фоне которой отчетливо проявляются более узкие линии (рис. 1). Моделирование спектра позволило выявить линии, связанные с колебаниями связи О–Н в молекулах воды (3205 и 3410 см^{-1}), колебаниями Al–ОН (3377 , 3423 см^{-1}) и Li–ОН (3481 см^{-1}) комплексов, а также полосу с максимумом 3594 см^{-1} , обусловленную, вероятно, присутствием дефектов В–ОН.

Образцы пегматитового кварца имеют схожую конфигурацию исходных ИК-спектров, обусловленную доминированием диффузных слабоинтенсивных линий с достаточно хорошо проявляющимися наложенными узкими линиями (рис. 2, в). В результате моделирования спектров выявлен набор характеристических линий поглощения, связанных с колебаниями связи О–Н в молекулах воды (3210 , 3416 см^{-1}) и присутствием дефектов Al–ОН (3375 ± 4 , $3423\pm 6\text{ см}^{-1}$), Li–ОН ($3489\pm 4\text{ см}^{-1}$) и В–ОН ($3595\pm 3\text{ см}^{-1}$).

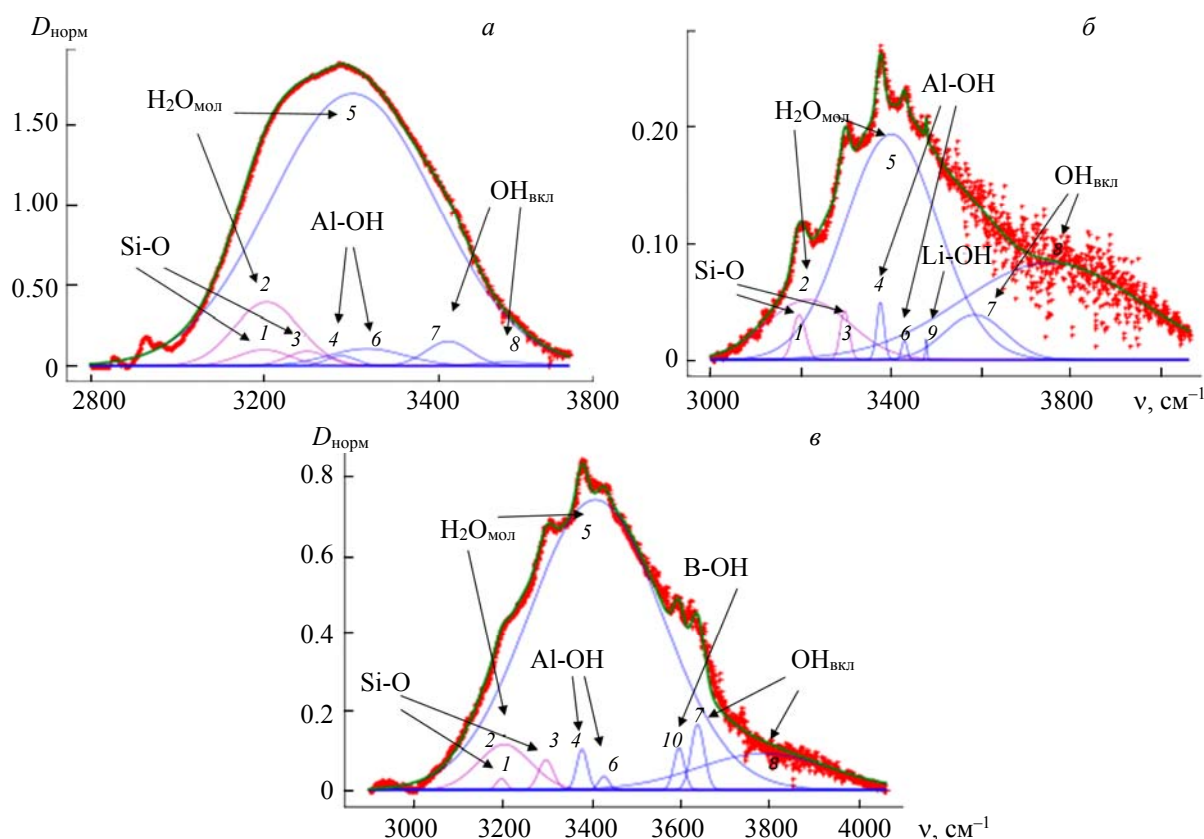


Рис. 2. Нормированные ИК-спектры поглощения кварца: *а* — жильный среднезернистый кварц (F-63); *б* — жильный гранулированный кварц (PX-62); *в* — пегматитовый кварц (Ted-1); точки — экспериментальные спектры, огибающие кривые — суперпозиции гауссовых пиков

Т а б л и ц а 2. Положение максимума (ν , см^{-1}) и амплитуда (I , см^{-1}) линий ИК-спектров кварца

Образец	Параметр	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
F-63	ν	3198	3205	3298	3376	3403	3435	3622	3761		
	I	0.1	0.39	0.09	0.06	1.69	0.10	0.15	0.02		
PX-62	ν	3197	3217	3298	3378	3402	3431	3587	3754	3480	
	I	0.03	0.05	0.04	0.04	0.19	0.02	0.04	0.08	0.02	
Ted-1	ν	3198	3205	3298	3379	3409	3429	3639	3789		3598
	I	0.03	0.11	0.08	0.10	0.73	0.03	0.16	0.09		0.11
RC-K	ν	3197	3205	3309	3377	3410	3423		3878	3481	3594
	I	0.04	0.02	0.06	0.14	0.11	0.06		0.02	0.03	0.01

П р и м е ч а н и е. Номера линий 1—10 соответствуют обозначениям линий на рис. 1 и 2.

В ИК-спектрах проанализированных образцов в области $3600\text{—}3800\text{ см}^{-1}$ регистрируются линии, которые могут быть отнесены к колебаниям OH-групп в тонкодисперсных включениях слюд (мусковит, биотит), отмечающихся в кварце в следовых количествах при микроскопическом анализе.

Результаты оценки концентрации молекулярной воды и водородсодержащих дефектов в проанализированных образцах кварца приведены в табл. 3. Обращают на себя внимание существенные различия в составе и содержании водородсодержащих примесей в изучаемых разновидностях кварца. Жильный крупно- и среднезернистый слабо прозрачный кварц характеризуется максимальными значениями и широким разбросом содержания молекулярной воды ($30\text{—}596\text{ ppm}$) и Al-OH-дефектов ($1\text{—}115\text{ ppm}$), низкими концентрациями комплексов Li-OH ($0\text{—}5\text{ ppm}$) и отсутствием B-OH-групп.

Высокие концентрации молекулярной воды, очевидно, связаны с высокой насыщенностью кварца месторождения Фенькина-Лампи газово-жидкими включениями. Значительный разброс содержания воды и Al-OH-групп обусловлен неоднородностью кварца в пределах жил, что подтверждается результатами минералого-технологических исследований данного кварца [30, 31]. Образцы гранулированного кварца имеют наиболее низкие концентрации молекулярной воды (17—65 ppm), Al-OH (1.4—5 ppm) и Li-OH (<1 ppm) групп в отсутствие комплексов, связанных с бором. Низкие концентрации водородсодержащих комплексов в жильном гранулированном кварце соответствуют представлениям о том, что наложенные процессы метаморфизма, под воздействием которых при возрастании давления и температуры происходит грануляция, способствуют самоочищению первичного кварца. В ряде ИК-спектроскопических и радиоспектроскопических исследований показано [29, 32, 33], что вследствие грануляции содержание структурного алюминия и других примесей в новообразованном кварце меньше, чем в первичном кварце.

Т а б л и ц а 3. Содержание (ppm) молекулярной воды и водородсодержащих дефектов в кварце по данным ИК-спектроскопии

Тип кварца	Образец	H ₂ O _{мол}	Al-OH	Li-OH	B-OH
I	F-32	596	105		0
	F-47	582	40	2	0
	F-53	104	4.2	1	0
	F-59	544	7	5	0
	F-63	277	46		0
	F-72	30	0.8	0.03	0
	F-87	411	11	0.05	0
	F-88-1	222	3	0	0
	G-1	175	115	0	0
II	PX-62	20	1.4	0.1	0
	PX-121	65	5	0.2	0
	XB-129	17	4	0.6	0
III	RC-K	16	11	1	0.1
IV	5025	11	12	1	0
	5057	44	3.1	0.5	1
	Ted-1	92	5	0	5

П р и м е ч а н и е. I — жильный крупно-среднезернистый кварц, II — гранулированный кварц, III — бесцветный кристалл кварца, IV — пегматитовый кварц.

Образцы пегматитового кварца имеют наиболее разнообразный состав водородсодержащих примесей: H₂O (11—92 ppm), Al-OH (3.1—12 ppm), Li-OH (до 1 ppm), B-OH (до 5 ppm). Присутствие относительно редких для кварца комплексов B-OH отмечалось в кварце гранитных пегматитов месторождения Фролэнд в Норвегии [7]. Пегматиты являются продуктами кристаллизации магм, богатых летучими компонентами и примесными элементами, в том числе бором, что может объяснить вхождение B³⁺ в кристаллическую решетку пегматитового кварца. Об обогащении бором минералообразующего флюида также свидетельствует турмалиновая минерализация, имеющая место в изучаемых нами пегматитах. Изученный кристалл кварца по составу и концентрации водородсодержащих примесей близок к образцам пегматитового кварца. Согласно [29, 34], состав и содержание водородсодержащих дефектов в кристаллах кварца могут сильно варьироваться в зависимости от среды кристаллизации. Содержание структурных дефектов в кристаллах, особенно окрашенных, часто может быть выше, чем в предшествующем им жильном кварце [33].

Сведения о содержании воды и водородсодержащих дефектов в промышленных разновидностях кварца играют важную роль при оценке его качества и обогатимости как сырья для плавки стекла. Проведенные ИК-спектроскопические исследования показывают, что исходно наиболее чистым в отношении примесей воды и водородсодержащих комплексов является жильный гранулированный кварц. Заслуживает внимания также кварц пегматитовых жил с незначительным содержанием молекулярной воды. Высокие концентрации молекулярной воды в слабопрозрачном жильном кварце место-

рождения Фенькина-Лампи, подтверждаемые также данными газохроматографического анализа [31], негативно характеризуют его качество как сырья для наплава высококачественных стекол. Это необходимо учитывать при разработке технологии глубокой очистки данного кварца. В операции обогащения целесообразно включать нетрадиционные подходы, ориентированные на удаление газово-жидких включений.

Заключение. В результате ИК-спектроскопического исследования выявлены основные особенности нахождения воды и водородсодержащих дефектов в генетически различных типах кварца известных кварцево-жильных объектов Карелии. Во всех образцах кварца основное количество воды присутствует в молекулярной форме (до 600 ppm), а также фиксируются ОН-группы, связанные с примесью Al в кристаллической решетке (1—105 ppm). При этом в гранулированном и пегматитовом кварце, а также в некоторых образцах слабопрозрачного кварца месторождения Фенькина-Лампи отмечаются незначительные (до 5 ppm) концентрации групп Li-ОН. В образцах пегматитового кварца установлены также комплексы В-ОН (до 5 ppm), что, вероятно, связано с обогащением бором минералообразующего флюида, формировавшего пегматиты. Полученные данные о концентрации водородсодержащих примесей в различных типах кварца представляют интерес в связи с оценкой перспектив их использования в качестве высокочистого кварцевого сырья. Наиболее предпочтителен в этом отношении гранулированный кварц, содержание молекулярной воды и водородсодержащих комплексов в котором самое низкое. Высокие концентрации молекулярной воды в слабопрозрачном жильном кварце месторождения Фенькина-Лампи негативно характеризуют его качество как сырья для наплава высококачественных стекол, что следует учитывать при разработке технологии его обогащения.

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института геологии ФИЦ “Карельский научный центр РАН”.

- [1] Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics, Eds. J. Götze, R. Möckel, Springer, New York (2012) 29
- [2] **Е. М. Аксенов, Н. Г. Быдтаева, Ю. И. Бурьянов, Ю. Г. Колмогоров, А. Е. Непряхин, И. Н. Нигматов.** Разведка и охрана недр, № 9 (2015) 57—66
- [3] **Э. Ф. Емлин, Г. А. Синкевич, В. И. Якшин.** Жильный кварц Урала в науке и технике, Свердловск, Средне-Уральское кн. изд-во (1988) 186
- [4] **Е. П. Мельников.** Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца, Москва, Недра (1988)
- [5] **В. А. Крейсберг, В. П. Ракчеев, Н. М. Серых, Л. А. Борисов.** Разведка и охрана недр, № 10 (2007) 12—18
- [6] **N. G. Stenina, A. K. Gutakovskii, L. M. Plyasova.** Geology of Ore Deposits, **42**, N 1 (2000) 47—56
- [7] **A. Muller, M. Koch-Muller.** Miner. Mag., **73**, N 4 (2009) 569—583
- [8] **A. Potrafke, R. Stalder, B. C. Schmidt, T. Ludwig.** Contribut. Mineral. Petrol., **174**, N 98 (2019), <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1632-0>
- [9] **R. Stalder, H. Von Eynatten, J. Costamoling, A. Potrafke, I. Dunkl, G. Meinhold.** Sediment. Geology, **389** (2019) 121—126
- [10] **R. Stalder.** Eur. J. Mineral., **33** (2021) 145—163
- [11] **Л. А. Данилевская, Л. С. Скамницкая, В. В. Щипцов.** Кварцевое сырье Карелии, Петрозаводск, КарНЦ РАН (2004)
- [12] **В. П. Михайлов, В. Н. Аминов.** Минерально-сырьевая база Республики Карелии, кн. 2, Петрозаводск, Карелия (2006) 55—69
- [13] **Е. Н. Светова, С. Н. Шанина, В. Б. Пиккулев, О. В. Букчина.** Записки Рос. минералог. об-ва, № 6 (2021) 113—132
- [14] **Л. А. Данилевская, А. В. Гаранжа.** Геолого-технологические исследования индустриальных минералов Фенноскандии, Петрозаводск, КарНЦ РАН (2003) 29—38
- [15] **А. И. Светова.** Архейский вулканизм Ведлозерско-сегозерского зеленокаменного пояса Карелии, Петрозаводск, КарНЦ РАН (1988) 17—18
- [16] **Е. Н. Светова, Т. П. Бубнова, О. В. Букчина.** Тр. КарНЦ РАН, № 6 (2020) 110—116, <http://journals.krc.karelia.ru/index.php/thematic/article/view/1247>
- [17] **В. А. Соколов, В. С. Куликов, М. М. Стенарь.** Геология Карелии, Ленинград, Наука (1987) 172

-
- [18] **К. А. Шуркин, Н. В. Горлов.** Беломорский комплекс Северной Карелии и юго-запада Кольского полуострова (геология и пегматитовосность), Ленинград (1962) 147—152
- [19] **A. Kats.** Philips Res. Rep., **17** (1962) 201—279
- [20] **R. D. Aines, G. R. Rossman.** J. Geophys. Res., **89**, N B6 (1984) 4059—4071
- [21] **G. R. Rossman.** Phys. Chem. Minerals, **23** (1996) 299—304
- [22] **A. K. Kronenberg.** Rev. Mineral, N 29 (1994) 123—176
- [23] **N. G. Stenina.** Bull. Geosci., **79**, N 4 (2004) 251—268
- [24] **C. Frigo, R. Stalder, C. A. Hauzenberger.** Phys. Chem. Minerals, **43** (2016) 717—729, https://www.researchgate.net/publication/305712613_OH_defects_in_quartz_in_granitic_systems_doped_with_spodumene_tourmaline_andor_apatite_experimental_investigations_at_5-20_kbar
- [25] **M. C. Jollands, M. Blanchard, E. Balan.** Eur. J. Mineral., **32** (2020) 311—323
- [26] **M. A. Baron, R. Stalder, J. Konzett, C. A. Hauzenberger.** Phys. Chem. Minerals, **42** (2015) 53—62, https://www.researchgate.net/publication/265381435_OH-point_defects_in_quartz_in_B- and_Li-bearing_systems_and_their_application_to_pegmatites
- [27] **Y. Ito, S. Nakashima.** Chem. Geol., **189** (2002) 1—18
- [28] **М. В. Штенберг, В. Н. Быков.** Записки Рос. минералог. об-ва, № 3 (2009) 139—144
- [29] **М. В. Штенберг.** Литосфера, № 3 (2014) 102—111, <https://www.lithosphere.ru/jour/article/view/575/574>
- [30] **Л. А. Данилевская, Л. С. Скамницкая.** Обогащение руд, № 5 (2009) 21—25
- [31] **Л. С. Скамницкая, Е. Н. Светова, С. Н. Шанина.** Обогащение руд, № 2 (2019) 20—26, https://www.researchgate.net/publication/333253625_The_effect_of_gas-liquid_inclusions_on_the_vein_quartz_grade_Vlianie_gazovo-zidkih_vklucenij_na_kacstvo_zilnogo_kvarca
- [32] **В. И. Якшин, Ю. Б. Корнилов, Г. А. Синкевич.** Записки ВМО, ч. 105 (1976) 100—102
- [33] **E. N. Kotova, V. P. Lyutov, S. K. Kuznetsov.** Geology of Ore Deposits, **50**, N 7 (2008) 132—139, https://www.researchgate.net/publication/225548147_Aluminum_and_germanium_paramagnetic_centers_in_vein_quartz_and_rock_crystals_from_the_Subpolar_Urals
- [34] **И. Л. Комов, М. И. Самойлович.** Докл. АН СССР, **246**, № 2 (1979) 449—451