МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ И ГАЗОВО-ЖИДКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В МОЛОЧНО-БЕЛОМ КВАРЦЕ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО УРАЛА

© 2022 г. М. А. Корекина^{1, *}, А. Н. Савичев¹, Д. А. Артемьев¹, О. А. Черкасова²

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, 456317 Россия ²Южно-Уральский государственный университет, Миасс, 456317 Россия

*e-mail: maria@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г. После доработки 29.06.2022 г. Принята к публикации 20.08.2022 г.

В статье представлены результаты изучения жил выполнения, сложенных молочнобелым кварцем, залегающих среди гранитов (проявление Песчаное), графит-мусковит-кварцевых сланцев и графитовых кварцитов (Новотроицкое месторождение), серпентинизированных дунитов, перидотитов и пироксенитов (Наилинское месторождение). Использование методов оптической микроскопии, LA-ICP-MS спектроскопии и термобарогеохимии показало, что кварц отличается по наличию и локализации газово-жидких включений, содержанию элементов-примесей (в первую очередь, Al, K и Na) и температуре образования. Это связано с различиями в процессах рекристаллизации кварцевых агрегатов. Самые низкие концентрации элементовпримесей установлены в слабо рекристаллизованном кварце проявления Песчаное, самые высокие – в интенсивно рекристаллизованном кварце Новотроицкого месторождения.

Ключевые слова: молочно-белый кварц, элементы-примеси, LA-ICP-MS спектроскопия, термобарогеохимия, обогащение

DOI: 10.31857/S0869605522050045

введение

Некоторые сорта природного кварца являются уникальным сырьем, используемым для получения высокочистых кварцевых концентратов – продукта для нужд электронной, медицинской, космической, полупроводниковой и других высокотехнологичных отраслей промышленности (Мельников, 1988; Müller et al., 2007; Бурьян и др., 2007; Anfilogov et al., 2016; Ryzhkov et al., 2020). Высокочистые кварцевые концентраты применяются при производстве волоконных кабелей, искусственных кристаллов, синтеза прозрачного кварцевого стекла, микросхем, робототехники, кварцевых тиглей, солнечных батарей и т.д. (Jung, 1992; Müller et al., 2007).

На Южном Урале сосредоточено большое количество месторождений и проявлений молочно-белого кварца, залегающих среди гранитов (проявление Песчаное), в разной степени измененных сланцев, серпентинитов (Новотроицкое месторождение) (Паняк и др., 2001), диоритов, габбро (Наилинское месторождение) (Анфилогов и др., 2012). Исследования показывают, что основными факторами загрязнения кварцевых концентратов является наличие минеральных и газово-жидких включений, а также структурных примесей (Вертушков и др., 1970; Евстропов, 1995; Каинов, 1998; Поленов и др., 2015). Из-за слабой изученности молочно-белого кварца по сравнению с промышленно используемым прозрачным, полупрозрачным и хрусталеносным кварцем (Вертушков и др., 1970; Соколов, 1977), актуальной является оценка перспектив использования этого вида кварцевого сырья.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований являются молочно-белый кварц Наилинского кварц-золоторудного месторождения, а также безрудный молочно-белый кварц Новотроицкого месторождения и проявления Песчаное. Для изучения отобраны образцы, характеризующиеся типичными текстурно-структурные особенностями кварцевых агрегатов.

Минералого-петрографический анализ шлифов с определением количества и локализации минеральных и газово-жидких включений в кварце проводился с использованием поляризационных микроскопов Axiolab ZS и Olimpus BX 51.

Состав элементов-примесей в кварце определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS) в Центре коллективного пользования Южно-Уральского ФНЦ минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс). Измерения проводились в плоскополированных кварцевых пластинах на базе масс-спектрометра Agilent 7700x с программным комплексом MassHunter и лазерной приставкой New Wave Research UP-213. Для градуировки и расчета содержаний использовались международные стандарты стекол USGS BCR-2G и SRM NIST-612. Расчет проводился в программе Iolite с использованием ²⁸Si в качестве внутреннего стандарта со средним значением 46.7%.

Температуры образования кварца, концентрация и состав солей минералообразующих растворов оценивались в ходе изучения газово-жидких включений. Исследования выполнялись в плоскополированных кварцевых пластинах толщиной 0.2–0.6 мм. Термобарометрические измерения проводились с помощью термокамеры TMS-600 (Linkam) с программным обеспечением LinkSystem 32 DV-NC и оптическим микроскопом Olympus BX-51 (позволяющем измерять температуру фазовых переходов в интервале от –196 до +600 °C), на геологическом факультете Южно-Уральского государственного университета (г. Миасс, аналитик Н.К. Никандрова). Точность измерений составляла ± 0.1 °C в интервале температур от –20 до +80 °C и ± 1 °C за пределами этого интервала. Солевой состав растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик (Борисенко, 1977). Концентрации солей в растворах рассчитывались по температурам плавления последней кристаллической фазы (Bodnar, Vityk, 1994).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Проявление молочно-белого кварца Песчаное расположено в экзоконтакте Джабык-Карагайского гранитного комплекса. Кварцевые тела залегают среди разнозернистых лейкократовых гранитов (рис. 1). Контакт кварцевых жил с гранитами четкий. Очевидна генетическая связь между родоначальными гранитами и образованием гидротермальных кварцевых жил. Проявление состоит из пяти кварцевых жил северо-восточного простирания и находится за пределами известных участков оценки кварцевых объектов. Видимая мощность наиболее крупной жилы составляет до 2.5 м, при протяженности до 500 м. Остальные жилы имеют протяженность от 60 до 400 м и мощность от 0.5 до 2.0 м (в раздувах).

Кварц молочно-белый, с участками хрусталеносных гнезд, иногда интенсивно блокован и деформирован. В приконтактовой зоне кварц часто приобретает желтоватобуроватый оттенок в результате интенсивного ожелезнения. Местами в агрегатах белого кварца встречаются обособления размером до 10–15 см, сложенные кристаллами серого дымчатого кварца. Наилинское месторождение входит в состав северной группы золоторудных месторождений Миасского района. Рудные (Au) и безрудные кварцевые жилы залегают в серпентинитах, пироксенитах, габбро, диоритах, а также в тальк-карбонатных породах и кварц-серицитовых сланцах, трассирующих зону Главного Уральского разлома. Вмещающие породы интенсивно окварцованы, хлоритизированы и серицитизированы.

Наиболее крупным кварцевым объектом является жила Толстиха. Расположена она в 35 км севернее г. Миасса, в 1.5 км западнее пос. Наилы. Жила залегает на контакте небольшого массива габбро с крупным массивом серпентинизированных дунитов, перидотитов и пироксенитов Больших Таловских гор (рис. 1). Размер жилы 1000 м по простиранию и до 50 м по ширине. На глубину она прослежена до 450 м. На юго-западном контакте жилы, в ее средней части залегает золото-сульфидная залежь протяженностью 20 м при средней мощности 16 м, прослеженная до глубины 200–250 м и отработанная до глубины 50 м карьером и подземными горными выработками (Анфилогов и др., 2012).

Жила состоит из молочно-белого кварца, в незначительных количествах в ее составе присутствуют полевые шпаты, диккит, слюда, гетит, хлорит, магнетит, гематит, апатит (рис. 2).

Новотроицкое месторождение жильного кварца является частью Сакмарской кварценосной провинции и расположено на территории Зилаирского района (Башкортостан) (рис. 1). Вмещающие породы представлены гранат-полевошпат-кварцевыми сланцами — светло-серой мелкозернистой породой со сланцеватой текстурой и местами с отчетливо проявленными порфировыми выделениями буровато-коричневого граната размером до 1.0—2.0 мм.

На Новотроицком месторождении преобладают жилы молочно-белого кварца. В пределах площади месторождения нами обследована в коренном залегании типичная жила с молочно-белым кварцем за контурами участков оценочных и разведочных работ (52°9'10" с. ш.; 57°51'58" в. д.) (Korekina, 2021). Простирание жилы субмеридианальное, протяженность — 500 м при видимой мощности 3.5 м. Кварц молочно-белый, преимущественно с массивной текстурой. В кварцево-жильной массе встречаются участки с друзовой текстурой, представленные идиоморфными кристаллами призматической формы с пирамидальными вершинами. В кварце отмечаются многочисленные зоны дробления и катаклаза к которым приурочены слюды (биотит и парагонит), полевой шпат (альбит, ортоклаз), гематит, гранат, титанит, хлорит, глаукофан, кальцит, турмалин.

МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КВАРЦА

Проявление безрудного молочно-белого кварца Песчаное. В центральных частях жил кварц характеризуется отчетливо проявленным блокованием жильной массы и разнозернистой структурой. Блокование не нарушает сплошности кварцевых агрегатов. Эти агрегаты сложены зернами удлиненно-призматической и призматической формы, размером до 1.2-1.5 см, интенсивно деформированными. Следы хрупкой деформации представлены залеченными внутризерновыми трещинами, к которым приурочены газово-жидкие включения (ГЖВ), формирующие цепочки разной протяженности, а также расположенные в объеме зерен (рис. 2, *a*). ГЖВ в кварце из центральной части жилы занимают от 3-5 до 20% объема кварцевых зерен, размер включений варьирует от 5 до 30 мкм. Пластическая деформация проявлена волнистым погасанием и изгибами. Изгибы отражены в шлифах системами субпараллельных светлых полос неправильной формы, местами тонких, узких.

В краевых частях жил проявлен интенсивный катаклаз в виде зон брекчирования и милонитизации. Структуры кварцевых агрегатов неравномернозернистые, преимущественно катакластические; местами встречаются мелкозернистые гранобластовые



Рис. 1. Геологические схемы исследованных объектов (по: Захаров, Пучков, 1994; Махиня, 2003 г., с упрошениями авторов).

На схеме структурно-формационного районирования Урала: І – Предуральский прогиб, II–VII – мегазоны (II – Западно-Уральская, III – Центрально-Уральская, IV – Магнитогорская, V – Тагильская, VI – Восточно-Уральская, VII – Зауральская). Проявления и месторождения молочно-белого кварца: *а* – Наилинское золоторудное месторождение (жила Толстиха): 1 – перидотиты серпентинизированные, 2 – дуниты серпентинизированные, 3 – тальк-карбонатные породы зоны разрывного нарушения, 4 – кварцевая жила, 5 – разрывные нарушения. 6 – проявление Песчаное: 1 – гранитоиды Джабык-Карагайского комплекса, 2 – основные и ультраосновные массивы, 3 - кольцевые разломы, 4 - разрывные нарушения, 5 - разрывные нарушения регионального значения, 6 – поля развития кварцевых жил (по данным: Емлин и др., 1988; а – микрогранулированного, б – молочно-белого), 7 – изученные проявления молочно-белого кварца (52°59'3.80" с.ш.; 59°52'32.00" в.д.). в – Новотроицкое месторождение (по данным ГГК-200, N-40-XXXIV): *I* – Казацкая свита. Пески разнозернистые, глины пестроокрашенные; *2* – Баракальская свита. Слюдистые кварциты, слюдяно-кварцевые и хлорит-слюдяно-кварцевые сланцы; 3 – Карамалинская свита. Метабазальты, хлорит-альбит-эпидотовые ортосланцы, графитовые кварциты и слюдяно-кварцевые парасланцы; 4 – Якуновская свита. Сланцы слюдяно-кварцевые, графит-слюдяно-кварцевые, кварциты графитовые и слюдистые; 5 – Галеевская свита. Кварциты разнозернистые слюдистые с телами эклогитоподобных пород; 6 – Ташлинский ультрамафитовый комплекс; 7 – Контур Новотроицкого жильного поля (белый штриз-пунктир) с разведанными кварцевыми объектами; 8 – изученное проявление молочно-белого кварца (52°9'10" с. ш.; 57°51'58" в. д.).

Fig. 1. Geological schemes of objects of study (after Zacharov, Puchkov, 1994; Makhinya, 2003 year, with simplifications).

On the scheme of structural-formational zoning of the Urals: I – Cis-Ural trough, II–VII – megazones (II – West Ural, III – Central Ural, IV – Magnitogorsk, V – Tagil, VI – East Ural, VII – Trans-Ural). Manifestations and deposits of milky-white quartz: a – Nailinskoe gold deposit (Tolstukha vein), δ – Peschanoe manifestation, e – Novotroitskoe deposit.

структуры. Минеральные включения занимают а кварцевых зернах от 0.5-1.0 до 20-30% объема. Они представлены пластинками и чешуйками слюды (мусковита, парагонита) размером от 0.01-0.1 до 1.0 мм и (или) гематитом, магнетитом, рутилом (рис. $2, \delta$). На контактах кварцевых жил с вмещающими породами содержание слюды иногда резко возрастает, достигая иногда 30-40%.

Рудный молочно-белый кварц Наилинского месторождения. С динамометаморфизмом кварцево-жильной массы связаны проявление хрупкой деформации в виде брекчирования и дробления кварцевых агрегатов. Кварцевые агрегаты имеют неравномернозернистую структуру с размером зерен от 2-3 мм до 1.6 см и сложены реликтовыми зернами кварца первой генерации (Qz-1). Следы пластической деформации проявлены в виде плоскостей скольжения и изгибов. Вдоль полос деформации часто происходит рекристаллизация с образованием новообразованных зерен второй генерации (Qz-2). Под термином рекристаллизация мы понимаем образование более мелких новообразованных зерен за счет крупных под воздействием процессов метаморфизма (Вертушков и др., 1970; Жабин, 1979; Мельников, 1988; Бродская и др., 2015; Поленов и др., 2015). Новообразованный кварц в отличие от крупнозернистого исходного кварца (Qz-1), более мелкозернистый (с размером зерен от 0.01-0.03 до 0.1-0.2 мм), образует изометричные зерна с однородным погасанием без минеральных и газово-жидких включений и занимает 20% объема агрегатов.

В центральной части кварцевой жилы хрупкая деформация представлена межзерновыми и трансгранулярными трещинами, разбивающими крупные индивиды кварца на отдельные блоки разного размера и формы (рис. 2, *в*). К залеченным трещинам



Рис. 2. Микрофотографии шлифов молочно-белого кварца.

Проявление Песчаное: a — газово-жидкие включения в кварце, δ — включения мусковита в межзерновых трещинах. Наилинское месторождение: e — блокованный кварц, e — включения диабантита (хлорита) и рутила в кварце. Новотроицкое месторождение: ∂ — газово-жидкие включения в зернах первичного кварца, e — фрагмент зерна первичного кварца (Qz-1), окруженный каймой рекристаллизованного кварца (Qz-2). a, δ , e, e — с анализатором, e, ∂ — без анализатора.

Fig. 2. Photos of thin sections of milky-white quartz.

Peschanoe manifestation: a -fluid inclusions in quartz, $\delta -$ inclusions of muscovite in intergranular cracks. Nailinskoe deposit: s -blocked quartz, e -inclusions of diabantite (chlorite) and rutile in quartz. Novotroitskoe deposit: $\partial -$ fluid inclusions in grains of primary quartz, e - a fragment of a grain of primary quartz (Qz-1) surrounded by a rim of recrystallized quartz (Qz-2). $a, \delta, s, e -$ with an analyzer, $e, \partial -$ without an analyzer. приурочены гематит, гётит и газово-жидкие включения. ГЖВ преимущественно мелкие размером 2–5 мкм, редко –10–15 мкм.

В кварцевой жиле установлены линейные зоны, мощностью около 8 мм, залеченные кварц-хлоритовым агрегатом, с заметным преобладанием хлорита (хлорит – 90%, кварц – 10%). Образование новообразованного рекристаллизационного кварца и хлорита происходило одновременно, о чем свидетельствует индукционная штриховка на хлорите. Отмечаются включения зерен хлорита в кварце и кварца в хлорите, указывающие на метасоматический характер кварц-хлоритового агрегата. К скоплениям хлорита и новообразованного кварца (Qz-2) приурочен игольчатый рутил, наблюдающийся как в виде отдельных иголок, так и радиально-лучистых срастаний (рис. 2, ϵ).

Безрудный молочно-белый кварц Новотроицкого месторождения. Мелко-среднезернистый агрегат кварцевых зерен изометричной или неправильной, но близкой к изометричной, формы размером от 0.01 до 2–4 мм. Структура катакластическая разнозернистая, участками гранобластовая или лепидогранобластовая. Выделен кварц двух генераций: кварц первой генерации (Qz-1) представлен крупными реликтовыми зернами, кварц второй генерации (Qz-2) – зернами, образованными в результате перекристаллизации исходных зерен (Qz-1).

Зерна кварца первой генерации неправильной формы с волнистым погасанием, зубчатыми границами и отчетливо проявленными следами хрупкой и пластической деформации. Следы хрупкой деформации представлены залеченными внутризерновыми трещинами. Внутризерновые трещины, прямые и криволинейные, короткие, иногда ступенчатые, местами пересекающиеся. К ним приурочены газово-жидкие включения, формирующие скопления в виде полей неправильной формы (рис. 2, *e*). В кварце наблюдаются единичные, размером до 7 мкм, хаотично расположенные ГЖВ на фоне преобладающих мелких включений размером 2–5 мкм, образующих ленточные скопления и поля.

Рекристаллизованный кварц (Qz-2) развивается по полосам деформации в виде мелких зерен размером 0.01-1.0 мм изометричной или близкой к изометричной формы. Зерна характеризуются прямолинейными границами, однородным погасанием, не содержат следов деформаций и газово-жидких включений. Области рекристаллизации занимают до достигает 50% объема агрегатов (рис. 2, ∂). Минеральные включения представлены парагонитом, турмалином, титанитом.

Кварц друзовой текстуры имеет волнистое погасание и зоны роста, к плоскостям которых приурочены газово-жидкие включения, образующие длинные цепочки с разобщенными включениями газа и жидкости. Размер включений колеблется от 5 до 15 мкм.

СОСТАВ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В КВАРЦЕ

Содержания элементов-примесей в молочно-белом кварце приведены в табл. 1. Интервалы содержаний показаны на рис. 3. Из этих данных следует характерное для гидротермального кварца крайне неравномерное содержание примесей.

Доминирующим элементом-примесью в изученном кварце является Al. Его концентрации лежат в интервалах: Наилинское месторождение 8.5–99 ppm, проявления Песчаное 28–39 ppm, Новотроицкое месторождение 7.2–210.5 ppm.

В образцах наблюдается корреляционная зависимость между содержаниями Li и Al. Наиболее ярко она проявлена в кварце Новотроицкого месторождения (рис 4, *a*) и связана с уравновешиванием дефицита заряда, возникшего при замещении кремния алюминием Si⁴⁺ \leftrightarrow Li⁺ + Al³⁺ (Koщyr, 1998; Dennen, 1966; Breiter, Müller, 2009).

Концентрации Na и K в образцах выше предельно допустимых для кварца высокой степени чистоты. Это связано с попаданием в область абляции газово-жидких включений, широко распространенных в молочно-белом кварце и присутствием в кварце минеральных включений слюд (рис. 4, δ).

Элементы- примеси	μ	Me	δ	C _{min}	C _{max}	
Наилинское месторождение ($n = 13$)						
Li	0.06	0.04	0.04	0.01	0.14	
Na	34.2	27.5	25.9	2.97	108	
Al	58.05	67.6	33.36	8.5	99.4	
Р	48.27	47.6	6.35	39.5	57.4	
K	29.6	28.7	16.13	4.38	60.7	
Ca	20.55	20.5	5.89	10	31	
Ti	0.91	0.93	0.42	0.32	1.52	
Fe	0.5	0.36	0.62	0.01	2.32	
Новотроицкое месторождение ($n = 42$)						
Li	3.06	0.86	5.12	0.01	18.1	
Na	28.71	24.95	18.84	0.9	82	
Al	61.23	35.8	59.81	7.18	210.5	
Р	10.79	7.04	11.08	0.13	56.2	
Κ	84.17	81	17.58	37	125	
Ca	8.84	7.37	3.7	5.6	19.7	
Ti	0.23	0.19	0.25	0.09	1.8	
Fe	0.18	0.13	0.17	0.06	0.94	
	I	Песчаное проя	ивление (<i>n</i> = 6)			
Li	0.49	_	_	0.3	1.03	
Na	17.12	—	_	8.7	21.3	
Al	34.99	_	_	25.8	43.9	
Р	48.92	_	_	41.6	63.9	
К	1.38	_	—	0.03	3.7	
Ca	35.5	_	—	27	51	
Ti	0.61	_	—	0.36	0.95	
Fe	0.63	—	—	0.3	1.3	

Таблица 1. Содержание элементов-примесей (ppm) в молочно-белом кварце **Table 1.** The content of trace elements (ppm) in milky-white quartz

Примечание. n – количество анализов, μ – среднее содержание, Me – медианное содержание, δ – стандартное отклонение, C_{min} и C_{max} – минимальное и максимальное содержания соответственно.

Диапазон концентраций Ті в кварце Наилинского месторождения составляет 0.32– 1.52 ppm, в кварце проявление Песчаное – 0.36–0.95 ppm, в кварце Новотроицкого месторождения – 0.09–1.8 ppm.

На диаграмме рассеяния Ti–Al (рис. 4, e) кварц Наилинского месторождения характеризуется положительной корреляцией между содержаниями титана и алюминия (r = 0.94), подчеркивающей "рудный" геохимический характер кварцевых жил. В кварце Новотроицкого месторождения корреляционная связь между содержаниями титана и алюминия слабая (r = 0.44), что отражает отсутствие рудной составляющей.

Связь между содержаниями железа и алюминия, магния и алюминия отсутствует (рис. 4, *г*, *д*). Это обусловлено, в том числе, присутствием микровключений железо- и магнийсодержащих минералов: гётита, гематита, хлорита, биотита и др.

Содержание Ge в изученном кварце варьирует (рис. 4, *e*). Наиболее высокие концентрации этого элемента установлены в кварце из проявления Песчаное (0.98–1.15 ppm), более низкие – в рудном кварце Наилинского месторождения (0.41–0.67 ppm) и самые низкие в кварце Новотроицкого месторождения (0.03–0.15 ppm).



Рис. 3. Диаграмма микроэлементного состава молочно-белого кварца. l – Наилинское месторождение, 2 – проявление Песчаное, 3 – Новотроицкое месторождение. **Fig. 3.** Diagram of trace element composition of milky-white quartz.

1 - Nailinskoe deposit, 2 - Peschanoe manifestation, 3 - Novotroitskoe deposit.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Анализ газово-жидких включений производился с использованием критериев, рассмотренных в работе (Roedder, 1984). В образцах было установлены четыре типа флюидных включений (табл. 2): первичные водно-солевые, первичные водно-углекислотные, первично-вторичные водно-солевые, вторичные водно-солевые. Водно-солевые включения имеют состав жидкий раствор + газ, водно-углекислотные — жидкий раствор + газ + жидкая углекислота. Первичные включения — единичные, отдельные, хаотично расположенные в зернах кварца, в то время как первично-вторичные образуют поля, линейные участки в зернах. Вторичные включения расположены в межзерновом пространстве, развиваются по трещинам и в отличие от первично-вторичных включений пересекают границы минеральных зерен.

Проявление Песчаное. Кварц содержит ГЖВ удлиненно-призматической и призматической формы, размером от 5 до 30 мкм. Преобладают первичные двухфазовые водно-солевые, хаотично расположенные включения, реже встречаются первичные трехфазовые водно-углекислотные ГЖВ. Первичные включения связаны с зонами микродефектов в кварце. Они возникли одновременно с формированием кварцевых тел.

Первично-вторичные водно-солевые включения размером 5—10 мкм приурочены к трещинам и образуют цепочки, не пересекающие границы зерен. Они возникают во время кристаллизации кварца в зонах микродефектов, а также за счет первичных включений при их перераспределении в данных зонах. Форма первично-вторичных включений прямоугольная, квадратная, ромбовидная, изометричная, овальная, каплеобразная, удлиненная, нередко с неровными очертаниями. Газовая вакуоль составляет 20—30 об. % включения.



Рис. 4. Соотношения элементов-примесей в молочно-белом кварце.

I – Новотроицкое месторождение, *2* – Наилинское месторождение, *3* – проявление Песчаное.

Стрелкой на диаграмме (*в*) показано увеличение температуры образования кварца по данным гомогенизации газово-жидких включений.

Fig. 4. Trace element ratios in milky-white quartz.

1 – Novotroitskoe deposit, 2 – Nailinskoe deposit, 3 – Peschanoe manifestation.

Наилинское месторождение. В кварце преобладают первичные двухфазовые водносолевые ГЖВ в форме отрицательного кристалла, с элементами кристаллографических граней, неправильной, удлиненной формы, размером 10–15 мкм. Первично-вторичные водно-солевые двухфазовые ГЖВ имеют округлую, овальную, изометричную форму, размер 2–5 мкм и содержат подвижный газовый пузырек. Доля газовой фазы варьирует в пределах 20–50 об. %.

Новотроицкое месторождение. В кварце выделены 2 типа двухфазных водно-солевых ГЖВ: первичные и преобладающие в объеме образца – вторичные. Размер вто-

Показатели	Месторождение, проявление			
термобарометрии	Наилинское	Новотроицкое	Песчаное	
Размеры включений, мкм	2-15	5-25	5-30	
Гомогенизация ГЖВ	В жидкую фазу	В жидкую фазу	В жидкую фазу	
Температурагомогенизации ГЖВ, °С				
– первичные включения:				
— двухфазовые	370-270 (n = 33)	$405-270 \ (n=17)$	360–280 (<i>n</i> = 25)	
— трехфазовые			310–230 (<i>n</i> = 3)	
-первично-вторичныевключения				
— двухфазовые	250–130 (<i>n</i> = 48)		265–190 (<i>n</i> = 22)	
– вторичные включения				
— двухфазовые		260–130 (<i>n</i> = 15)		
Температура эвтектики, °С	-24.128.4 -21.324.5	1 включение: -24.128.4 2 включение: -24.626.1	-23.429	
Состав растворов	NaCl-KCl-H ₂ O	NaCl-KCl-H ₂ O	NaCl-KCl-H ₂ O	
Диапазон концентрации солей, мас. % NaCl-экв.	1.2–13.7	1 включение: 3.7-7.0 2 включение: 3.71-4.49	0.2–9.3	
Плавление последней кристалли- ческой фазы, °С	-0.79.8	1 включение: —2.24.4 2 включение: —2.22.7	-0.16.1	

Таблица 2. Результаты изучения газово-жидких включений **Table 2.** Results of the study of fluid inclusions

Примечание. *n* – количество измерений.

ричных включений варьирует в пределах 5–7 мкм, первичных – в пределах 15–25 мкм. Для первичных включений характерно обособленное расположение вакуолей, наполнение газом в количестве от 25 до 50 об. %, они имеют удлиненную или неправильную форму. Большинство вторичных включений неправильной формы с округлыми или изрезанными границами образуют широкие полосы, либо поля.

На рис. 5 показано соотношение температуры гомогенизации и солевого состава ГЖВ.

По данным термометрических исследований ГЖВ, гидротермальное минералообразование в ходе на изученных месторождениях происходило в два этапа: 1) первичная кристаллизация кварца из гидротермального раствора, 2) вторичная рекристаллизация кварца в результате процессов, связанных с более поздними тектоническими событиями.

Сопоставление полученных результатов с технологическими эталонами позволяет прогнозировать возможность обогащения изученного кварцевого сырья до уровня особо чистого кварца (HPQ).

Особенность масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) состоит в том, что пучок лазера превращает в аэрозоль минерал в области диаметром ~20–100 мкм, глубиной ~60 мкм. При этом анализируются как структурные примеси кварца, так и минеральные и газово-жидкие включения

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На элементный состав молочно-белого кварца оказал влияние ряд факторов, таких как метаморфизм, состав гидротермальных флюидов, температура минералообразова-



Рис. 5. Соотношение температуры гомогенизации и солености газово-жидких включений в молочно-белом кварце.

a – первично-вторичные и вторичные включения, δ – первичные включения.

Fig. 5. Correlation between temperatures of homogenization and salinity for fluid inclusions in milky-white quartz.

a – primary-secondary and secondary inclusions, δ – primary inclusions.

ния. Анализ его состава показал широкие вариации содержаний микроэлементов. Наиболее высокие содержания примесей установлены в наиболее высокотемпературном кварце Новотроицкого месторождения, которой залегает среди сланцев. Низкие содержания характерны для низкотемпературного кварца проявления Песчаное, локализованного в массиве гранитов.

Представленное на рис. 6 сравнение характеристик элементного состава молочно-белого кварца с показателями качества HPQ (ТУ-1997; Müller et al., 2012) показывает их близость. С учетом пониженных содержаний примесей в ряде образцов молочно-белого кварца, он может рассматриваться как кварц высокой чистоты. Повышенные содержания отдельных микроэлементов могут быть связаны с попаданием в область абляции минеральных (Li, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, K, Na) и газово-жидких (Na, K) включений.

Наиболее распространенной примесью в кварце является алюминий. Он входит в структуру кварца и в состав минеральных включений, таких как слюды, полевые шпаты и др. Его минимальные значения могут служить показателем предела обогатимости (Минералургия..., 1990). В нашем случае минимальные содержания Al в кварце из жил Новотроицкого, Наилинского и Песчаного месторождений составляют 7.2, 8.5 и 25.8 ppm соответственно. В первых двух случаях такие показатели показывают пригодность молочно-белого кварца как сырья для получения химически чистого кварца. Однако широкий диапазон колебаний содержаний примесей в кварце должен учитываться при оценке его качества. Важно учитывать локализацию минеральных и газово-жидких включений, оказывающих влияние на чистоту кварца и определяющих подбор наиболее эффективных схем обогащения. По данным оптической микроскопии, основная часть минеральных и флюидных включений локализуется в межзерновом простран-



Рис. 6. Сравнение диапазонов колебаний содержаний элементов-примесей в молочно-белом кварце с показателями особо чистого кварца (HPQ) согласно спецификации товарных продуктов КГО-1 (ТУ-1997) и рекомендаций для оценки особо чистого кварца (Müller et al., 2012). Дополнительно приведены содержания примесей в кварце по IOTA-std (Sibelco...).

Fig. 6. Comparison of ranges of trace element contents in milky-white quartz and indicators of high-purity quartz (HPQ) according to the specification of commercial products KGO-1 (TU-1997) and recommendations for evaluating especially pure quartz (Müller et al., 2012). Trace element contents after IOTA-std (Sibelco...) are shown as addition.

стве и по трещинам; таким образом, они могут быть удалены в процессе дробления и последующей кислотной обработки.

Высокие содержания щелочей и кальция обусловлены наличием в молочно-белом кварце газово-жидких включений. Часть ГЖВ может быть удалена в процессе дробления, но присутствие в молочно-белом кварце первичных, хаотично расположенных включений требует использования при обогащении метода высокочастотной декрипитации.

Важным параметром качества кварцевого сырья является содержание титана, т.к. его повышенные концентрации могут быть связаны не только с вхождением этого элемента в структуру кварца, но и с присутствием микровключений рутила и титанита, удаление которых при обогащении невозможно. На рис. 3 видно, что содержания титана практически по всем образцам ниже аналогичных содержаний в кварце марки IOTA-std.

Железосодержащие включения, такие как гетит, магнетит и др. могут быть удалены путем электро-магнитной сепарации и последующей кислотной обработки.

Повышенные содержания Р и Са в кварце обусловлены попаданием в область абляции LA-ICP-MS субмикронных включений апатита.

Стоит отметить, что проведенные ранее предварительные работы по обогащению кварца из Наилинского месторождения (жила Толстиха) дали положительные резуль-

таты (Анфилогов и др., 2012). В этой работе предложены следующие операции по обогащению кварца: дробление и измельчение, СВЧ-декрепитация, магнитная сепарация, химическая оттирка, прокалка и агломерационная очистка, магнитная сепарация, травление в смеси плавиковой и соляной кислот, промывка и сушка.

Результаты наших исследований позволяют рекомендовать продолжение опытов по обогащению кварца из жилы Толстиха (Наилинское месторождение).

выводы

1. Все изученные кварцево-жильные объекты являются гидротермальными жилами выполнения, с четкими границами с вмещающими породами. После формирования кварцевых жил они были подвергнуты воздействию процессов метаморфизма, результатом которого являются пластические и хрупкие деформации в кварце. Вследствие хрупкой деформации возникли трещины, разбивающие кварцевые индивиды на блоки в центральной части жил. В приконтактовой части кварцевых тел наблюдаются участки рекристаллизации. В процессе рекристаллизации за счет крупных индивидов возникли новообразованные зерна, без оптических признаков деформации, отличающие высокой степенью чистоты, не содержащие минеральных и газово-жидких включений. В наибольшей степени рекристаллизацией охвачен кварц Новотроицкого месторождения, расположенный в приконтактовой области жил, в меньшей степени кварц Наилинского месторождения; практически не подвержен рекристаллизации кварц в центральной части проявления Песчаное.

2. По данным гомогенизации первичных газово-жидких включений температура формирования кварцевых жил составляет: Новотроицкая жила — 405—270 °C; жила Толстиха (Наилинское месторождение) — 370—270 °C, жилы проявления Песчаное — 360—280 °C. Первично-вторичные и вторичные газово-жидкие включения более низкотемпературные и характеризуют вторичные процессы изменения кварцевых жил.

3. Содержания элементов-примесей в молочно-белом кварце сильно колеблются из-за присутствия минеральных и газово-жидких включений. В качестве индикатора пригодности молочно-белого кварца в качестве кварцевого сырья для получения особо чистого кварца использовано содержание Al. Верхняя граница содержания Al в кварцевых концентратах IOTA-std составляет 16.2 ppm; таким содержанием Al характеризуются 17% проб кварца из Наилинского месторождения и 31% – из Новотроицкого месторождения. Это позволяет считать кварц этих объектов потенциально пригодным в качестве сырья для получения особо чистого кварца.

4. При выборе технологии обогащения молочно-белом кварца необходимо учитывать присутствие в нем газово-жидких и минеральных включений. Наиболее перспективной, является апробированная ранее в лабораторных условиях технология обогащения молочно-белого кварца жилы Толстиха (Анфилогов и др., 2012), результаты которой необходимо заверить на более представительных пробах с более широким спектром объектов с молочно-белым кварцем.

Авторы выражают благодарность Л.Я. Кабановой за проведение петрографических исследований кварца. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и Челябинской области в рамках научного проекта № 22-27-20077; в рамках Госзадания 122062100023-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Насыров Р.Ш., Штенберг М.В., Лебедев А.С., Рыжков В.М., Ардышев П.А. Геологическое строение, петрография и технологические характеристики кварца месторождения жила Толстиха // Разведка и охрана недр. **2012**. № 12. С. 12–17. Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минера-

лах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–28.

Бродская Р.Л., Гётце Й., Котова Е.Л., Хайде Г. Анализ строения индивидов и агрегатов жильного кварца и оценка качества кварцевого сырья (на примере месторождений Кыштымского района, Урал) // ЗРМО. 2015. Т. 144. № 1. С. 93–100.

Бурьян Ю.И., Борисов Л.А., Красильников П.А. Кварцевое сырье — важнейший вид минеральных ресурсов для высокотехнологических отраслей промышленности // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 9–12.

Вертушков Г.Н., Борисков Ф.Ф., Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Соколов Ю.А., Якшин В.И. Жильный кварц восточного склона Урала. Свердловск: СГИ, **1970**. 103 с.

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. Москва, Недра, **1995**. 207 с. *Жабин А.Г.* Онтогения минералов. Агрегаты. М.: Наука, **1979**. 275 с.

Захаров О.А., Пучков В.Н. О тектонической природе максютовского комплекса Уралтау // Доклады Президиуму Уфимского научного Центра Российской академии наук. Уфа, **1994**.

Каинов В.И. Минералогия кварцевых жил Южного Урала // Уральская летняя минералогическая школа-98. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, **1998**. 106 с.

Кощуг Д.Г. Структурные примеси и типоморфизм кварца (по данным ЭПР-спектроскопии). Автореф. докт. дисс. М., **1998**. 48 с.

Мельников Е.П. Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца. М.: Недра, **1988**. 216 с.

Минералургия жильного кварца. Кыштымский горно-обогатительный комбинат / ред. В.Г. Кузьмин, Б.Н. Кравц. М.: Недра, **1990**. 294 с.

Паняк С.Г., Макаров А.Б., Страшненко Г.И. Особенности геологического строения и условий формирования Новотроицкого месторождения высокочистого кварца // Известия Уральского государственного горного университета. **2001**. № 13. С. 136–139.

Поленов Ю.А., Огородников В.Н., Савичев А.Н. Какой жильный кварц относится к гранулированному типу? // Металлогения древних и современных океанов. **2015**. № 1. С. 191–194.

Соколов Ю.М., Мельников Е.П., Маханек Е.К., Мельникова Н.И. Минерагения метаморфогенных месторождений горного хрусталя и гранулированного кварца. Л.: Наука, **1977**. 175 с.

ТУ 5726-002-1149665-97 Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол. Москва, **1997**.

Trace Elements and Fluid Inclusions in Milky-White Quartz from Southern Ural Deposits

M. A. Korekina^{*a*}, *, A. N. Savichev^{*a*}, D. A. Artemiev^{*a*}, and O. A. Cherkasova^{*b*}

^a South Ural Federal Research Center for Mineralogy and Geoecology, Ural Branch RAS, Miass, Russia

^bSouth Ural State University, Miass, Russia *e-mail: maria@mineralogy.ru

The article presents the results of the study of veins filled with milky-white quartz which are located in granite (Peschanoe manifestation), graphite-muscovite-quartz slate and graphite quartzite (Novotroitskoe deposit), serpentinized dunite, peridotite and pyroxenite (Nailinskoe deposit). Optical microscopy, LA-ICP-MS spectroscopy, and thermobarogeochemistry methods were used for the veins investigation. It was established that studied quartz is different in terms of the content and the position of fluid inclusions, the content of trace elements (especially Al, K, and Na), and formation temperatures. This is related to differences in processes of quartz aggregate recrystallization. The lowest concentrations of trace elements were found in weak recrystallized quartz from the Peschanoe manifestation and the highest ones were found in full recrystallized quartz from the Novotroitskoe deposit.

Keywords: milky-white quartz, trace elements, LA-ICP-MS spectroscopy, thermobarogeochemistry, enrichment

REFERENCES

Anfilogov V.N., Kabanova L.Y., Nikandrova N.K., Igumentceva M.A. Geological structure and genesis of quartz veins in the Ufalei complex exemplified by the vein 2136. *Doklady Earth Sci.* **2016**. Vol. 466. N 2. P. 109–112.

Anfilogov V.N., Kabanova L.Ya., Igumentseva M.A., Nasyrov R.Sh., Shtenberg M.V., Lebedev A.S., Ryzhkov V.M., Ardyshev P.A. Geological structure, petrography and technological characteristics of quartz from the Tolstikha vein deposit. *Exploration and Protection of Mineral Resources.* **2012**. N 12. P. 12–17 (*in Russian*).

Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. In: *Fluid inclusions in minerals: methods and applications.* Pontignana-Siena, **1994**. P. 117–130.

Borisenko A.S. Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by cryometry. Geol. Geophys. **1977**. N 8. P. 16–28 (*in Russian*).

Breiter K., Müeller A. Evolution of rare metal granitic magmas documented by quartz chemistry. *Eur. J. Miner.* **2009**. Vol. 21. P. 335–346.

Brodskaya R.L., Gotze Yu., Kotova E.L., Heide G. Evolution of individuals and aggregates of the vein quartz in deposits of Kyshtym region (the Urals). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc). 2015. Vol. 144. N 1. P. 93–100 (in Russian).

Buryan Yu.I., Borisov L.A., Krasilnikov P.A. Quartz raw materials - the most important type of mineral resources for high-tech industries. *Exploration and Protection of Mineral Resources*. **2007**. N 10. P. 9–12 (*in Russian*).

Dennen W.H. Stoichiometric substitution in natural quartz. Geochim. Cosmochim. Acta. 1966. Vol. 30. P. 1235–1241.

Evstropov A.A., Buryan Yu.I., Kukhar N.S. et al. Veined quartz of the Urals in science and technology. Geology of the main deposits of quartz raw materials. Moscow: Nedra, **1995**. 207 p. (*in Russian*).

Jung L. High purity natural quartz. Part I: High purity natural quartz for industrial use. Part II: High purity natural quartz markets for suppliers and users. In: *Quartz Technology, Liberty Corner.* **1992**. 657 p.

Kainov V.I. Mineralogy of quartz veins of the Southern Urals. In: Ural Summer Mineralogical School-98. Yekaterinburg, **1998**. 106 p. (*in Russian*).

Korekina M.A. Assessment of possibility of using milky-white quartz of the Novotroitsk deposit for obtaining high-purity quartz, South Urals. *Bull. Tomsk Polytech. Univers. Geo assets engineering.* **2021**. Vol. 332. N 8. P. 99–08.

Koschug D.G. Structural impurities and typomorphism of quartz (according to EPR spectroscopy): D.Sc. diss. syn. Moscow, **1998**. 48 p. (*in Russian*).

Melnikov E.P. Geology, genesis and industrial types of quartz deposits. Moscow: Nedra, **1988**. 216 p. (*in Russian*).

Minerallurgy of vein quartz. Kyshtym Mining and Processing Plant / ed. V.G. Kuzmin, B.N. Kravts. Moscow: Nedra, **1990**. 294 p. (*in Russian*).

Müller A., Ihlen P.M., Wanvik J.E., Fle B. High-purity quartz mineralisation in kyanite quartzites, Norway. Miner. Deposit. 2007. Vol. 42. P. 523–535.

Müller A., Wanvik J.E., Ihlen P.M. Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway. In: *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. New York: Springer, **2012**. P. 71–119.

Panyak S.G., Makarov A.B., Strashnenko G.I. Features of the geological structure and formation conditions of the Novotroitskoye deposit of high-purity quartz. *News Ural State Mining Univer.* **2001**. N 13. P. 136–139 (*in Russian*).

Polenov Yu.A., Ogorodnikov V.N., Savichev A.N. What vein quartz belongs to the granular type? In: *Metallogeny of ancient and modern oceans.* **2015**. N 1. P. 191–194 (*in Russian*).

Ryzhkov V.M., Igumentseva M.A., Shtenberg M.V. Technology for quality assessment of quartz raw materials. In: Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Proc. 10th Russian Youth Sci. Conf. Ekaterinburg, Russia, May 27–June 1, 2019. Springer, 2020. P. 195–199.

Sibelco – кварц высокой чистоты IOTA® Возможности, качество, ресурсы, исследования и разработки. URL: https://www.sibelco.com/materials/quartz/.

Sokolov Yu.M., Melnikov E.P., Makhanek E.K. Minerageny of metamorphogenic deposits of rock crystal and granulated quartz. Leningrad: Nauka, **1977**. 175 p. (*in Russian*).

TU 5726-002-1149665-97 Quartz concentrates from natural quartz raw materials for fusing quartz glasses. Moscow, **1997** (*in Russian*).

Vertushkov G.N., Boriskov F.F., Emlin E.F. Vein quartz of the eastern slope of the Urals. Sverdlovsk, **1970**. 103 p. (*in Russian*).

Zakharov O.A., Puchkov V.N. On the tectonic nature of the Maksyutovsky complex of the Uraltau. Rep. Presidium Ufa Sci. Center RAS. Ufa, **1994** (in Russian).

Zaykov V.V., Melekestseva I.Y., Zaykova E.V., Kotlyarov V.A., Kraynev Y.D. Gold and platinum group minerals in placers of the South Urals: Composition, microinclusions of ore minerals and primary sources. Ore Geol. Rev. 2017. Vol. 85. P. 299–320.

Zhabin A.G. Ontogeny of minerals. Aggregates. Moscow: Nauka, 1979. 275 p. (in Russian).