

---

---

**ПРЕИМУЩЕСТВА И ОГРАНИЧЕНИЯ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ  
С ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ  
МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦИТАХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ БУРАЛ-САРДЫК (ВОСТОЧНЫЙ САЯН, БУРЯТИЯ)**

© 2020 г. А. М. Доржиева<sup>1</sup>, \*, Н. В. Брянский<sup>1</sup>, А. И. Непомнящих<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия*

*\*e-mail: mahlyanova.anna@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.06.19 г.

После доработки 01.10.19 г.

Принята к публикации 08.10.19 г.

Изучено воздействие лазерного излучения на поверхность и объем природного кварца месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян, Бурятия). Установлено влияние основных параметров лазерного излучения с длиной волны 213 нм (приставка NWR-213) и свойств образца на результаты элементного масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой. Рассмотрены особенности лазерной абляции различных микровключений в кварце. Указаны основные проблемы, возникающие при лазерном испарении флюидных включений в кварцитах для количественного определения их химического состава.

**Ключевые слова:** кварц, суперкварцит, флюидные включения, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, лазерная абляция, LA-ICP-MS

**DOI:** 10.31857/S0132665120010059

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день обеспечение промышленности высококачественными кварцевыми концентратами (особо чистым кварцем (ОЧК)) является одной из основных задач Федеральных программ развития микроэлектроники, светотехники, волоконно-оптической и полупроводниковой отраслей [1]. Ужесточение требований к качеству изделий из специальных кварцевых стекол привело к оперативной переоценке ресурсов и запасов природного кварцевого сырья, пригодного для получения ОЧК. Наиболее жесткие требования предъявляют к кварцевым концентратам, используемым для плавления прозрачного кварцевого стекла [2, 3], труб и стержней из кварцевого стекла [4, 5]. Содержания элементов-примесей, коэффициент светопропускания, количество высокотемпературной формы воды, содержание минеральных примесей в них ограничен. Состав остаточной флюидной фазы, влияющей на качество стекла, не учитывается.

Кварциты месторождения Бурал-Сардык относятся к перспективному источнику особо чистого кварцевого сырья для ряда отраслей промышленности [6, 7]. Суммарное содержание десяти допустимых примесей в концентратах после первой стадии обогащения составляет 10.1 ppm, после второй стадии – 7.2 ppm. Эти значения сопоставимы с данными для кварцевых концентратов ультравысокой чистоты на уровне ЮТА-4 [8]. В работе [9] были измерены спектры поглощения прозрачно отполированных плоскопараллельных пластин из кварцевого стекла толщиной 1.5–3.5 мм в спек-

тральном диапазоне 190–2500 нм, а в ИК диапазоне 2500–3500 нм. Полученные стекла характеризуются высоким светопропусканием в широкой области спектра и это соответствует параметрам стекла марки КИ по ГОСТ 15130-86. Максимальную прозрачность имели стекла, полученные на основе кварцевых концентраторов из суперкварцитов.

Отличительная особенность кварцитов Бурал-Сардыкского месторождения, по сравнению с природным кварцем других месторождений [11], заключается в незначительном количестве структурных, минеральных примесей [12] и флюидных включений (ФВ).

Остаточная флюидная фаза в кварце может содержать элементы-примеси:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и углеводороды [13]. Сырье с большим содержанием этих примесей не гарантирует получение стекол, отвечающих техническим условиям [6].

Оценка состава флюидных фаз в кварцитах может быть произведена с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в сочетании с лазерным испарением (LA-ICP-MS). Метод позволяет проводить анализ твердофазных природных объектов (минералов, стекол и др.) малых размеров до 5 мкм с одновременным определением большого числа элементов с низкими и ультранизкими концентрациями. Несмотря на преимущества метода необходимо учитывать характеристики образца: размер, распределение и количество ФВ. Оптическая прозрачность и трещиноватость кварца влияют на процесс пробоотбора с помощью лазера, стабильность аналитического сигнала, конечные результаты масс-спектрометрического анализа.

Цель работы — исследование особенностей воздействия лазерного излучения на поверхность и объем природного кварца для определения состава ФВ. Оценить взаимодействие текстурных и структурных особенностей кварцевого сырья с лазерным излучением при процессе испарения природного кварца.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы две разновидности кварцитов месторождения Бурал-Сардык: суперкварцит (породы неравномернoзернистой структуры) и мелкозернистый (зерна кварца слабо удлиненной формы и более ровными границами).

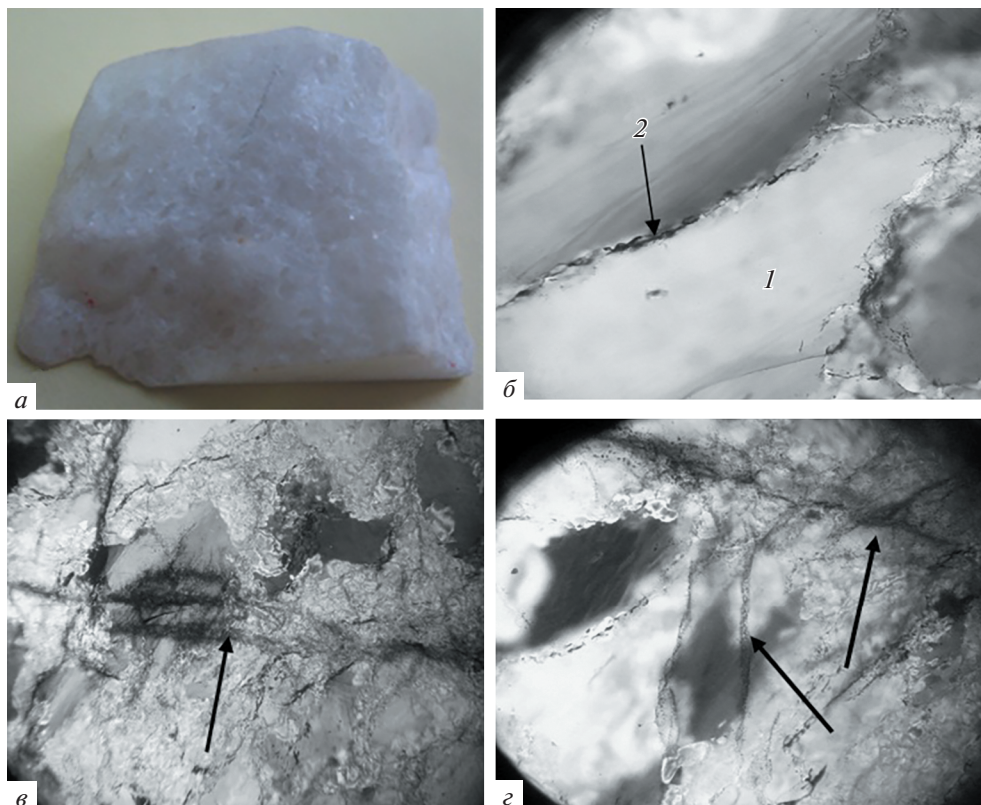
Для кварцитов данного месторождения характерно присутствие углеродистого вещества и его накопление по ослабленным зонам (межзерненным границам и трещинам) (рис. 1).

Мелкозернистый кварцит месторождения Бурал-Сардык белого цвета (рис. 2а), в котором среди преобладающей мелкозернистой массы встречаются крупные ( $1.0 \times 0.5$  мм) кристаллы кварца, они распределены в шлифе равномерно без четкой ориентации. На отдельных участках некоторые зерна располагаются субпараллельно.

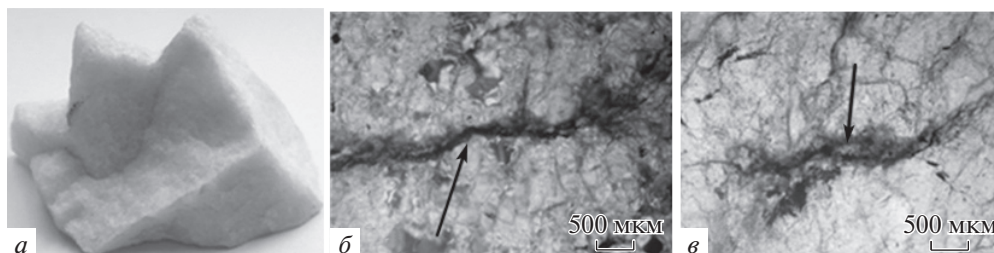
На полированной поверхности кварцита видны неровности, трещины и сколы, отмечается присутствие минеральных фаз как в межзерненным границах, так и в отдельных зернах кварца. В образце отмечены крупные трещины и отходящие от них мелкие, размеры трещин значительно отличаются от трещин в других типах исследуемых кварцитов. Трещины встречаются как одиночные, так и в виде систем. Крупные зерна кварца пересекаются мелкими, беспорядочно расположенными трещинами (рис. 2а, б).

Микроскопическое изучение прозрачно-полированных пластин кварцитов проводили в проходящем и отраженном свете на микроскопе Olympus BX 51, оборудованного фотокамерой PixeLink 1394 и программным обеспечением QImaging MicroPublisher 5.0 RTV.

Исследование воздействия лазерного излучения на поверхность природного кварца на примере определения компонентного состава флюидных включений в кварцитах осуществляли при помощи комплекса лазерной абляции (ЛА) на основе квадрупольного масс-спектрометра NexION 300D (PerkinElmer, США) и лазерной платформы на



**Рис. 1.** Суперкварцит. Внешний вид образца (а), зерна кварца (б): крупные порфирировидные включения кварца (1), развитие углеродистого вещества по межзерненным границам в виде: отдельных точечных включений (2); системы трещин (с); трещина, проходящая вдоль всего образца (трещины указаны стрелками) (д).



**Рис. 2.** Мелкозернистый кварцит месторождения Бурал–Сардык (Восточный Саян). Внешний вид (а), крупная трещина (б), отходящие от крупной более мелкие трещины (с).

основе твердотельного Nd:YAG лазера с рабочей длиной волны 213 нм NWR-213 (New Wave Research, США). Энергия в импульсе составляла  $9.3 \text{ Дж/см}^2$ , частота повторения импульсов – 5 Гц, количество импульсов – 400, диаметр лазерного пучка – 50 мкм, длительность импульса – 4 нс, скорость потока газа-носителя – 0.6 л/мин He, ско-

рость потока несущего газа была равна 0.8 л/мин Ar, остальные газы: Plasma/Cool и Auxiliary Gas 18 л/мин и 2 л/мин Ar соответственно, мощность плазмы 1400 Вт, время накопления сигнала 2 мс/элемент. Использование ЛА для пробоотбора в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром позволяет анализировать ФВ малых размеров и выявить присутствие минеральных и структурных примесей в глубинных слоях материала.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

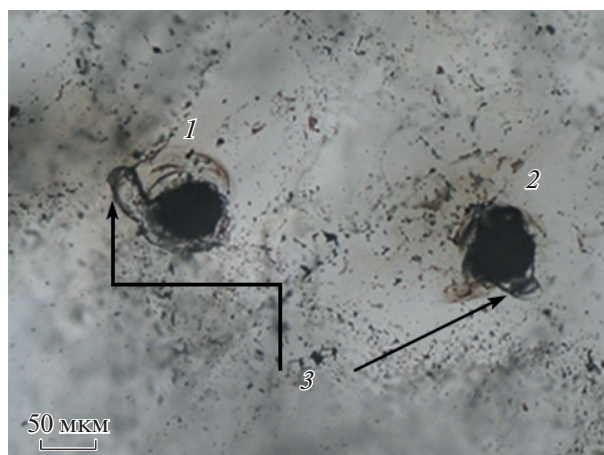
В результате проведенных экспериментов была сформирована база данных и картотека кратеров [8, 14], возникающих при лазерном испарении. Основное значение при лазерном испарении имеет кристаллическое строение, прозрачность минерала, химический состав, свойства поверхности и условия работы лазера (мощность, частота повторения, диаметр лазерного пучка).

Исследуемые суперкварциты для длины волны 213 нм являются практически прозрачными средами, характеризуются высоким светопропусканием: коэффициент пропускания составляет  $1 \text{ см}^{-1}$  на глубине 20 мкм [3, 10, 14]. Взаимодействие с лазерным лучом происходит преимущественно на оптически неоднородных областях.

При анализе оптически чистых областей лазер беспрепятственно проходит через эти области и взаимодействует с примесными включениями за пределами такого зерна. В результате происходит взрывообразное расширение в зонах, прилегающих к зерну, с последующим выбросом материала из областей, не входящих в области анализа. Происходит размытие зоны испарения и захват избыточного количества образца с прилегающей области.

В [14] был проведен локальный анализ скоплений ФВ в суперкварците, где после подбора оптимальных параметров лазерной платформы NWR-213 с Nd:YAG лазером удалось добиться эффективного испарения материала.

В целях определения компонентного состава примесей в образцах суперкварцита (рис. 3) проводили лазерное испарение на оптически чистых областях (рис. 3, кратер 1) и зонах с ФВ (рис. 3, кратер 2). Лазерное испарение исследуемого материала проводили



**Рис. 3** Изображение кратеров, полученные при лазерной абляции газово-жидких включений в суперкварците в анализируемых областях: оптически чистая область (граница включений не попадает в кратер) (кратер 1), скопления газово-жидких включений (получен по концентрированному облаку ФВ) (кратер 2), сколы и трещины у кратеров (зависят от чистоты области) (3).

**Таблица 1.** Содержания основных элементов в образцах “суперкварцита” по данным ЛА-ИСП-МС метода (ppm)

Тип области	Массовая доля элемента, ppm							
	Li	B	Na	Mg	Al	P	K	Fe
Оптически чистая область	0.20	0.17	1.04	3.64	1.48	2.67	0.43	3.28
Область скоплений ФВ	0.74	0.22	4.29	5.23	1.70	3.25	0.67	3.92

сериями, каждая из которых начиналась с обработки лазером оптически чистой области, далее анализировали скопления ФВ.

Оптически чистые области представляли собой участки кварцита, в которых отсутствуют минеральные и флюидные составляющие. При расчете содержаний основных элементов для ФВ в образцах суперкварцита и мелкозернистого кварцита в качестве стандарта использовали синтетическое стекло NIST SRM 612 (табл. 1).

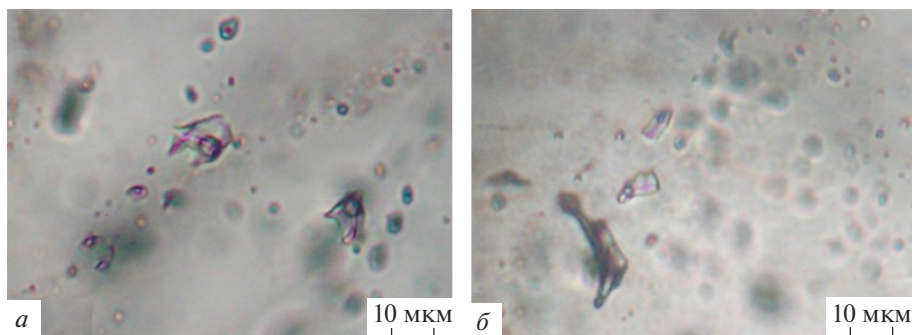
Содержание калия, лития, бора и алюминия в оптически чистых областях и областях скоплений ФВ отличаются незначительно. Содержание натрия в областях с ФВ значительно больше по сравнению с содержанием этого элемента в областях без ФВ (табл. 1) на исследуемом участке. По-видимому, основным щелочным элементом в составе водного раствора ФВ является натрий. Это подтверждается и другими работами [8].

Выбор данного способа определения компонентного состава ФВ методом лазерного испарения связан с отсутствием достаточно крупных ФВ (размер включений в образцах составлял не более 12 мкм). Анализ проводили путем прожига областей со скоплениями включений, расположенных максимально близко друг к другу (рис. 4, 5).

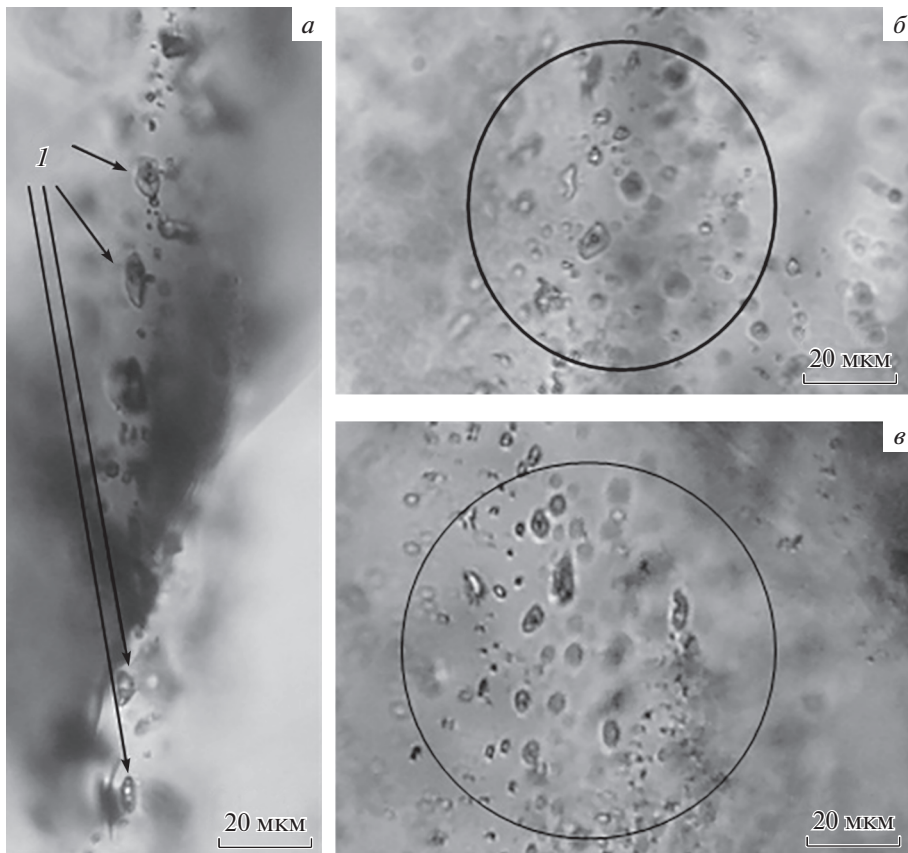
Незначительное размытие зоны абляции и нежелательный захват избыточного количества образца с прилегающей области (рис. 3) накладывает значительные ограничения на величины определяемой концентрации элементов (ухудшению чувствительности и воспроизводимости метода). Прозрачность чистого кварца для этой длины волны приводит к неравномерному воздействию излучения на выбранную область, что искажает локализацию этого воздействия.

Учитывая эти обстоятельства, в образце были выбраны обширные области, работа по которым исключает влияние локализации, а также позволяет работать с большими диаметрами лазерного пучка для повышения чувствительности.

Для мелкозернистого кварцита были обнаружены единичные флюидные включения величиной более 20 мкм. Крупные включения в кварцитах встречаются редко. Ха-

**Рис. 4.** Изображения флюидных включений в суперкварците.





**Рис. 5.** Изображения флюидных включений в мелкозернистом кварците. 1 – ФВ располагаются в виде цепочки (а), скопления мелких включений, располагающиеся близко друг к другу (б, в).

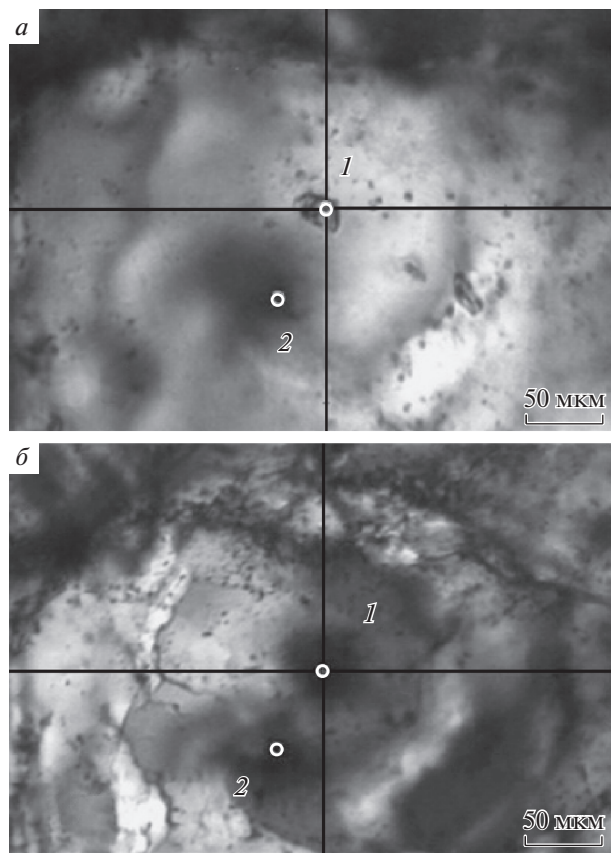
рактически лазерного испарения данного типа кварцита был аналогичен процессам лазерного прожига в суперкварцитах (рис. 6).

Количество получаемого при воздействии лазера с образца аэрозоля пропорционально связано с мощностью излучения. Существует минимальное значение мощности, при котором чувствительности прибора не хватает для регистрации выбранных элементов.

Было обнаружено, что для проб менее прозрачного кварца (серый и темно-серый кварциты) требуется более тщательное картирование образца с применением дополнительных методов, так как выбор зон воздействия лазера весьма затруднен.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение предварительной микроскопической оценки позволило выявить структурно-текстурные особенности каждого типа исследуемого кварцевого сырья (присутствие трещин и их ориентацию, углеродистого вещества, минеральных и флюидных включений). Процесс лазерного испарения в зерне минерала носит индивидуальный характер. Качество кратеров зависит от параметров лазерного излучения, “соотнесенных” с особенностями строения и химического состава зерна минерала,



**Рис. 6.** Флюидные включения в мелкозернистом кварците до (а) и после воздействия лазера (б). 1, 2 – флюидные включения.

свойств поверхности, собственных дефектов структуры, основных физических характеристик анализируемых твердых образцов (коэффициент поглощения и отражения излучения, кристаллическая структура и др.). Предложенный метод определения состава элементного флюидных включений путем сравнения сигналов чистой области и области со скоплениями мелких ФВ дает возможность оценить элементный состав ФВ малого размера, улучшить позиционную точность анализа (локализация зоны испарения) и в значительной мере избавиться от ухудшения стабильности аналитического сигнала веществом со сколов образца.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.125.3.2. “Кристаллические и аморфные функциональные материалы с прогнозируемыми свойствами” в ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серых Н.М., Федотов В.К. Достижения и проблемы кварцевой подотрасли в преддверии 300-летия геологической службы России // Разведка и охрана недр. 1999. № 3. С. 2–3.
2. ГОСТ 15130-86. Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия.
3. ГОСТ 22552.5-77. Песок кварцевый, молотые песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности.

4. ТУ 1-596-476-2011. Трубы и стержни из кварцевого стекла. Технические стекла.
5. ТУ-5726-002-11496665-97. Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья. Технические условия.
6. *Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И.* Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (республика Бурятия, Россия) // ДАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 219–223.
7. *Федоров А.М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И.* Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // ДАН. 2012. Т. 442. № 2. С. 244–249.
8. *Волкова М.Г., Непомнящих А.И., Федоров А.М., Махлянова А.М., Брянский Н.В.* Флюидные включения в “суперкварцитах” месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 9. С. 1324–1331.
9. *Непомнящих А.И., Демина Т.В., Жабоедов А.П., Елисеев И.А., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Романов В.С., Сокольников Ю.В., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю., Сапожников А.П., Романов В.С.* Оптическое кварцевое стекло на основе суперкварцитов Восточных Саян // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 3. С. 288–295.
10. *Махлянова А.М., Зарубина О.В., Демина Т.В., Павлова Л.А., Непомнящих А.И.* О примесных фазах в кварцитах промышленного типа // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. Т. 3. С. 27–36.
11. *Бурьян Ю.И., Борисов Л.А., Красильников П.А.* Кварцевое сырье – важнейший вид минеральных ресурсов для высокотехнологичных отраслей промышленности // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 9–12.
12. *Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С.* Микровключения в кварце и их влияние на степень очистки при обогащении // Минералого-технологическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН. 2011. С. 134–140.
13. *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. Т. 10. С. 12–18.
14. *Махлянова А.М., Брянский Н.В., Непомнящих А.И.* Применение лазерной абляции для исследования газовой-жидких включений в природном кварце методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Известия РАН. Серия физическая. 2015. Т. 79. № 2. С. 226–229.