

## ГЕОХИМИЯ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИЛ МОЛОЧНО-БЕЛОГО КВАРЦА МАКСЮТОВСКОГО МЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2022 г. М. А. Корекина<sup>а</sup>, \*, В. П. Лютоев<sup>б</sup>, Д. А. Артемьев<sup>а</sup>, М. В. Штенберг<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, 456317 Россия

<sup>б</sup> ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, 167982 Россия

\*e-mail: maria@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 28.01.2022 г.

После доработки 18.03.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

Жильный молочно-белый кварц Новотроицкого месторождения изучен с использованием методов атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой валовых проб (ICP-OES) и позерновой лазерной абляции (LA-ICP-MS), спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ИК-Фурье-спектроскопии и термобарогеохимии. Показано, что жилы образованы при температурах 360–120°C из существенно K-Na хлоридного флюида с широким интервалом значений солёности (0.9–9.3 мас. % NaCl-экв). Валовое содержание (ICP-OES) основной примеси в жильном кварце, алюминия, находится в диапазоне 25–400 ppm, локальные определения (LA-ICP-MS) дают диапазон 11–180 ppm, а структурная форма по данным ЭПР и ИКС составляет 6–12 ppm. Сопоставление данных по анализу примеси Ge валовым, локальным и ЭПР методами, показало его присутствие в кварце в основном в виде изоморфной примеси, в отличие от титана преобладающего в составе минерального включения – титанит. Установлено, что основные петрогенетически информативные элементы в кварце (K, Na, Mg, Mn, Fe, Ca, Li) относятся к неструктурной форме и входят в состав минеральных и флюидных включений. Высокие содержания щелочей (ICP-OES и LA-ICP-MS) молекулярной воды и углекислого газа (ИК-Фурье-спектроскопия), характерны для жил гидротермального генезиса с высоким содержанием флюидных включений.

**Ключевые слова:** Максютровский комплекс, Новотроицкое месторождение, кварц, ICP-OES, LA-ICP-MS, ЭПР и ИК-спектроскопия, термобарогеохимия

DOI: 10.31857/S0016752522110048

### ВВЕДЕНИЕ

Кварц является стратегически важным сырьем, используемым в наукоемких и в том числе критических отраслях промышленности при производстве оптического волокна, кварцевого стекла, кварцевых тиглей, поликремния, монокристаллического кремния, солнечных элементов, интегральных плат и т.д. На данный момент дефицитным является сырьё, пригодное для получения кварцевых концентратов высокой степени чистоты (НРQ кварц), с суммарным содержанием элементов-примесей <50 ppm (Götze et al., 2017). Постоянное расширение областей применения, увеличение масштабов потребления, истощение ресурсной базы гранулированного, прозрачного, полупрозрачного и хрусталоносного кварца, привело к необходимости вовлечения в промышленный процесс, ранее не востребованных жил молочно-белого кварца.

На территории Урала сосредоточены основные запасы кварцево-жильного сырья России (Поленов и др., 2010; Анфилов и др., 2016). Часть промышленно значимых кварцевых объектов, а именно 16 крупных кварцево-жильных участков и полей, расположены в Сакмарской кварценозной провинции (Паняк и др., 2001; Korekina, 2021). Среди них Новотроицкое месторождение, представленное частично отработанными жилами полупрозрачного кварца и широко распространенными и малоизученными жильными объектами молочно-белого кварца, подвергшимися нескольким этапам регионального метаморфизма. В геологическом отношении месторождение расположено в пределах максютовского метаморфического комплекса, отличающегося от соседних комплексов *P-T* условиями образования, что в свою очередь повлияло на минералогические, геохимические и технологические особенности кварцевых тел.

Определение условий формирования, особенностей микроэлементного состава жил молочно-белого кварца, выявление взаимосвязи с геологическими условиями их локализации, важно для понимания их промышленной значимости и перспективности. Используемые в работе методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ICP-OES, LA-ICP-MS, также методы ЭПР и ИК-спектроскопии позволяют определить форму нахождения примесей в молочно-белом кварце и провести количественную оценку содержания элементов в структурной форме, а также в составе минеральных и флюидных включений.

Цель настоящей работы – на основании проведения детальных геохимических, минералогических и спектроскопических исследований получить новые данные по форме вхождения, распределению и количественному содержанию микроэлементов в кварце, а также оценить условия формирования жил молочно-белого кварца Новотроицкого месторождения.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Из образцов молочно-белого кварца и вмещающих пород были получены: необогащенная и глубокообогащенная кварцевая крупка фракцией 0.1–0.4 мм, плоскополированные пластины толщиной 0.2–0.3 мм, шлифы и аншлифы. Шлифовка и полировка кварцевых пластин и изготовление шлифов выполнены на оборудовании Buehler PetroThin. Необогащенная кварцевая крупка, получена путем ручного дробления кусков кварца. Для получения кварцевой крупки глубокого обогащения после дробления были выполнены: трехкратная электро-магнитная сепарация, СВЧ-декрипитация, химическая обработка в смеси кислот и финишная промывка до нейтральной pH (Игуменцева и др., 2018).

Шлифы и аншлифы изучались под микроскопом Axiolab (Carl Zeiss) в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс.

Определение валовых концентраций элементов-примесей методом ICP-OES выполнено на оптико-эмиссионном спектрометре Varian-720-ES с индуктивно-связанной плазмой по утвержденной методике количественного химического анализа НСАМ № 499-АЭС/МС (редакция 2015 г.). Кварцевая крупка массой ~ 0.1 г, растворялась в 3 мл концентрированной HF квалификации “ос. ч.” с дальнейшим ее испарением. Полученный осадок растворялся в 10 мл деионизованной воды и анализировался. Для построения градуировочных кривых использовались растворы с концентрацией элементов 0.1, 1 и 10 ppm приготовленные из мультиэлементных стандартов Inorganic Ventures (IV-21, IV-7, IV-STOCK-29). Измерения производились в трех параллелях, стандартное отклонение составляло 5 отн. %.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором были выполнены позерновые исследования элементов-примесей в кварце (далее LA-ICP-MS спектроскопия) в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (Миасс). Измерения проводились на плоскополированных кварцевых пластинах с использованием масс-спектрометра Agilent 7700x с программным комплексом MassHunter и лазерной приставкой New Wave Research UP-213. Использовался УФ Nd:YAG-лазер с длиной волны 213 нм и настройками плотности потока 17.0–19.0 Дж/см<sup>2</sup>, частотой повторений 20 Гц, газ-носитель в ячейке – He, скорости потока 0.65 л/мин. Настройки масс-спектрометра: мощность высокочастотного сигнала – 1500 Вт; газ-носитель – Ar; скорость потока – 0.9–0.95 л/мин; расход плазмообразующего газа (Ar) – 15 л/мин; расход вспомогательного газа (Ar) – 0.9 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. В течение первых 30 с регистрировался холостой сигнал без абляции вещества, затем в течение последующих 60 с обрабатывался сигнал от аблированного материала. Между анализами проводилась продувка ячейки и газовых каналов в течение 60 с. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась по эталонному международному стандартному образцу NIST SRM-612. При этом количество молекулярных оксидных ионов (<sup>232</sup>Th<sup>16</sup>O/<sup>232</sup>Th) не превышало 0.2%. Соотношение <sup>238</sup>U/<sup>232</sup>Th было близко к 1. Для расчета использовался международный стандарт стекла SRM NIST-612. Для учета инструментального дрейфа лазера и масс-спектрометра стандартный образец анализировали через каждые 15 точек. Расчет химического анализа проводился в программном комплексе Iolite (Paton et al., 2011) с применением стандартных подходов, описанных в (Longerich et al., 1996) и использованием в качестве внутреннего стандарта <sup>29</sup>Si = 46.7 мас. %.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) порошков кварца были получены на радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) в виде первой производной сигнала поглощения с ВЧ-модуляцией 100 кГц и амплитудой 0.1 мТ в режимах, оптимальных для выявления минимальных количеств примесных Al-, Ti и Ge-парамагнитных центров. Спектры Al- и Ti-центров записывались с навеской около 80 мг при температуре кипения жидкого азота (77 К) и мощности СВЧ 7 мВт. Ge-центры регистрировались с навеской около 200 мг при комнатной температуре (300 К) и мощности СВЧ 35 мВт. Измерение концентраций парамагнитных центров производи-

лось по модифицированной методике ВИМС и прямым методом двойного интегрирования линий ЭПР образца и стандартного образца с известным количеством спинов (Раков и др., 1991; Lutoev, 2008; Лютоев, Макеев, 2013; Корекина и др., 2020). В качестве стандартов количества спинов использованы образцы ВИМС SE-4, а также  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и эталонДФПГ, аттестованный на количество спинов во ФГУП ВНИИФТРИ. Концентрационный порог обнаружения парамагнитных Al- и Ti-центров составлял около 0.3 ppm, для Ge-центров он на порядок ниже – 0.02 ppm. Относительная и абсолютная погрешности определения концентрации названных примесных парамагнитных центров оценены в 15–20 и 30% соответственно. Подготовка проб для съемки спектров ЭПР включала дробление, отсеивание фракции 0.5–0.25 мм, промывку в растворе соляной кислоты и дистиллированной воде, просмотр под бинокулярном с целью удаления минеральных примесей. Две навески были прокалены при 1050 и 520°C в течение часа, затем дополнительно измельчены в яшмовой ступке и подвергнуты рентгеновской экспозиции аппаратом УРС-1.0 (БСВ-23, Мо-антикатод, 55 кВ, 12 мА) на прерывисто вращающейся чашке. В использованной конфигурации рентгеновского облучения насыщение концентрации парамагнитных Ge- и Ti-центров достигалось за 1 ч, для  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -центров время насыщающей экспозиции составило 3 ч.

ИК-спектры пропускания плоскопараллельных кварцевых пластин получены на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific (диапазон 2000–5500  $\text{cm}^{-1}$ , разрешение 4  $\text{cm}^{-1}$ , количество сканов 32). Шлифовка и полировка пластин выполнена на оборудовании Buehler RETROTHIN. Для спектров пропускания была проведена коррекция базовой линии, пересчет в оптическую плотность и нормировка на толщину образца. Концентрации молекулярной воды и Al-ОН группировок рассчитаны по методике, рассмотренной в работах (Штенберг, 2014; Штенберг и др., 2010). Для расчета концентраций  $\text{H}_2\text{O}$ , Al-ОН и  $\text{CO}_2$  использовались площади линий 3400  $\text{cm}^{-1}$ , 3378  $\text{cm}^{-1}$  и интенсивность полосы 2345  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Для определения содержания углекислого газа использовался коэффициент экстинкции равный  $1010 \pm 60$  л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> (Moore et al., 2000). Относительная погрешность расчетов составляет 20%.

Для оценки температур образования кварца, концентраций и состава солей минералообразующих растворов были изучены флюидные включения, размером 5–20 мкм. Термометрические измерения выполнены в термокамере TMS-600 (Linkam) с программным обеспечением LinkSystem 32 DV-NC и оптическим микроскопом Olympus BX51 (Геологический факультет Южно-Ураль-

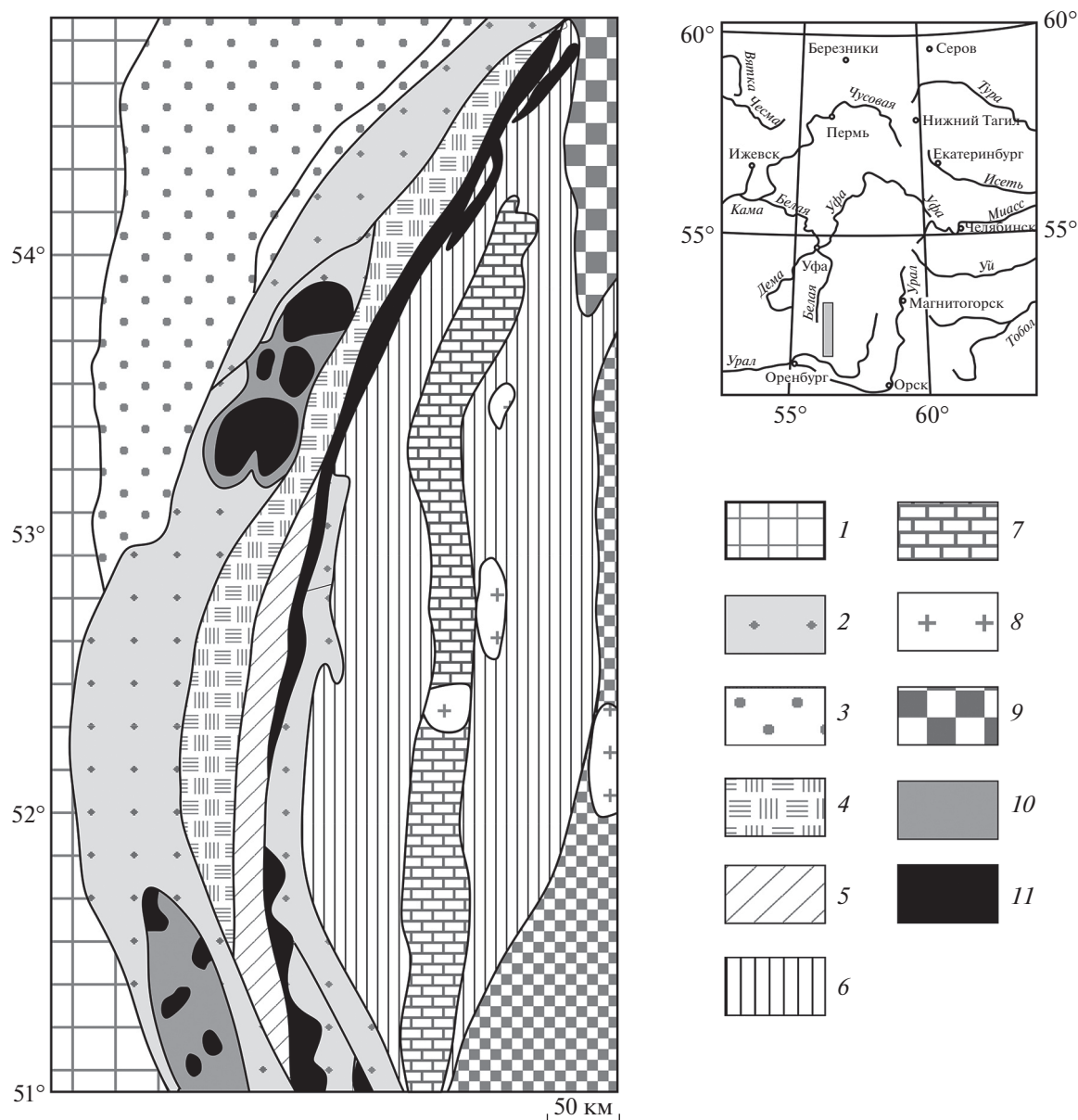
ского государственного университета, г. Миасс, аналитик Н.К. Никандрова). Точность измерений составляет  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  в интервале температур от  $-20$  до  $+80^\circ\text{C}$  и  $\pm 1^\circ\text{C}$  – за пределами этого интервала. Солевой состав растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик (Борисенко, 1977). Концентрации солей в растворах рассчитаны по температурам плавления последних кристаллических фаз (Vodnar, Vityk, 1994).

## ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Рассматриваемая нами территория находится в пределах южной части Уралтауского антиклинория, представляющего собой зону, расположенную между серпентинитовым меланжем Главного Уральского разлома на востоке, и Зилаирским и Башкирским мегантиклинориями на западе (Казанцев, Казанцева, 2016; Пучков, 2010; Голионко, Рязанцев, 2018; Ленных, 1985; Иванов, 2019). Уралтауский антиклинорий сложен породами суваякского (батыального) и нижележащего максютовского (существенно офиолитового) комплексов, относящихся к верхнему протерозою (Криницкий, Криницкая, 1961). Максютовский комплекс – узкий тектонический блок шириной 12–15 км и протяженностью около 200 км (Beane, Leech, 2007; Hetzel, 1999; Leech, Ernst, 2000) (рис. 1).

Максютовский комплекс является довольно сложной структурой, для которой характерны породы, испытавшие высокобарический метаморфизм и резко отличающиеся от пород соседних комплексов. При детальном изучении метаморфического фона максютовского комплекса В.И. Ленных (1985) выделял три главных этапа: прогрессивный метаморфизм эклогитовой фации; глубинный диафторез фации глаукофановых сланцев; и последний этап – диафторез фации зеленых сланцев. Наиболее древними, по мнению В.И. Ленных, являются жилы прозрачного микрогранулированного кварца, формирование которых обусловлено глубинным диафторезом фации глаукофановых сланцев. Существующие в максютовском комплексе жилы кварца автор относит к более поздним образованиям, сформировавшимся в последний этап метаморфизма, фации зеленых сланцев. Состав диафторитов фации зеленых сланцев – хлорит-кварцевый (по гранатам), хлорит-альбит-актинолитовый (по глаукофану), серицитовый (по мусковиту) и др. (Ленных, 1963).

В пределах Максютовского комплекса сосредоточено большое количество кварцево-жильных образований, приуроченных к зоне значительных стрессовых напряжений. Комплекс подразделяется на четыре несогласно залегающих свиты: галеевскую, кайраклинскую, юмагузинскую и карамалинскую (Криницкий, Криницкая, 1965). Исходным субстратом для пород комплекса яви-

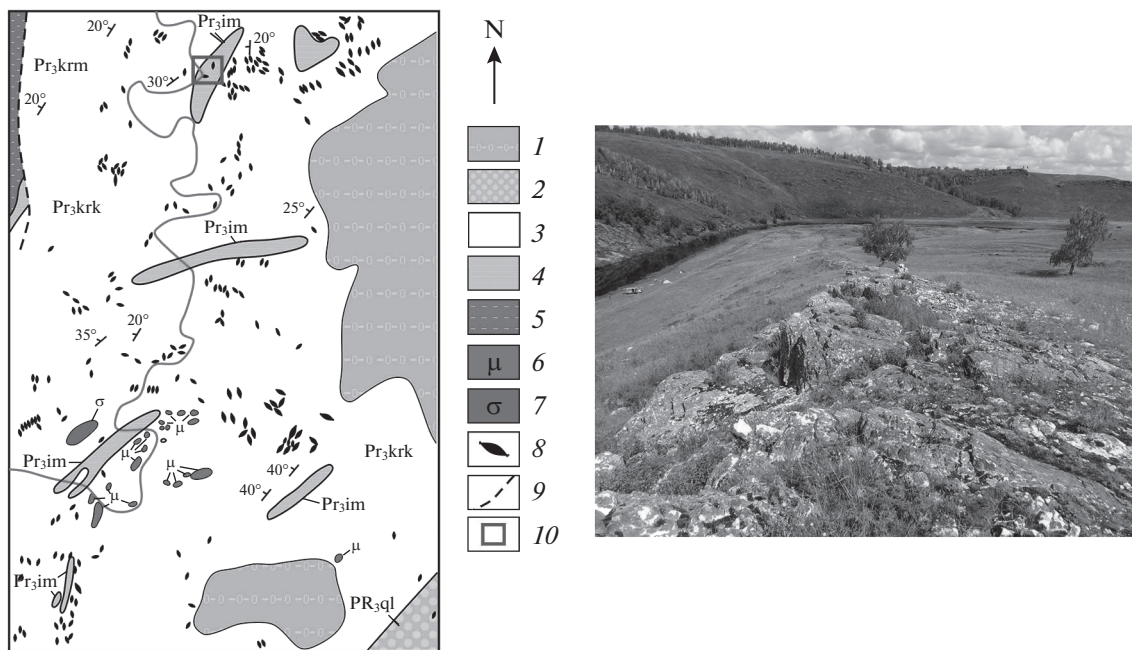


**Рис. 1.** Геологическая карта Южного Урала (Kovalev et al., 2015). 1 – нерасчлененные отложения восточной части Восточно-Европейской платформы; 2 – нерасчлененные рифейские отложения Башкирского мегантиклинория; 3 – нерасчлененные отложения Зилаирского синклиория; 4 – нерасчлененные отложения суваянского комплекса; 5 – нерасчлененные отложения Максютковского комплекса; 6 – нерасчлененные вулканогенно-осадочные отложения Магнитогорского синклиория; 7 – нерасчлененные карбонатные отложения Магнитогорского синклиория; 8 – гранитные массивы; 9 – нерасчлененные отложения Мугоджарского и Ильменского блоков; 10 – нерасчлененные отложения Межкрайинской и Сакмарской зон; 11 – гипербазиты.

лись песчано-глинистые осадки с подчиненными прослоями вулканогенных пород основного состава и линзами известняков (рис. 2).

Галеевская свита, мощностью до 200 м, сложена кварцитами и сланцами и широко распространена в основном в ядрах брахиантиклинальных структур. Свита подразделяется на три толщи, диагностируемые почти во всех ее разрезах. Нижняя толща – сланцевая, представлена зелеными хлорит-мусковит-кварцевыми, мусковит-кварцевыми

и альбит-мусковит-кварцевыми сланцами с прослоями мусковитовых кварцитов. Средняя толща, мощностью до 200 м, существенно кварцитовая, сложена мусковитовыми кварцитами с прослоями мусковит-кварцевых сланцев. Верхняя толща свиты, мощностью 100–150 м, характеризуется переслаиванием мусковит-кварцевых и альбит-мусковит-кварцевых сланцев. Переход к перекрывающим слоям кайраклинской свиты постепенный, обычно через переслаивание с графит содержащими породами.



**Рис. 2.** Геолого-структурное положение Новотроицкого месторождения (Евстропов и др., 1985). Фото одной из кварцевых жил Новотроицкого месторождения. 1 – палеогеновые отложения (P). Черные и серые глины с линзами глаукофановых песков; 2 – галеевская свита (PR<sub>3</sub>gl). Мусковит-кварцевые сланцы и кварциты; 3 – кайраклинская свита (PR<sub>3</sub>krk). Графит-мусковит-кварцевые сланцы с прослоями эффузивов; 4 – юмагузинская свита (PR<sub>3</sub>im). Гранат-мусковит-кварцевые сланцы, мусковитовые порфиры; 5 – карамалинская свита (PR<sub>3</sub>ktm). Слюдисто-кварцевые сланцы с прослоями мраморов; 6 – эклогиты; 7 – серпентиниты; 8 – кварцевые жилы; 9 – разрывные нарушения; 10 – контуры Новотроицкого месторождения.

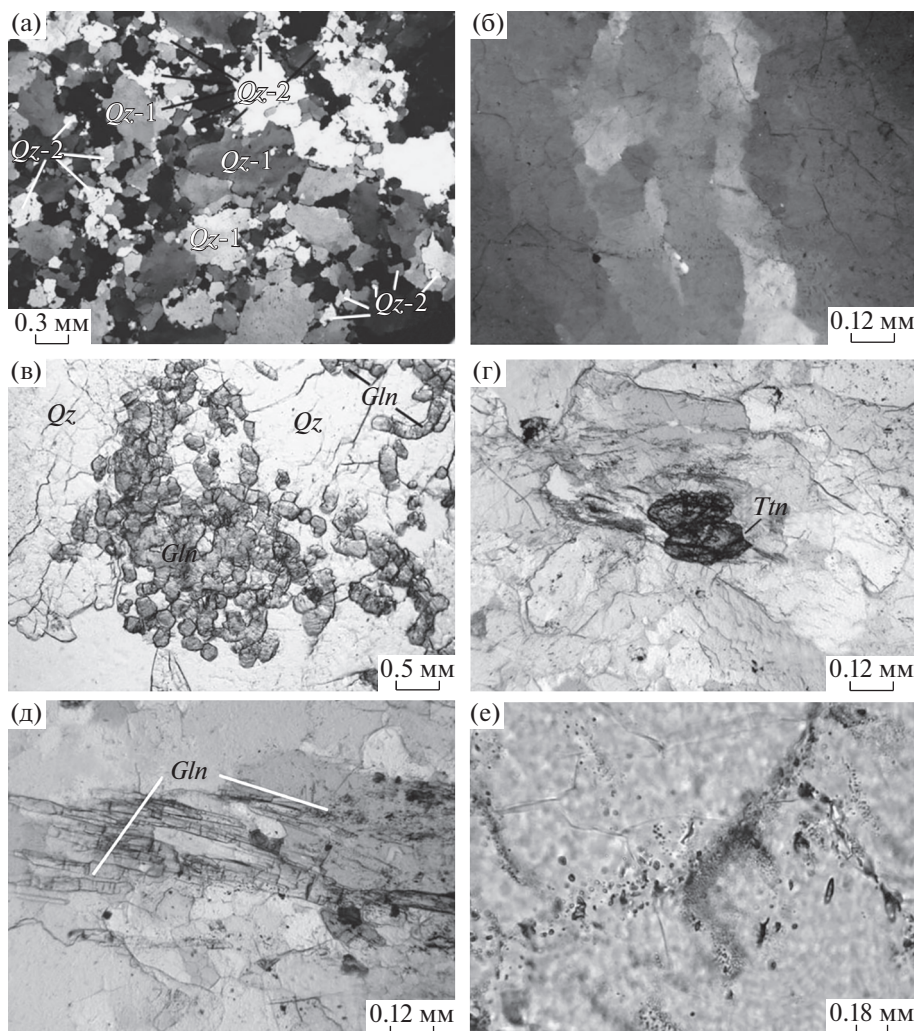
Основная часть жил молочно-белого кварца локализуется в пределах кайраклинской свиты, мощность которой составляет 750 м. Свита имеет широкое распространение и объединяет толщи осадочных и вулканогенных пород. Кайраклинская свита слагает присводовые части или крылья, редко ядра брахиантиклинальных структур. Метаосадочные образования представлены переслаиванием сланцев: графит-мусковит-кварцевых, хлорит-мусковит-кварцевых, альбит-мусковит-кварцевых, альбит-хлорит-актинолитовых, тальковых. В отдельных разрезах наблюдаются мелкие линзы мраморов. Метавулканогенные породы приурочены в основном к средней части кайраклинской свиты. Метавулканиты, как массивного сложения, так превращенные в сланцы. Эти породы имеют серовато-зеленую окраску и состоят преимущественно из альбита, актинолита, эпидота, хлорита; реже отмечается гранат и щелочной амфибол. Наиболее распространены эпидот-амфибол-альбитовые сланцы, в меньшей степени развиты амфибол-хлорит-альбитовые, амфибол-эпидот-альбитовые, хлорит-эпидот-альбитовые и эпидот-альбит-амфиболовые сланцы. Незначительное распространение имеют двуминеральные (эпидот-альбитовые, хлорит-амфиболовые, хлорит-эпидотовые) и мономинеральные (хлоритовые, амфиболовые, таль-

ковые) сланцы (Шатнов, 1999; Криницкий, Криницкая, 1961).

Юмагузинская свита, мощностью 100–150 м, слагает крылья крупных брахиантиклинальных поднятий и представлена в основном осадочными породами, такими как мусковит-кварцевые сланцы и мусковитовые кварциты, нередко с гранатом, глаукофаном и альбитом. При более высоком содержании ряда минералов, сланцы меняют состав до гранат-глаукофан-мусковитовых и гранат-глаукофан-мусковит-альбит-кварцевых.

Карамалинская свита, мощностью 750–1000 м, слагает крылья брахиантиклинальных структур и брахисинклинали. Свита, представлена слюдяно-кварцевыми сланцами с прослоями и линзами мраморизованных известняков (Шатнов, 1999; Криницкий, Криницкая, 1961).

Жилы молочно-белого кварца, как правило, небольшие по размерам (рис. 2). Для них характерно несогласное залегание, будинирование, интенсивные дислокационные преобразования. Залегание жил – субгоризонтальное в ядрах складок и наклонное на их крыльях. Жилы, сложенные крупно- гигантозернистым молочно-белым кварцем, тяготеют в основном к блокам графит-кварцево-слюдистых сланцев и кварцитов, характеризующихся более высоким уровнем наложенного метаморфизма (эпидот-амфиболитовая фа-



**Рис. 3.** Молочно-белый кварц. (а) – микрогранобластовая, неравномерно зернистая структура, кварц двух генераций (первая генерация  $Qz-1$ , вторая генерация  $Qz-2$ ), (б) – блокованные зерна кварца, (в) – скопление зерен хлорита (диабантита) (*Chl*), (г) – включение титанита (*Tin*), (д) – включение глаукофана (*Gln*), (е) – флюидные включения в кварце. Фото шлифов с анализатором.

ция, на общем фоне зеленосланцевого дислокационного метаморфизма) (Паняк и др., 2001; Казанцев, Казанцева, 2016; Кейльман, 1974). Основные примеси связаны с наложенными зонами дробления и ожелезнения кварцевого материала. В кварце присутствуют признаки наложенных дислокационных изменений и рекристаллизации.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молочно-белый кварц крупнозернистый, интенсивно деформированный, блокованный, содержит зерна прозрачного разлистованного кварца. В шлифе структура неравномерно зернистая, местами псевдопорфириобластовая, с основной микрогранобластовой тканью (рис. 3а).

Текстура массивная. Кварцевый агрегат сложен зернами кварца двух генераций (рис. 3а).

Кварц первой генерации ( $Qz-1$ ) – зерна удлиненной формы, с зубчатыми и ступенчато-зубчатыми границами, размером до 4–5 мм, интенсивно деформированные, часто блокованные. Блоки размером от  $0.1 \times 0.15$  до  $1.0 \times 1.5$  мм, преимущественно прямоугольной, реже ромбовидной формы (рис. 3б). Минеральные включения в основном связаны с наложенными зонами дробления и представлены хлоритом ( $a = 5.37$ ,  $b = 9.34$ ,  $c = 14.27 \text{ \AA}$ ) (рис. 3в), полевым шпатом (альбит и ортоклаз), слюдой (биотитом и парагонитом), гематитом, гранатом, титанитом (рис. 3г), глаукофаном (рис. 3д), кальцитом, турмалином. Флюидные включения, размером 5–30 мкм, расположены хаотично в объеме образца (рис. 3е).

Некоторые зерна кварца  $Qz-1$  наряду с блоками содержат субпараллельные изгибы и зоны деформации, по которым развивается кварц второй генерации ( $Qz-2$ ). Он представлен мелкими про-

**Таблица 1.** Содержание элементов-примесей в молочном-белом кварце (ppm) по данным ICP-OES спектроскопии

Элемент/образец	Al	Ti	Ge	Fe	Mn	Ca	Mg	Cu	Li	Na	K
C2C/17	25.4	1.1	—	7.1	3.8	7.5	2.5	0.15	0.2	14.7	8.5
C7/17	98.5	1.4	0.08	57.6	13.1	5.4	9.3	0.14	1.6	34.2	25.3
C10/17	98.2	0.8	0.02	63.0	19.9	5.4	4.8	0.64	1.3	22.0	14.1
C11/17	60.9	3.7	0.18	84.9	18.0	7.1	17.9	0.23	1.1	23.5	20.2
C12/17	404	5.1	0.08	98.2	4.6	70.6	56.5	0.54	0.1	30.2	171
C15/17	165	0.6	0.02	33.7	5.5	3.5	33.1	0.12	0.1	25.2	12.4
C18/17	36.4	3.2	0.37	13.3	0.8	6.7	7.4	0.25	0.7	30.1	12.7
Среднее	127	2.3	0.1	51	9.4	15	19	0.3	0.7	26	38
Вариация, %	103	75	120	68	105	162	105	71	84	25	156

Примечания. Вариация – процентное отношение стандартного отклонения и среднего.

зрачными зернами, без следов деформации, без минеральных и флюидных включений. Зерна кварца  $Q_2$ -2 размером 0.01–0.1 мм, с зубчатыми и прямолинейными границами и однородным погасанием, образуют скопления и цепочечные вытянутые прослои (рис. 3а).

### ICP-OES

Элементы-примеси входят в кристаллическую решетку кварца, а также в состав минеральных и флюидных включений (Mockel, Götze, 2012; Марфунин, 1975; Балицкий и др., 1966; Игуменцева и др., 2018). Вхождение элементов в кристаллическую решетку кварца происходит путем замещения четырехвалентного иона кремния в кислородных тетраэдрах на ионы  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $P^{5+}$ . Трехвалентный ион алюминия образует, тетраэдрические связи с тремя ионами кислорода, при этом остается нескомпенсированная связь с четвертым, отрицательно заряженным ионом кислорода. Избыточный отрицательный заряд компенсируется ионами  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$  (Weil, 1984, 1993; Götze, 2004; Исаев, 2006). Благодаря своей структуре и небольшому размеру ионного радиуса  $SiO_4$  (0.42 Å) считается, что в структурную решетку кварца вхождение “чужих” элементов минимально (Götze et al., 2004). Вариации содержания элементов-примесей в кварце связаны с переменным содержанием минеральных и флюидных включений в образцах.

Результаты определения валового элементного состава молочного-белого кварца методом ICP-OES приведены в табл. 1. Основными элементами-примесями являются Al, K, Na, Mg, Fe, Ti, в меньшем количестве присутствуют Ca, Cu, Ge, Li, Mn.

Доминирующим элементом в кварце является алюминий, меняющийся по образцам в диапазоне 25–400 ppm. Кроме гетеровалентного замещения кремния алюминием, его повышенные зна-

чения связаны с присутствием в составе минеральных примесей, таких как слюды и полевые шпаты.

Повышенные концентрации титана в кварце могут быть обусловлены его присутствием в структурной форме, а также в виде минеральной примеси – титанит. Следует отметить, что содержание титана в кварце является показателем термодинамических условий его формирования.

Высокие вариации валового содержания Fe в кварце (7–100 ppm) связаны с его наличием в составе минеральных включений: гематита, диабантита и охр железа, расположенных в межзерновом пространстве, в трещинах и образующих сростки с кварцем. Также, высокие значения Fe могут быть результатом загрязнением пробы техногенным железом, возникшем при истирании образцов кварца.

Валовые содержания магния в пределах 20–60 ppm, наряду с высокими концентрациями натрия, алюминия и железа говорят о присутствии в кварце минерального включения – глаукофана, характерного для низкотемпературных метаморфических сланцев, образовавшихся при высоких давлениях, а также турмалина. Магний и железо могут частично замещаться марганцем, натрий–калием и  $Al^{3+}$ – $Fe^{3+}$  (Лодочников, 1974). Повышенные содержания магния и железа также связаны с примесью диабантита в кварце.

Повышенные значения содержания щелочных элементов Na и K до 30 и 171 ppm соответственно проявлены из-за присутствия в кварце большого количества флюидных включений.

Включение кальцита, в образце C12/17, повлияло на высокие содержания кальция ~70 ppm, на фоне значений до 7.5 ppm в остальных образцах. Следует отметить высокие содержания практически всех элементов в образцах C12/17, C15/17, что связано с наличием в них большого количества минеральных и флюидных включений.

**Таблица 2.** Содержание элементов-примесей в молочно-белом кварце по данным LA-ICP-MS (ppm)

Элемент/образец	Al	Ti	Ge	Fe	Mn	Mg	Cu	Li	Na	K	Cr + Co + Ni
C2C/17	16.4	0.5	1.1	0.5	0.07	20.2	0.9	0.9	25.7	6.2	0.4
C7/17	70.9	0.3	1.2	3.9	0.4	0.7	0.7	1.7	35.1	19.9	0.2
C10/17	81.4	0.3	1.3	0.6	0.09	0.4	0.6	2.9	20.3	19.4	0.1
C11/17	17.4	0.1	1.0	2.3	0.06	0.3	0.5	0.9	22.8	6.0	0.1
C12/17	57.1	н.о.	1.1	20.2	1.2	7.7	1.2	0.2	33.2	14.6	0.2
C15/17	10.8	0.3	1.0	1.0	0.10	0.4	0.3	0.06	34.0	7.1	0.1
C18/17	175	0.6	1.7	0.8	0.20	0.3	0.8	14.7	29.9	2.9	0.2
LOD	0.06	0.04	0.05	0.4	0.05	0.03	0.1	0.02	0.3	0.9	0.01
Среднее	61	0.4	1.2	4.2	0.3	4.3	0.7	3.1	29	11	0.2
Вариация, %	94	50	20	170	140	180	41	170	20	64	65

Примечания. Вариация – процентное отношение стандартного отклонения и среднего, н.о. – ниже предела обнаружения, LOD – пределы обнаружения.

### LA-ICP-MS

В кристаллической решетке кварца находится относительно небольшие количества элементов-примесей. Последнее обстоятельство в некоторой мере проявляется в локальном анализе элементов-примесей в молочно-белом кварце с применением лазерной абляции LA-ICP-MS (табл. 2). Локальные определения содержания алюминия составляют 11–180 ppm. Значения Ti, Fe, Mn, полученные методом LA-ICP-MS, на порядок ниже, а количества примесей Al, Mg, K в 2–5 ниже валовых содержаний в табл. 1. Высокие значения Na и K по данным обоих методов (~30 ppm) свидетельствуют о попадании в область абляции большого количества флюидных включений, широко распространенных в молочно-белом кварце.

Различия в содержании элементов в кварце при сопоставлении результатов по валовому составу (ICP-OES) и локальным исследованиям (LA-ICP-MS) связаны с выбором в последнем случае визуально “чистых” участков локальной съемки без видимых минеральных и флюидных включений. Понижение содержаний элементов, определяемых локальным анализом, указывает на преимущественно минеральную форму примесей с небольшой долей примеси в решетке кварца – Al, Ti, возможно, Fe. Важно отметить, что локальные определения выявили более высокие содержания элементов-примесей локализованных исключительно в решетке кварца – Ge и Li, что свидетельствует о возможности их более эффективного определения методом LA-ICP-MS спектроскопии.

Однако, следует отметить, что при использовании локального метода в область абляции могут попадать субмикронные минеральные и флюидные включения, что в свою очередь окажет влияние на элементный состав кварца и требует проведения дополнительных исследований. Так была

выполнена прямая оценка содержаний элементов-примесей в решетке кварца в позициях замещения (Al, Ti, Ge) и компенсаторов избыточного заряда (Li, Na, H...) методом ЭПР спектроскопии.

### ИК-спектроскопия

Метод ИК-спектроскопии позволяет провести расчетную оценку содержания молекулярной воды и углекислого газа, находящихся в составе флюидных включений и частично в межзерновом пространстве, а также алюминия в составе водосодержащих группировок и минеральных включений (Штенберг, 2014). На рисунке 4 представлен типичный инфракрасный спектр кварца в “водной” области. Спектр представляет собой широкую полосу с максимумом в области  $3400\text{ см}^{-1}$ , на которую накладываются несколько узких полос. Полосы с максимумами  $3220, 3400\text{ см}^{-1}$  связаны с симметричными и асимметричными колебаниями связей O–H в молекулах воды соответственно (Aines, Rossman, 1984). Линия в области  $3600\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям силанольных группировок Si–OH (Kronenberg, 1994). Небольшие полосы с максимумами  $3200, 3300\text{ см}^{-1}$  относятся к обертонам колебаний решетки кварца. Узкая полоса  $3378\text{ см}^{-1}$  связана с колебаниями Al–OH группировок (Kats, 1962).

В табл. 3 представлены результаты инфракрасной спектроскопии по определению содержания воды и углекислого газа в кварце. Как видно, концентрация молекулярной воды изменяется в широких пределах от 230 до 690 ppm. Такие высокие содержания характерны для гидротермального кварца (Никандрова и др., 2014). Наблюдается прямая корреляция между содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  и концентрацией  $\text{CO}_2$ . Исключение составляет образец C10/17, в котором на фоне большого содер-



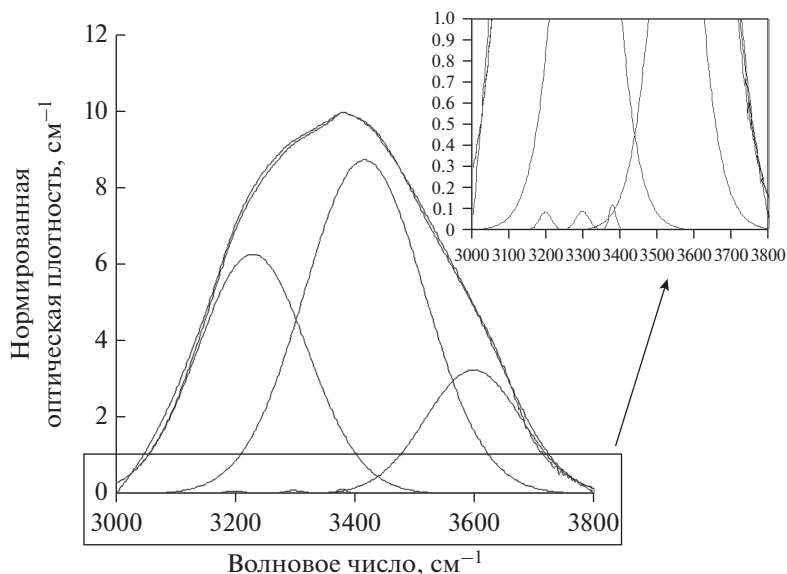


Рис. 4. Разложение инфракрасного спектра поглощения образца С7/17 на составляющие линии гауссовской формы.

жания молекулярной воды присутствует небольшое количество углекислого газа.

При анализе полос гидроксильных групп, связанных с алюминием в кварце, установлено, что его содержание варьирует в пределах 1.7–5.7 ppm. При сопоставлении с валовыми и локальными исследованиями данные значения ниже в десятки раз.

#### ЭПР-спектроскопия

Методом ЭПР в кварце наиболее достоверно определяются следовые количества изоморфных элементов-примесей Al, Ti, Ge. Эти элементы-примеси замещают в решетке кварца ионы  $\text{Si}^{4+}$  по изовалентной схеме ( $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) или гетеровалянтной схеме ( $\text{Al}^{3+}$  в ассоциации со щелочным, протонным и др. компенсаторами избыточного заряда ( $[\text{AlO}_4/(\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+)]^0$ )).

Многочисленные исследования структурных примесей в кварце месторождений Урала позволили выявить закономерность увеличения содержания структурных примесей при росте температуры минералообразования и времени остывания. В свою очередь повышение давления снижает содержание изоморфных примесей. В работе (Rakov, 2005; Котова и др., 2007; Götze et al., 2017) рассмотрены особенности вхождения примесей в структурную решетку кварца после его кристаллизации, для этого источником примесей являются сложные комплексы, представленные первичными дефектами, образующиеся во время формирования кварцевого тела и распадающиеся при его остывании. Важно отметить, кроме первичных дефектов, влияние на содержание структурных примесей в кварце флюидных включений (Rakov, 2006).

В отличие от титана, являющегося в основном диффузионной примесью в кварце, т.е. структурной примесью, возникшей после минералообразования, алюминий входит в состав кристаллической решетки кварца во время формирования кварцевого тела. Вхождение алюминия на этапе роста кварца напрямую связано с составом минералообразующего флюида и его температуры.

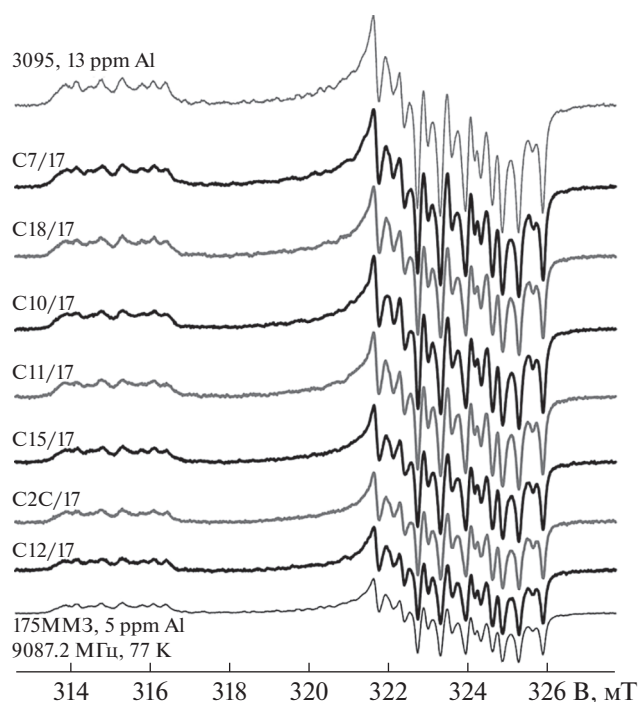
Германий, как и алюминий, возникает в структурной форме на этапе минералообразования и после кристаллизации кварцевого тела, однако его роль как диффузионной примеси гораздо меньше, чем у алюминия (Rakov, 2006). Из-за сходного с  $\text{SiO}_4$  ионного радиуса германий легко может его заменить в кристаллической решетке кварца.

Для регистрации Al, Ti, Ge методом ЭПР данные структурные дефекты необходимо перевести в парамагнитные состояния. К таковым относятся кислородный центр  $\text{O}^-$  в тетраэдре с  $\text{Al}^{3+}-[\text{AlO}_4]^0$  и раз-

Таблица 3. Содержание молекулярной воды, OH групп, связанных с алюминием, и углекислого газа в образцах кварца (ppm)

№ обр.	$\text{H}_2\text{O}$	Al–OH	$\text{CO}_2$	Al*
C2C/17	230	1.1	5.6	1.7
C7/17	690	3.6	19.7	5.7
C10/17	400	3.4	3.3	5.4
C11/17	670	1.1	21.9	1.7
C12/17	460	3.6	12.3	5.7
C15/17	550	2.8	15.9	4.4

\* Пересчет содержания гидроксильных групп (Al–OH) на алюминий.



**Рис. 5.** Спектры ЭПР  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -центров в пробах молочно-белого кварца в порядке возрастания интенсивности линий (снизу вверх). Для сравнения приведены спектры ЭПР концентратов кварца 175MM3 (5 ppm Al, жила №175, Кыштымское месторождение) и 3095 (13 ppm Al, прозрачный реликтовый жильный кварц, месторождение Желанное). Спектры нормированы на усиление радиоспектрометра и навеску (80 мг).

новидности  $\text{Ge}^{3+}$ -,  $\text{Ti}^{3+}$ -центров со щелочным или протонным компенсаторами, такие как  $[\text{GeO}_4/(\text{Li}^+, \text{Na}^+)]^0$ ,  $[\text{Ge}(\text{E}_2)/\text{H}^+]$  (Ge-аналог  $\text{E}_2$ -центров),  $[\text{TiO}_4/(\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+)]^0$  и др. Выявить максимальные количества парамагнитных состояний примесных центров можно комбинируя термический обжиг и гамма-облучение различными дозами (Раков и др., 1991; Котова и др., 2007; Lutoev, 2008; Лютоев, Макеев, 2013; Корекина и др., 2020).

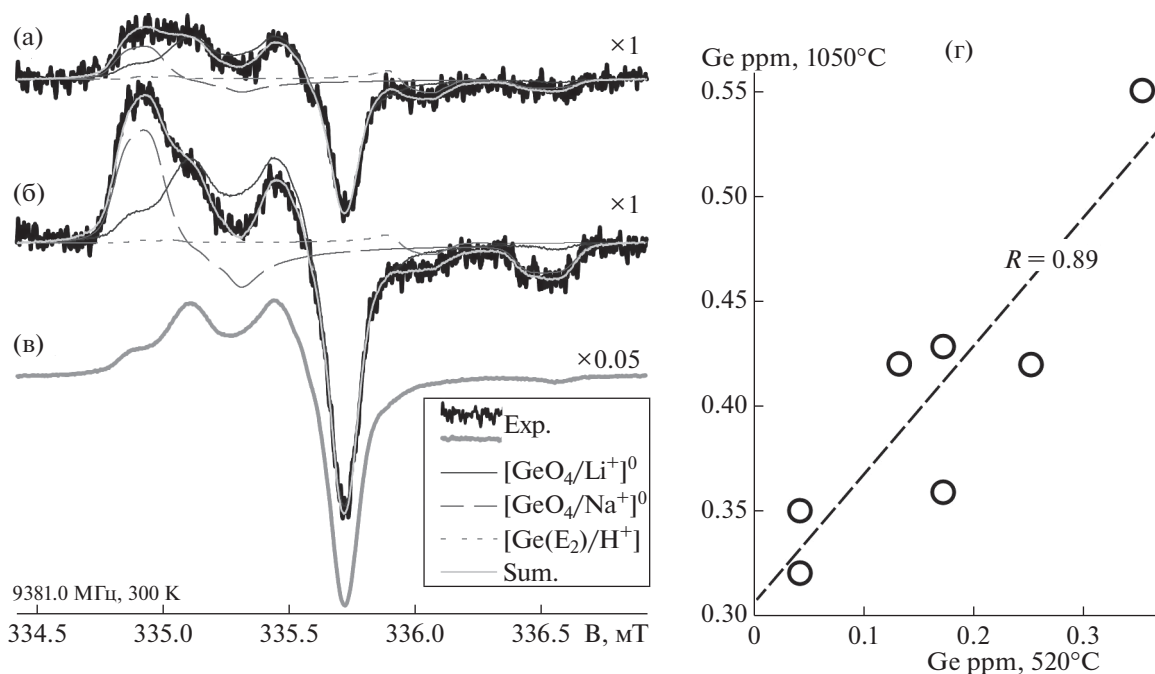
Например, для перевода всех разновидностей Al-центров в парамагнитное  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -состояние перед облучением необходимо конвертировать центры с протонным ( $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]$ ) и более сложными типами компенсации в алюмощелочные комплексы  $[\text{AlO}_4/(\text{Li}^+, \text{Na}^+)]^0$ , что эффективно достигается высокотемпературным обжигом кварца ( $>900^\circ\text{C}$ ). Прямая регистрация диамагнитных  $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]$ -центров производится методом ИКС в виде полос валентных OH-колебаний (Al—OH). Гамма облучение калиброванными дозами может быть заменено рентгеновским облучением с экспериментально определенной экспозицией (Раков и др., 1993). Нами рентгеновское облучение было использовано при изучении методом ЭПР кварца с острова Большой Тютерс (Лютоев и др.,

2016). Выбранные длительности рентгеновской экспозиции протестированы на широкой серии образцов кварца, облученных насыщающей дозе, гамма-облучения. Для дополнительного контроля в серию исследованных образцов были добавлены образцы кварца 175MM3 (Кыштымское месторождение), 3095 (месторождение Желанное, Приполярный Урал) и 33–42 (Карелия) с ранее определенными значениями содержаний структурных элементов-примесей и концентрациями примесных парамагнитных центров, измеренных с использованием, гамма-облучения.

Спектры ЭПР  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -центров в образцах кварца (обжиг при  $1050^\circ\text{C}$ , рентгеновская экспозиция 3 ч) показаны на рис. 5.

Видно, что интенсивности линий  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -центров всех проб изучаемого объекта лежат в диапазоне интенсивностей линий лабораторных эталонов с 5 ppm Al (175MM3) и 13 ppm Al (3095). Расчетные концентрации  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -центров, учитывающие различную интенсивность и ширину линий спектров представлены в табл. 4. Они лежат в довольно узком диапазоне 6–12 ppm. По данным валового и локального спектральных анализов (табл. 1, 2) содержания примеси Al на порядок выше, основная часть элемента относится к примесным минеральным включениям. По данным ИК-спектроскопии (табл. 3, Al—OH), в необожженных образцах кварца C7/17–C15/7 всего 1.1–3.6 ppm приходится на  $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]$ -дефекты кристаллической решетки минерала. Остальную часть структурной примеси Al в кварце можно отнести к алюмощелочным дефектам  $[\text{AlO}_4/(\text{Li}^+, \text{Na}^+)]^0$ .

Типичные спектры ЭПР Ge-центров в порошках рентгенизированного кварца показаны на рис. 6а, 6б. Они являются суперпозицией сигналов от трех разновидностей Ge-центров:  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Na}^+]$  и  $[\text{Ge}(\text{E}_2)/\text{H}^+]$ . Методика разложения спектрального контура на составляющие от данных центров и определение их интегрального вклада описана в статье (Lutoev, 2008). В табл. 4 представлены суммарная концентрация Ge-центров и ее распределения по разновидностям в образцах кварца, обожженных перед облучением при 520 и  $1050^\circ\text{C}$ . Между двумя значениями концентраций устанавливается значимая положительная корреляция (рис. 6г). Высокотемпературный обжиг приводит к значительному увеличению регистрируемой суммарной концентрации парамагнитных Ge-центров. Как видно из распределений Ge-центров по их разновидности, этот прирост в основном связан с увеличением после высокотемпературного обжига парамагнитных Ge-центров с Na-компенсатором. Это усиление роли Na в стабилизации парамагнитных ионов  $\text{Ge}^{3+}$  после высокотемпературного обжига следует связать с растворением в ре-



**Рис. 6.** Деконволюция спектров ЭПР Ge-центров в обр. С15/17 после 1 ч обжига при 520°C (а), 1050°C (б) и 1 ч рентгеновской экспозиции на сигналы разновидностей центров  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ ,  $[\text{GeO}_4/\text{Na}^+]^0$  и  $[\text{Ge}(\text{E}_2)/\text{H}^+]$  (Exp. – экспериментальный спектр, Sum. – сумма компонентов); (в) – спектр  $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^0$ -центров (2.6 ppm Ge) в референтном образце 33-42; (г) – диаграмма содержаний Ge-центров, измеренных в образцах кварца, обожженных при 520 и 1050°C.

шетке кварца дополнительных ионов натрия из состава флюидных включений. В изученных пробах кварца обнаружены устойчиво высокие содержания ионов Na (15–35 ppm) по данным ICP-OES и LA-ISP-MS (табл. 1, 2).

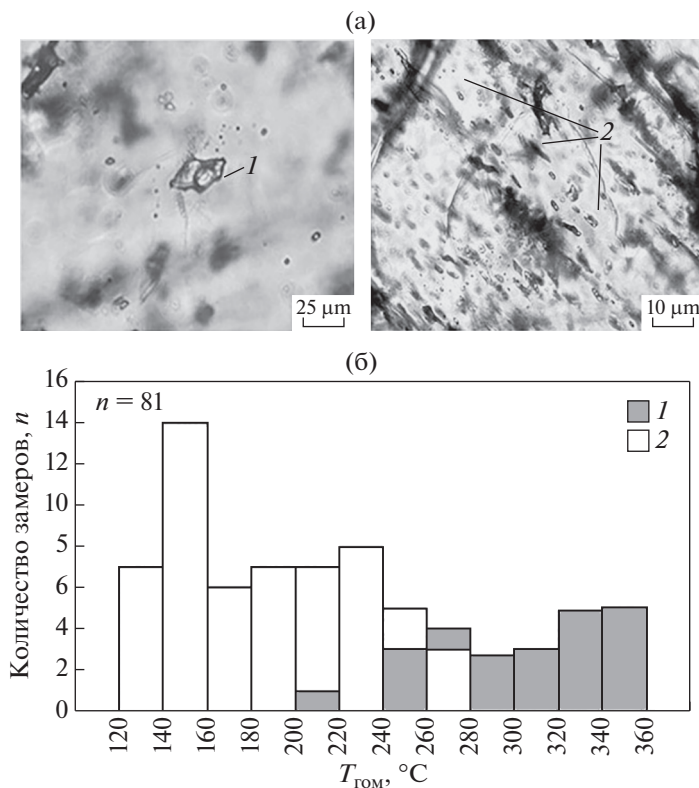
При сопоставлении оценки концентрации Ge в решетке кварца методом ЭПР и данными спек-

трального анализа следует отметить их существенное различие. Концентрации Ge-центров, измеренные методом ЭПР в обожженных при 520°C (табл. 4) качественно согласуются с данными валовых определений методом ICP-OES (табл. 1): в том и другом случае определена очень широкая вариация содержания Ge в почти одинаковых

**Таблица 4.** Содержание (С) примесных парамагнитных центров в рентгенизированных образцах кварца

ПЦ/обжиг*/ значение/ образец	$[\text{AlO}_4]^0$		Ge-центры					
	1050°C		1050°C			520°C		
	C, $10^{17}$ сп./г	C, ppm Al	C, $10^{15}$ сп./г	$\Sigma$ C, ppm Ge	Li : Na : H, %	C, $10^{15}$ сп./г	$\Sigma$ C, ppm Ge	Li : Na : H, %
C2C/17	1.5	6.6	2.9	0.35	38 : 56 : 6	0.33	0.04	21 : 42 : 37
C7/17	2.6	11.6	3.5	0.42	56 : 40 : 4	2.0	0.25	92 : 0 : 8
C10/17	2.1	9.6	3.0	0.36	43 : 54 : 3	1.4	0.17	89 : 0 : 11
C11/17	2.0	9.0	3.5	0.42	48 : 47 : 5	1.1	0.13	77 : 5 : 18
C12/17	1.4	6.1	2.7	0.32	20 : 73 : 7	0.33	0.04	57 : 17 : 26
C15/17	1.8	7.9	3.6	0.43	35 : 61 : 4	1.5	0.17	43 : 44 : 13
C18/17	2.2	9.8	4.5	0.55	75 : 20 : 5	2.9	0.35	87 : 9 : 5
Среднее	1.9	8.7	3.4	0.41	—	1.3	0.16	—
Вариация, %	22	22	18	18	—	67	67	—

\* Температура 1 ч обжига перед рентгеновским облучением. C,  $\Sigma$ C – концентрация Al-центров и общая концентрация разновидностей Ge-центров в атомных единицах (спин/г) и в весовом содержании структурной примеси Al и Ge (ppm). Li : Na : H – пропорция концентраций  $[\text{GeO}_4/(\text{Li}^+)]^0$ ,  $[\text{GeO}_4/(\text{Na}^+)]^0$ ,  $[\text{Ge}(\text{E}_2)/\text{H}^+]$ -центров. Вариация – процентное отношение стандартного отклонения и среднего.



**Рис. 7.** Результаты исследования флюидных включений в молочно-белом кварце. Типы флюидных включений (а): 1 – двухфазное первичное включение, 2 – полоса двухфазных вторичных включений; гистограмма зависимости распределения температур гомогенизации от частоты встречаемости (б): 1 – первичные, 2 – первично-вторичные.

диапазонах от 0 до 0.4 ppm Ge при близких средних значениях. Однако концентрации Ge по данным ЭПР проб, обожженных при 1050°C в среднем в 4 раза выше данных ICP-OES, что заставляет усомниться в корректности валовых ICP-OES определений Ge.

Вероятная причина заключается в исключительной принадлежности этого элемента кристаллической решетке кварца, его потерям при разложении кварца в ходе подготовки раствора для ICP-OES. Концентрации Ge-центров в кварце, обожженном при 1050°C, в отличие от определений в обожженных при 520°C пробах и данных ICP-OES, имеет очень малый разброс значений с вариацией менее 20% (табл. 4). Такая же малая вариация установлена для определений содержания Ge локальным методом LA-ICP-MS (табл. 2). Но при этом значения содержания Ge по данным LA-ICP-MS в среднем втрое выше определений методом ЭПР в пробах, подвергнутых обжигу при 1050°C. Занижение оценки структурной примеси Ge по данным ЭПР отмечалось в статье (Vyatkin, Koshchug, 2020), в которой предположено, что замещающие ионы  $\text{Ge}^{4+}$  и в ходе радиационной активации могут захватывать как один электрон, формируя парамагнитные центры с  $\text{Ge}^{3+}$ , так и

два электрона с образованием диамагнитного состояния  $\text{Ge}^{2+}$ . Возможность изоморфного замещения кремния ионами  $\text{Ge}^{2+}$  в виде комплексов с двумя щелочными ионами  $[\text{GeO}_4/\text{M}_1^+\text{M}_2^+]^0$  установлено при изучении методом ЭПР синтетического и природного кварца с высоким содержанием Ge (Weil, 1984). Таким образом, полученное методом ЭПР среднее значение концентрации Ge 0.4 ppm является нижним пределом содержания этой структурной примеси в решетке кварца.

Линии Ti-центров в спектрах ЭПР не обнаружены, их концентрация ниже предела обнаружения 0.3 ppm Ti в решетке кварца. По большей части валовые количества Ti по данным ICP-OS относятся к минеральным включениям. Содержания Ti по данным локальных определений LA-ICP-MS в среднем впятеро ниже, и их величины не противоречат оценке ЭПР.

#### Флюидные включения в кварце

В молочно-белом кварце диагностируются двухфазные ( $\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$ ) первичные и двухфазные первично-вторичные флюидные включения (рис. 7а). Первичные включения, размером 8–20 мкм, оди-

ночные, удлиненной, угловатой формы, а также в форме “отрицательного кристалла”, расположенные хаотично в объеме образца. Первично-вторичные включения, размером до 5–10 мкм, округлые, овальные, формируют линейно вытянутые цепочки, либо поля. Газовые вакуоли занимают от 5 до 40% объема включений.

Для первичных включений температуры гомогенизации в жидкую фазу составляют 360–220°C, со средним значением 290°C. Температуры эвтектики (–23.7...–28.4°C) и значения последней кристаллической фазы (–0.5...–6.1°C) указывают на существенно K–Na хлоридный состав флюида с широким разбросом значений концентрации солей 0.9–9.3 мас. % NaCl-экв.

Температуры гомогенизации первично-вторичных включений равны 220–120°C, среднее значение 190°C. В то время как температуры эвтектики (–23.4...–31.6°C) говорят о наличии во флюиде хлоридов K и Na. Концентрации солей, согласно данным по температурам плавления последней кристаллической фазы (–1.4...–3.6°C), варьируют в пределах 2.4–5.8 мас. % NaCl-экв.

На гистограмме (рис. 7б) наблюдаются два температурных максимума первичных и первично-вторичных включений в интервалах 360–340°C и 160–140°C.

## ВЫВОДЫ

Параметры минералообразования, процессы метаморфизма, состав минералообразующего флюида нашли свое отражение в типоморфных особенностях, содержаниях структурных и неструктурных (минеральных и флюидных) примесей в кварце Новотроицкого месторождения, определяющих его химическую чистоту.

Жилы молочно-белого кварца Новотроицкого месторождения сформировались из силикатного углекислотно-водного Na–K-хлоридного флюида при температурах от 360–340 до 160–140°C при широких вариациях солёности флюида от 9.3 до 0.9 мас. % и растворимости кремнезема. Данные условия привели к образованию кварца с низкими концентрациями структурных примесей и преобладанием элементов-примесей в составе минеральных и флюидных включений. Наличие кварца двух генераций, полимодальное распределение температурных значений минералообразования и широкий интервал солёности растворов характеризуют высокую скорость кристаллизации кварца и многоэтапность его формирования.

Доминирующим элементом в кварце является алюминий. Его валовое содержание варьирует в пределах 25.4–404 ppm, при локальном изучении значения уменьшаются до интервала 10.8–175 ppm. При анализе водосодержащих группировок установлено, что значения Al не превышают 5.7 ppm,

однако в структурной форме они несколько выше и равны 6.1–11.6 ppm. Таким образом, основная часть Al преобладает в составе минеральных включений в кварце, таких как слюды, полевые шпаты и глаукофан, в меньшем количестве в структурной форме и в водосодержащих группировках, в том числе и флюидных включениях. Следует отметить, что самые низкие содержания алюминия, по данным локальных исследований (LA-ICP-MS спектроскопии – 10.8 ppm), полученные с визуально “чистых” участков кварцевых зерен, близки к значениям Al в структурной форме (6.1–11.6 ppm).

Преимущественно к изоморфной форме относится примесь германия в кварце. Германий, изоморфно замещая кремний в кристаллической решетке кварца, повышает температуру инверсии. Титан, в отличие от германия, является неструктурной примесью и диагностируется в составе минерального включения (титанит). Высокие содержания Na и K в валовом составе и при локальных исследованиях говорят о широком распространении флюидных включений в кварце. Об этом также свидетельствуют высокие содержания воды (H<sub>2</sub>O) в образцах равные 230–690 ppm. Присутствие остальных петрогенетически информативных элементов, таких как Li, Mg, Fe, Ca, Mn, Si обусловлено их неструктурной формой, связанной с наличием в кварце минеральных включений, таких как кальцит, гематит, диабантит, глаукофан, турмалин, охры железа.

*Авторы выражают благодарность Н.К. Никандровой и Л.Я. Кабановой за помощь при проведении аналитических исследований.*

*Исследования выполнены с использованием аппаратуры Южно-Уральского ЦКП по исследованию минерального сырья (Имин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН) и ЦКП “Геонаука” (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) в рамках Госзаданий № 075-00880-22 ПР и № 1021062211108-5-1.5.2.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анфилов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Никандрова Н.К. (2016) Геологическое строение и генезис кварцевых жил Уфалейского комплекса на примере жилы 2136. *ДАН*. **466**(4), 443–446.
- Бакшеев И.А., Прокофьев В.Ю., Устинов В.И. (1998) Условия формирования жильного кварца Березовского золоторудного поля (Средний Урал) по данным изучения флюидных включений и изотопным данным. *Материалы Уральской летней минералогической школы* – 98. Екатеринбург: УГГГА, 41–49.
- Балицкий В.С., Самойлович М.И., Новожилов А.И. и др. (1966) О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия. *Мин. сборник Львовского ун-та*. **3**(20), 430–439.

- Борисенко А.С. (1977) Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии. *Геология и геофизика*. (8), 16-28.
- Голионко Б.Г., Рязанцев А.В. (2018) Деформации и последовательность формирования структур северной части области развития Максютковского метаморфического комплекса (Южный Урал) Известия высших учебных заведений. *Геология и разведка*. (1), 17-26.
- Евстропов А.А., Бурьян Ю.И., Кухарь Н.С., Серых Н.М., Цюцкий С.С. (1995) *Жильный кварц Урала в науке и технике. Геология основных месторождений кварцевого сырья*. М.: Недра, 207 с.
- Иванов К.С. (2019) Главные вопросы геологической истории и строения Урала. *Уральский геологический журн.* 2(128), 3-54.
- Игуменцева М.А., Кузьмин В.Г., Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Рыжков В.М., Штенберг М.В., Зайнуллина Р.Т. (2018) Кварц жилы № 175 Кыштымского месторождения гранулированного кварца (Южный Урал) как эталон для оценки качества кварцевого сырья. *Разведка и охрана недр*. (5), 48-53.
- Исаев В.А. (2006) Структурные примеси в кварце. Часть I. Обзор и анализ традиционных способов очистки кварца от структурных примесей. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. (9), 11-23.
- Казанцев Ю.В., Казанцева Т.Т. (2016) Фундаментальные проблемы геологии Южного Урала. Уфа: Гилем, 312 с.
- Кейльман Г.А. (1974) *Мигматитовые комплексы подвижных поясов*. М.: Недра, 200 с.
- Ковалев С.Г., Тимофеева Е.А., Пиндюрина Е.О. (2015) Геохимия эцлогитов максютковского комплекса (Южный Урал) и генетическая природа их протолитов. *Геохимия*. (4), 1-29.
- Kovalev S.G., Timofeeva E.A., Pindyurina E.O. (2015) Geochemistry of the eclogites of the Maksyutov complex, South Urals, and genetic nature of their protoliths. *Geochem. Int.* 53(4), 285-311.
- Корекина М.А., Лютоев В.П., Шанина С.Н., Штенберг М.В. (2020) Микроэлементный состав жильного кварца Кузнечихинского месторождения (Южный Урал). *Обогащение руд*. (5), 23-29.
- Корекина М.А., Лютоев В.П., Шанина С.Н., Штенберг М.В. (2020) Микроэлементный состав жильного кварца Кузнечихинского месторождения (Южный Урал). *Обогащение руд*. (5), 23-29.
- Котова Е.Н., Лютоев В.П., Кузнецов С.К. (2007) Алюминиевые и германиевые парамагнитные центры в жильном кварце и горном хрустале Приполярного Урала. *Записки РМО*. (4), 71-81.
- Криницкий Д.Д., Криницкая В.М. (1965) Об открытии на юге Башкирии силурийских отложений среди древних толщ западного склона хребта Урал-Тау. *Материалы по геологии и полезным ископаемым Южного Урала*. М.: Недра. (4), 37-39.
- Криницкий Д.Д., Криницкая В.М. Геологическое строение района среднего течения р. Сакмары. Отчет Михайловской ГСП о геологической съемке м-ба 1 : 50000 за 1961–62 гг. ПГО “Башкиргеология”, Уфа, 1963.
- Кузнецов С.К., Лютоев В.П., Шанина С.Н., Светова Е.Н., Сокерина Н.В. (2011) Особенности качества жильного кварца Уральских месторождений. *Известия Коми научного центра УрО РАН*. 4(8), 65-72.
- Ленных В.И. (1963) Петрография, особенности метаморфизма и абсолютный возраст пород максютковского комплекса. *В кн.: Магматизм, метаморфизм, металлогения Урала: Труды I Урал, петрограф, совещ. Свердловск. УФАН СССР*. (3), 245-255.
- Ленных В.И. (1985) Допалеозойские офиолиты. Максютковский комплекс. *Путеводитель к полевым геологическим маршрутам на территории Южного Урала*. УНЦ АН СССР, 8-32.
- Лодочников В.Н. *Главнейшие породообразующие минералы*. М.: “Недра”, 1974. 248 с.
- Лютоев В.П., Макеев А.Б. (2013) Структурные элементы-примеси в кварце песчаников Пижемской депрессии (Средний Тиман). *Литосфера*. (4), 110-120.
- Лютоев В.П., Макеев А.Б., Терехов Е.Н., Лысюк А.Ю. (2016) Спектроскопия кварцсодержащих пород острова Большой Тютерс. *Известия Высших учебных заведений. Геология и Разведка*. (3), 19-27.
- Марфунин А.С. (1975) *Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах*. М.: Недра, 327 с.
- Никандрова Н.К., Анфилогов В.Н., Игуменцева М.А., Кабанова Л.Я. (2014) Температуры гомогенизации и состав газовой-жидких включений в кварце месторождения “Гора Хрустальная” (Средний Урал). *ДАН*. 456(1), 91-94.
- Паняк С.Г., Макаров А.Б., Страшненко Г.И. (2001) Особенности геологического строения и условий формирования Новотроицкого месторождения высокочистого кварца. *Известия Уральского государственного горного университета*. (13), 136-139.
- Поленов Ю.А., Огородников В.Н., Савичев А.Н. (2013) Редкоземельные элементы в кварцево-жильных образованиях Урала и их индикаторная роль. *Литосфера*. (2), 105-119.
- Поленов Ю.А., Огородников В.Н., Сазонов В.Н., Савичев А.Н. (2010) Кварц жил выполнения. *Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества*. (7), 122-130.
- Пучков В.Н. (2010) Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 280 с.
- Раков Л.Т. (2005) Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце. *Геохимия*. (11), 1196-1207.
- Rakov L.T. (2005) General aspects of the formation of structural defects in quartz. *Geochem. Int.* 43(11), 1098-1107.
- Раков Л.Т. (2006) Механизмы изоморфизма в кварце. *Геохимия*. (10), 1085-1096.
- Rakov L.T. (2006) Mechanisms of isomorphic substitution in quartz. *Geochem. Int.* 44(10), 1004-1014.
- Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М. (1991) *Экспрессное определение методом ЭПР содержания изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья*. М.: ВИМС, 16 с.
- Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М., Огурцов В.Г. (1993) Новый метод оценки качества кварцевого сырья. *Разведка и охрана недр*. (7), 36-38.

- Репина С.А. (2016) *Месторождение жильного кварца и горного хрусталя Желанное*. Екатеринбург: УРО РАН, 286 с.
- Серых Н.М., Борисов Л.И., Гулин Е.Н., Кайряк А.Д. (2003) О перспективах использования МСБ кварцевого сырья России в промышленности высоких технологий. *Разведка и охрана недр*. (1), 17-20.
- Шатнов Ю.А. (1999) Потенциальные возможности Сакмарского района в отношении особо чистого кварца. *Разведка и охрана недр*. (3), 10-11.
- Штенберг М.В. (2014) Вода и водородсодержащие группировки в жильном кварце Уральских месторождений кварцевого сырья. *Литосфера*. (3), 102-111.
- Штенберг М.В., Игуменцева М.А., Быков В.Н. (2010) Инфракрасная Фурье спектроскопия воды и Н-дефектов в гранулированном кварце Кузнецкихинского месторождения (Ю. Урал). *Литосфера*. (4), 152-156.
- Beane R.J., Leech M. (2007) The Maksyutov Complex: The first UHP terrane 40 years later. *GSA Special Papers*. (419), 153-169.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. (1994) Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O–NaCl fluid inclusions. Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignana-Siena: Virginia Polytechnic Institute and State University, 117-130.
- Götze J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D.K., Bray C. (2004) Trace element incorporation into quartz: a combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillaryion analysis and gas chromatography. *Geochim. Cosmochim. Acta* (68), 3741-3759.
- Götze J., Pan Y., Müller A., Kotova E.L., Cerin D. (2017) Trace element compositions and defect structures of high-purity quartz from the Southern Ural region, Russia. *Minerals*. 7(10).
- Hetzl R. (1999) Geology and geodynamic evolution of the high-P/low-T Maksyutov Complex, southern Urals, Russia. *Geologische Rundschau*. (87), 577-588.
- Huang R., Audétat A. (2012) The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration. *Geochim. Cosmochim. Acta*. (84), 75-89.
- Leech M.L., Ernst W.G. (2000) Petrotectonic evolution of the high- to ultrahigh-pressure Maksyutov Complex, Karayanova area, south Ural Mountains, Russia: Structural and oxygen isotopic constraints. *Lithos*. (52), 235-252.
- Longerich H., Günther D., Jackson S. (1996) Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 355(5), 538-542.
- Lutoev V.P. (2008) Deconvolution of Powder ESR Spectra: Ge Centers in Natural Quartz. *Appl. Magn. Reson.* (33), 19-35.
- Mockel R., Götze J. (2012) *Quartz: deposits, mineralogy and analytics*. Springer, N.Y., 360 p.
- Moore G., Chizmeshya A., McMillan P.F. (2000) Calibration of a reflectance FTIR method for determination of dissolved CO<sub>2</sub> concentration in rhyolitic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 64(20), 3571-3579.
- Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. (2011) Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. Atomic Spectr.* (26), 2508-2518.
- Thomas J.B., Watson E.B., Spear F.S., Shemella P.T., Nayak S.K., Lanzirotti A. (2010) TitaniQ under Pressure: The Effect of Pressure and Temperature on the Solubility of Ti in Quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.* 160(5), 743-759.
- Vyatkin S.V., Koshchug D.G. (2020) Annealing Kinetics of Ti- and Ge-Related Centers in Quartz. *Appl. Magn. Reson.* (51), 349-362.
- Wark D.A., Watson B.E. (2006) TitaniQ: A titanium in quartz geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* (152), 743-754.
- Weil J.A. (1984) A Review of Electron Spin Spectroscopy and Its Application to the Study of Paramagnetic Defects in CrystAlline Quartz. *Phys. Chem. Miner.* 10(1), 149-165.