

УДК 549.514.51

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОЛОЧНО-БЕЛОГО КВАРЦА НОВОТРОИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦА, ЮЖНЫЙ УРАЛ

Корекина Мария Александровна,
maria@mineralogy.ru

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Россия, 456317, г. Миасс, территория Ильменского заповедника.

Актуальность. В связи с истощением запасов кварцевых месторождений прозрачного и полупрозрачного гранулированного кварца, являющихся традиционными источниками для получения высокочистого кварца (HPQ) для нужд высокотехнологичных отраслей производства, актуальной является оценка возможности использования для этих целей ранее не востребованных месторождений молочно-белого кварца.

Цель. На основании изучения микроэлементного состава исходных и глубокообогащенных проб молочно-белого кварца разных генетических типов Новотроицкого месторождения выполнить оценку возможности их использования для получения высокочистого кварца (HPQ).

Методы. Оценка перспективности кварцевого сырья дана на основе детального изучения петрографических особенностей и микроэлементного состава молочно-белого кварца методом ICP-OES спектроскопии.

Результаты. Молочно-белый кварц месторождения крупно-гигантозернистый, интенсивно деформированный, разбит системой трещин, с резкими контактами с вмещающими чередующимися слюдистыми сланцами и кварцитами. В центральной части крупно-гигантозернистый кварц блокованный и разлитованный. В приконтактной части кварц более минерализован, рекристаллизован, с содержанием новообразованных зерен в разных генетических типах от 3 до 50 %. Новообразованные зерна локализируются по полосам деформации, не содержат минеральных и флюидных включений и характеризуются высокой степенью чистоты. Во всех генетических типах, за исключением рекристаллизованного кварца с содержанием новообразованных зерен ~ 50 %, установлены высокие концентрации элементов-примесей, суммарно превышающие предельно допустимые для HPQ кварца. Это связано с наличием большого количества флюидных включений и трудностью их выделения из зерен кварца, а также сложностью удаления минеральных сростков с кварцем. Для получения высокочистого кварца пригоден интенсивно рекристаллизованный кварц с суммарным содержанием новообразованных зерен >50 % и элементов-примесей менее 50 ppm.

Ключевые слова:

Молочно-белый кварц, генетический тип, ICP-OES спектроскопия, высокочистый кварц (high-purity quartz – HPQ), элементы-примеси, флюидные включения.

Введение

Высокочистый кварц (High Purity Quartz – HPQ) является промышленно значимым продуктом и в силу своих физико-химических и технологических свойств широко используется для нужд высокотехнологичных, в том числе критических отраслей производства, к которым относятся оптоволоконная, полупроводниковая, светотехническая промышленность [1]. В настоящее время источниками для получения высокочистых кварцевых концентратов являются месторождения гранулированного, полупрозрачного и прозрачного жильного кварца [2, 3]. Их активная разработка началась в конце прошлого века, и к настоящему времени основная их часть практически полностью отработана. Наиболее распространенные на ряде месторождений жилы молочно-белого кварца менее востребованы в силу сложности их обогащения [4]. Основная сложность заключается в отсутствии возможности получения из молочно-белого кварца высокочистых кварцевых концентратов с суммарным содержанием примесей <50 ppm. Однако в связи с растущим спросом высокотехнологичных отраслей промышленности на высокочистый кварц возникает необходимость поиска новых перспективных кварцевых объектов для его получения. Основным критерием чистоты природного кварца является наличие в нем элементов-примесей,

входящих в состав минеральных и флюидных включений, а также в кристаллическую решетку самого кварца и устанавливающих предел обогащения кварцевой крупки [5, 6]. Для оценки содержания микроэлементного состава существует ряд методов, позволяющих получать информацию даже при очень низких концентрациях примесей, на уровне сотых ppm. К таким высокочувствительным методам относится ICP-OES спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, позволяющая определять в образцах концентрации рассеянных элементов с чувствительностью до 0,001 ppm [7].

Необходимо отметить, что жилы молочно-белого кварца неоднородны по своему строению и состоят из кварца различных генетических типов. Каждый генетический тип отличается степенью наложения вторичных процессов, таких как разлитование, блокование, рекристаллизация, и обладает своей историей химического и механического формирования. Цель настоящей работы – на основании изучения микроэлементного состава исходных и глубокообогащенных проб молочно-белого кварца разных генетических типов оценить возможность их использования для получения HPQ. В статье рассмотрена типичная жила молочно-белого кварца Новотроицкого месторождения, являющегося одним из крупнейших объектов Сакмарской кварценозной провинции.

Геологическая характеристика месторождения

Новотроицкое месторождение гранулированного кварца входит в состав Сакмарской кварценозной провинции и расположено в 6 км от деревни Сабырово, на территории Зилаирского района (Башкортостан). Месторождение было открыто в 1984 г. геологами Центрально-Уральской геологоразведочной экспедиции ПО «Уралкварцсамоцветы» при проведении ревизионных маршрутов.

Сакмарский кварценозный район расположен в южной части Центрально-Уральского антиклинорного поднятия. Непосредственно Новотроицкое месторождение локализуется в пределах Уралтауского мегантиклинория, в строении которого выделяют два структурных этажа: верхнепротерозойский и мезокайнозойский. Верхнепротерозойские образования подразделяются на два комплекса: нижний – максютовский и верхний – суваянский [8, 9].

Все кварцевые жилы Сакмарского района приурочены к максютовскому метаморфическому комплексу, тяготеющему к Главному Уральскому разлому (рис. 1, а). Породы комплекса претерпели несколько стадий метаморфизма с преобразованием исходных пород в сланцы разного состава. Жилы молочно-

белого кварца являются жилами выполнения и распространены практически во всех литологических разностях пород, преобладая в породах караклинской свиты. Породы свиты представлены чередованием темно-окрашенных графит-мусковит-кварцевых сланцев и графитовых кварцитов с мусковит-кварцевыми сланцами [10, 11].

Жилы молочно-белого кварца, как правило, небольшие по размерам, мощностью от 7 до 50 м. Нами детально изучена типичная жила молочно-белого кварца, расположенная на левом берегу реки Сакмара, в 3 км северо-восточнее деревни Верхнегалево (52°9'11.50"С; 57°51'58.20"В). Длина жилы по простиранию 850 м, максимальная видимая мощность до 25 м. Вмещающие породы представлены чередованием светло-серых мелко-среднезернистых кварцитов и светло-серых полосчатых графит-кварцево-сланцев. Контакт кварцевой жилы с вмещающими породами четкий. Жила разбита серией разнонаправленных трещин.

Образцы кварца отобраны начиная с южного выклинивания жилы из ее центральной части и на контакте с вмещающими породами с интервалом ~ 5–50 м из видимых выходов (рис. 1, б).

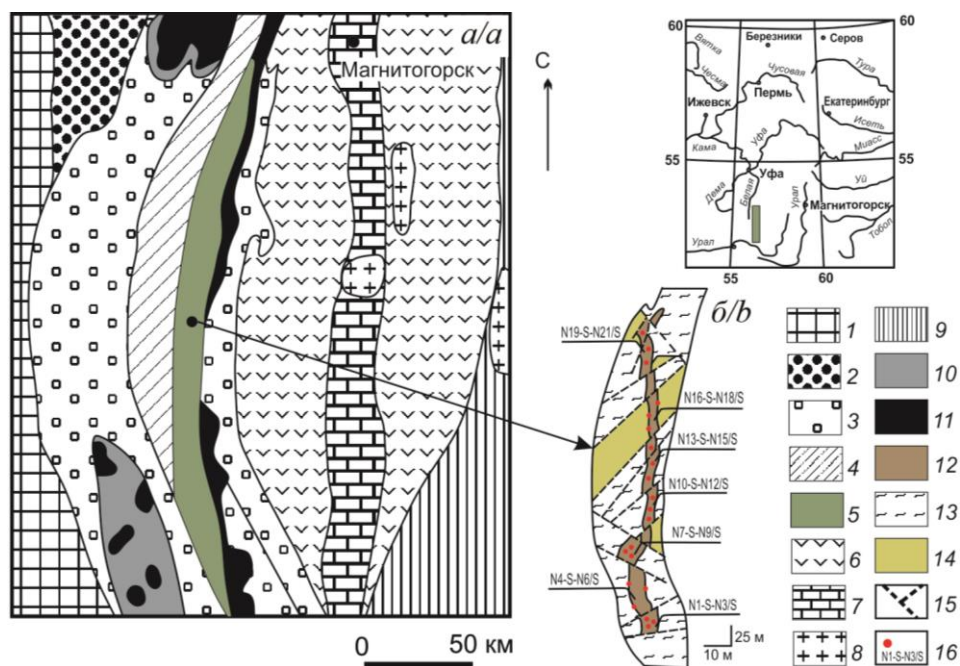


Рис. 1. Положение Новотроицкого месторождения на геологической схеме Южного Урала (а) [12], схема кварцевой жилы (б), а: 1 – отложения восточной части Восточно-Европейской платформы; 2 – рифейские отложения Башкирского мегантиклинория; 3 – отложения Зилаирского синклинория; 4 – отложения суваянского комплекса; 5 – отложения максютовского комплекса; 6 – вулканогенно-осадочные отложения Магнитогорского синклинория; 7 – карбонатные отложения Магнитогорского синклинория; 8 – гранитные массивы; 9 – отложения Мугоджарского и Ильменского блоков; 10 – отложения Межкраклинской и Сакмарской зон; 11 – гипербазиты; б: 12 – кварцевая жила; 13 – мелко-среднезернистые кварциты; 14 – графит-кварцево-сланцевые сланцы; 15 – разломы; 16 – точки отбора образцов

Fig. 1. Position of Novotroitskoe deposit in geological scheme of South Urals (a) [12], quartz vein (b). a: 1 – deposits of the eastern part of East European Platform, undivided; 2 – Riphean deposits of the Bashkirian anticlinorium; 3 – deposits of the Zalaïr synclinorium; 4 – deposits of the Suvanyak Complex; 5 – deposits of the Maksyutov Complex; 6 – volcanosedimentary deposits of the Magnitogorsk synclinorium; 7 – carbonate deposits of the Magnitogorsk synclinorium; 8 – granite massifs; 9 – deposits of the Mugodzhary and Ilmeny blocks; 10 – deposits of the Mezhraklin and Sakmara zones, undivided; 11 – ultrabasites; b: 12 – quartz vein; 13 – fine-medium-grained quartzites; 14 – graphite-quartz-mica slate; 15 – fault; 16 – sampling points

Методы исследования

Изучение петрографических особенностей кварца в шлифах проведены на оптическом микроскопе Axiolab (Carl Zeiss).

Методом ICP-OES установлены концентрации элементов-примесей в исходной и глубоководной кварцевой крупке на оптико-эмиссионном спектрометре Varian-720-ES с индуктивно связанной плазмой. Пробоподготовка заключалась в растворении кварцевой крупки массой 0.1 г в 3 мл концентрированной фтористоводородной кислоты квалификации ос.ч. с дальнейшим ее испарением. Полученный осадок растворялся в 10 мл деионизованной воды.

В процессе глубокого обогащения образцов был проведен ряд последовательных этапов очистки, позволяющих максимально удалить минеральные и флюидные включения из кварца. На первом этапе проведено дробление кусков кварца вручную и просев на ситах до фракции $-0,315+0,1$, затем для извлечения электромагнитных примесей из полученной крупки выполнялась полиградиентная электромагнитная сепарация на сепараторе ЭВС-10/05 производства Механобртехника, г. Санкт-Петербург. Последующая СВЧД декрипитация позволила удалить из межзернового пространства, трещин и частично из объема зерна основную часть флюидных включений. С использованием агломерационного способа очистки из крупки были выделены минеральные включения. Завершающим этапом процесса обогащения являлась кислотная обработка крупки в смеси HCl и HF кислот. На данном этапе были удалены поверхностные загрязнения кварцевых зерен и минеральные включения, не удаленные на предыдущих этапах. Эффективность данной схемы обогащения показана на примере месторождений гранулированного кварца Уфалейского комплекса [3].

Результаты исследований и их обсуждение

Образцы (N1/S-N3/S) с южного выклинивания жилы представлены крупнозернистым трещиноватым и блокованным молочно-белым кварцем. В кварце диагностируются дендриты марганца, образующие скопления до 30 мкм, единичные чешуйки мусковита и охры железа. В шлифах это неравномернозернистый, интенсивно деформированный кварц с псевдопорфиробластовой структурой и основной микрогранобластовой тканью. Порфиробласты преимущественно прямоугольной формы, местами ромбоидальной. Кварцевые зерна овальной и округлой формы, с зубчатыми и ступенчатыми границами, размером до 4–5 мм (рис. 2, а). Флюидные включения, составляющие от 5 до 10 % на 1 см² шлифа, размером от 1–2 до 7 мкм, расположены хаотично по всему объему зерен. По зонам деформации развивается новообразованный рекристаллизованный кварц, образующий скопления зерен неправильной формы и цепочечные прослои. Он сложен зернами, размером 0,01...0,1 мм, не подвергнутыми деформации, без минеральных и флюидных включений. Новообразованный кварц составляет около 50 % объема площади шлифа (рис. 2, а).

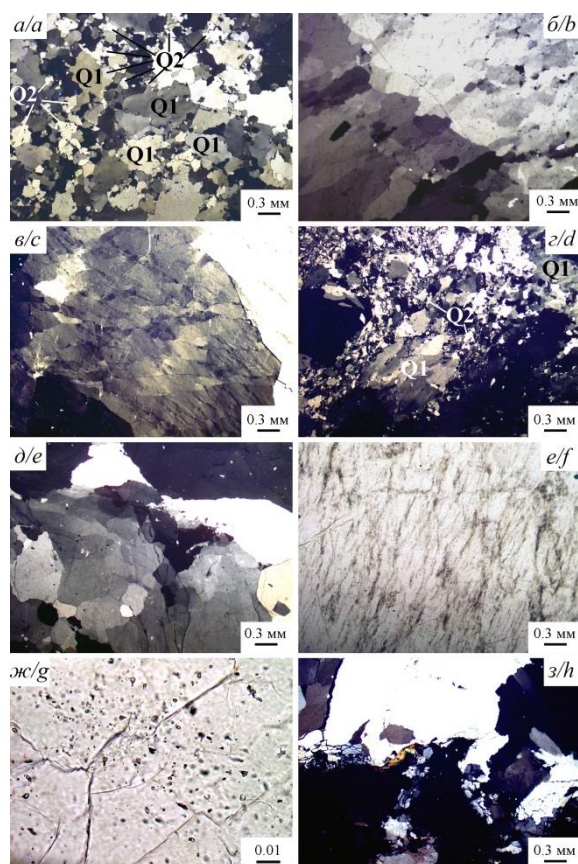


Рис. 2. Молочно-белый кварц: а) кварц первой (Q1) и второй (Q2) генераций; б) интенсивно деформированный кварц, блокованный с изгибами; в) блокованные зерна бразильских двойников, разорентированные вследствие хрупкой и пластической деформации; г) деформированные, блокованные зерна кварца первой генерации (Q1) и новообразованные рекристаллизованные зерна кварца второй генерации (Q2); д) деформированные зерна кварца; е) поверхность кварцевых зерен с трещинами, вдоль которых расположены флюидные включения; ж) цепочки и поля флюидных включений в зернах деформированного кварца; з) трещины и пустоты, заполненные гематитом и биотитом, а–д, з) с анализатором; е, ж) без анализатора

Fig. 2. Milky-white quartz: a) quartz of the first (Q1) and second (Q2) generation; b) intensely deformed quartz, blocked; c) blocked grains; d) deformed, blocked grains of quartz of the first generation (Q1) and newly formed recrystallized grains of quartz of the second generation (Q2); e) deformed quartz grains; f) crack with fluid inclusions; g) fluid inclusions in grains of deformed quartz; h) hematite and biotite, a–e, h) with the analyzer; f, g) without the analyzer

На контакте с кварцитами гигантозернистый молочно-белый кварц интенсивно деформирован, блокован, по трещинкам кварца развиты охры железа, диантит (N4/S-N6/S) (рис. 2, б). В шлифе кварцевый агрегат характеризуется неравномерно зернистой гетеробластовой структурой, катакlastической, местами шестоватой текстурой. В зернах, размером до 4–5 мм, удлиненной, близкой к изометричной формы, с зубча-

тymi границами, встречаются многочисленные флюидные включения. Размер флюидных включений 15...20 мкм. Включения, особенно мелкие, формируют цепочки, а крупные расположены хаотично. В участках с катакlastической текстурой зерна разного размера интенсивно деформированы. Пластическая деформация – волнистое погасание и изгибы. Местами по локальным трещинам возникает новообразованный рекристаллизованный кварц, размером до 0,05...0,1 мм, без флюидных включений и следов деформации. Он составляет около 3 % объема площади шлифа.

Образцы (N7/S-N9/S) из центральной части жилы представлены крупнозернистым кварцем, интенсивно деформированным, блокованным, с участками разлистованного водно-прозрачного кварца, размером до 1,5...2,0 см, по трещинам наблюдаются охры железа. В шлифе зерна кварцевого агрегата характеризуются гранобластовой структурой и катакlastической текстурой. Разлистование является результатом скольжения по границам бразильских двойников и в зернах отражено параллельными полосами, обеспечивающими макроскопически четкую пластинчатую отдельность [13]. В кварце наблюдаются результаты процессов деформации – разветвленные трещины. Из-за деформации блокование в кварце проявлено неотчетливо. Между пластинками бразильских двойников возникает разориентировка (рис. 2, в).

Хрупкая деформация вызывает образование трещин по двойниковым границам. Пластическая деформация также сопровождается хрупким разрушением на границе бразильских двойников. В зернах разлистованного кварца флюидные включения образуют ленточные поля и скопления неправильной формы, приуроченные к внутризерновым трещинам и местам пересечения трещин. Плотность флюидных включений варьирует от 10 до 15 %, размер менее 5 мкм.

На контакте с кварцитами (образцы N10/S-N12/S) кварц характеризуется неравномерно зернистой, псевдопорфиробластовой структурой. Зерна кварца 1–2 мм, с волнистым погасанием, зубчатыми границами, разделяются мелкозернистым агрегатом (0,1...0,5 мм) гранулированного кварца. Некоторые зерна блокованы, блоки деформированы локальными трещинами и проявлены нечетко. Пластическая деформация отражена во всех крупных зернах волнистым погасанием, системами тонких изгибов и в некоторых зернах следами сжатия. Отмечаются скрученные кварцевые зерна (рис. 2, г). Крупные зерна густо насыщены флюидными включениями, не превышающими 5 мкм. Плотность в разных зернах 10–15 % на 1 см² площади шлифа. Новообразованный кварц без следов деформации, не содержит флюидные и минеральные включения. Чешуйки слюды представлены биотитом и приурочены к трещинам, местами образуя скопления в ассоциации с магнетитом или гематитом.

Участками кварцевая жила разбита на блоки ромбовидной формы пересекающимися трещинами с азимутом простирания 190–210° и 150–160°. Кварц в блоках характеризуется гигантозернистой структурой

(образцы N13/S-N15/S) (центральная часть жилы). В шлифах расположение зерен отражает действие тектонических процессов, вызвавших появление разнонаправленных трещин. Зерна интенсивно деформированы, часто развернуты в разных направлениях (рис. 2, д), блокованы. Блоки мелкие прямоугольной формы, часто деформированы локальными трещинами. В местах проявления изгибов блоки проявлены неотчетливо. Поверхность большей части зерен приобретает серовато-буроватый оттенок за счет многочисленных залеченных внутризерновых трещин, к которым приурочены флюидные включения (рис. 2, е). Они представлены в виде цепочек и полей, размером 1...5 мкм. В местах пересечения трещин возникают поля флюидных включений неправильной формы. Плотность 20–25 % в разных зернах на 1 см² площади шлифа.

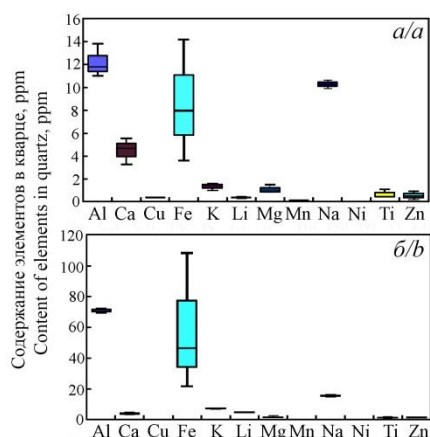
Контакт кварцевой жилы и вмещающих темно-серых биотит-хлорит-кварцевых сланцев резкий, линия контакта прямая. Образцы с контакта со сланцами – это крупнозернистый, интенсивно деформированный, рекристаллизованный, по трещинкам ожелезненный кварц, содержащий включения слюды и хлорита (образцы N16/S-N18/S). Крупные зерна размером до 2–3 мм, интенсивно деформированные, с внутризерновыми залеченными трещинами и флюидными включениями размером 1...5 мкм. Плотность флюидных включений до 10 % на 1 см² площади шлифа (рис. 2, ж). Пластическая деформация в шлифе отражена волнистым погасанием, блокованием. Мелкозернистый кварц с размером 0,01...0,03 мм имеет прямолинейные границы, однородное погасание, слагает прослой и составляет около 30 % объема площади шлифа, не содержит минеральных и флюидных включений. Минеральные включения в крупных зернах кварца: мусковит, графит, охры железа, диабантит.

На северном выклинивании жилы в кварце (образцы N19/S-N21/S) наблюдаются пустоты и каверны, заполненные хлоритом, гематитом или биотитом. Кварц имеет пятнистую окраску за счет пятен желтоватого или буроватого цвета. В шлифе кварцевый агрегат характеризуется средне-, крупнозернистой структурой, с зернами размером от 3–4 мм до 1 см. Наблюдаются результаты деформации кварца в виде залеченных трещин, вдоль которых присутствуют поля флюидных включений, размером 2–5, реже до 10 мкм. Их плотность составляет 5–10 % на 1 см² площади шлифа.

Пластическая деформация отражена отдельными изгибами и блокованием. Блоки мелкие, прямоугольные, местами проявлены неотчетливо из-за изгибов и деформации локальными трещинами. Местами по плоскостям деформации образуется мелкий мелкозернистый кварц (около 10 % объема шлифа), размером менее 0,01 мм, круглой формы с однородным погасанием. Пустоты в кварце выполнены хлоритом, гематитом, местами биотитом (рис. 2, з). Биотит образует скопления мелких пластинок размером 0,03...0,05 мм, по которым местами развивается хлорит. Гематит наблюдается в виде натечных пленок и мелких пластинчатых зерен менее 0,01 мм.

Основным критерием чистоты природного кварца является его микроэлементный состав. Кварц является высокочистым, если суммарное содержание основных элементов-примесей в нем не превышает 50 ppm [14]. Основными элементами-примесями являются Al, Ti, Fe, K, Na, Ca, Cu, Li, Mg, Mn, Sr и т. д. [3, 6, 15]. Они входят в состав кристаллической решетки кварца, а также флюидных и минеральных включений [6].

В структурную решетку кварца, замещая ионы Si^{4+} , входят ионы Al^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , и P^{5+} [15–18]. По данным ЭПР-спектроскопии содержание Al в структурной форме составляет от 10 до 30 % от объема общего Al.



Кроме того, Al широко распространен в минеральных включениях (слюды, полевые шпаты). Титан и железо часто встречаются в составе минеральных включений, таких как рутил и оксиды железа, но присутствуют и как структурная примесь. Щелочные ионы Na и K, кроме минеральных примесей (слюды, полевые шпаты), широко распространены во флюидных включениях, часто встречающихся в молочно-белом кварце [14]. Ca, Mg и Mn входят в жидкую составляющую флюидных включений и встречаются в составе минеральных включений, таких как карбонаты, дендриты марганца, слюды [15, 19].

На рис. 3 показана диаграмма содержания основных элементов-примесей в исходной кварцевой крупке.

Рис. 3. Диаграмма распределения микроэлементного состава исходных проб молочно-белого кварца (а – рекристаллизованный кварц с содержанием новообразованных зерен более 50 %, б – блокованный кварц на контакте с вмещающими жилу кварцитами). Прямоугольники ограничены верхними максимальными и нижними минимальными значениями, линия в прямоугольниках – значения медианы

Fig. 3. Diagram of distribution of the trace element composition of the milky-white quartz original samples (a – recrystallized quartz with a content of newly formed grains ~50 %, b – blocked quartz in contact with the vein-containing quartzites). The rectangles are bounded by the upper maximum and the lower minimum values, the line in the rectangles – median values

Таблица. Элементы-примеси в глубокообогащенном молочно-белом кварце, ppm

Table. Impurity elements in deeply enriched milky-white quartz, ppm

Элемент Element	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Ti	Zn	Сумма
Южное выклинивание жилы (~50 % новообразованных зерен)/Southern vein wedging (~50 % of newly formed grains)														
N1/S	11,81	5,53	<п.о.	0,42	8,00	1,48	0,38	0,91	0,12	10,62	0,03	0,43	0,49	40,22
N2/S	13,83	4,67		0,41	14,21	1,57	0,41	1,52	0,15	10,30	<п.о.	1,11	0,92	49,1
N3/S	11,02	3,26		0,37	3,64	1,00	0,35	0,85	0,08	9,96	<п.о.	0,48	0,27	31,28
Контакт с кварцитами (~3 % новообразованных зерен)/Contact with quartzites (~3 % of newly formed grains)														
N4/S	72,09	3,28	<п.о.	0,45	108,90	6,86	4,94	0,94	0,45	15,03	0,01	0,76	1,24	214,95
N5/S	70,98	4,25		0,31	46,48	7,21	5,00	2,27	0,22	15,63	0,06	1,31	1,33	155,05
N6/S	69,71	3,86		0,23	21,63	7,14	4,89	0,99	0,16	15,42	<п.о.	0,70	1,14	125,87
Центральная часть жилы (разлистованный кварц)/Vein central part (sheet quartz)														
N7/S	56,13	4,52	0,34	0,19	17,81	16,88	2,92	0,87	0,18	19,62	0,09	0,37	1,48	121,4
N8/S	60,01	7,85	1,14	0,22	10,83	17,13	3,01	0,99	0,24	20,93	0,61	1,19	1,49	125,64
N9/S	126,39	3,50	0,12	0,15	5,80	16,28	2,88	1,07	0,15	19,19	<п.о.	0,86	1,34	177,73
Контакт с кварцитами (блокованный кварц)/Contact with quartzite (block quartz)														
N10/S	43,36	7,65	<п.о.	0,34	23,48	9,71	3,08	0,88	0,24	15,72	0,29	1,11	1,38	107,24
N11/S	42,48	8,17		0,26	5,13	9,57	2,98	0,91	0,13	15,15	<п.о.	1,01	1,01	86,8
N12/S	137,57	28,12		0,26	1,81	9,97	3,13	1,54	0,13	16,20	<п.о.	1,16	0,96	200,85
Центральная часть жилы (блокованный кварц)/Vein central part (block quartz)														
N13/S	29,24	4,90	<п.о.	0,18	10,40	9,38	1,74	1,03	0,17	11,63	0,18	0,57	1,24	70,66
N14/S	28,68	3,32		0,13	0,96	8,49	1,72	0,55	0,13	11,31	<п.о.	0,67	0,77	56,73
N15/S	28,02	3,76		0,15	2,17	8,60	1,72	0,58	0,14	11,34	<п.о.	0,39	0,93	57,8
Контакт с биотит-хлорит-кварцевыми сланцами/Contact with biotite-chlorite-quartz slates														
N16/S	19,58	3,42	0,47	0,26	13,05	10,37	0,62	2,30	0,37	9,42	0,22	1,51	0,90	62,49
N17/S	20,53	2,44	3,86	0,30	28,46	10,41	0,63	2,34	0,54	9,34	0,95	2,79	0,72	83,31
N18/S	20,54	2,93	<п.о.	0,70	9,34	10,72	1,51	2,55	0,36	9,69	0,06	3,14	0,65	62,19
Северное выклинивание жилы (каверны и пустоты, ~10 % новообразованных зерен) Northern vein wedging (cavities and voids, ~10 % of newly formed grains)														
N19/S	18,92	2,81	<п.о.	0,22	13,12	4,87	0,76	4,94	0,34	10,24	0,07	3,50	1,13	60,92
N20/S	17,31	2,52		0,18	9,87	4,56	0,77	2,66	0,32	10,04	0,03	1,49	0,93	50,68
N21/S	17,39	2,95		0,22	12,53	4,80	0,83	2,75	0,32	10,11	<п.о.	0,67	1,05	53,62
JOTA-srd «Unimin»	14,0	0,6	0,06	0,028	0,3	0,7	0,5	0,04	0,039	1,0	0,001	1,2	0,01	18,478

Примечание (Note): <п.о. – ниже предела обнаружения/lower the detection limit.

Суммарные значения микроэлементного состава в исходном кварце варьируют в зависимости от насыщенности образцов минеральными и флюидными включениями. Необходимо отметить, что рекристаллизованный, блокованный и разлистованный кварц имеют разный микроэлементный состав, что определяет их как разные поколения деформированного кварца. При этом во всех образцах на долю железа, алюминия и щелочей приходится больше половины суммы всех элементов-примесей. В рекристаллизованных образцах с содержанием новообразованных зерен ~50 % значения микроэлементного состава ниже, чем в остальных образцах (рис. 3, а). Более высокие показатели характерны для кварца с контакта со слюдястыми сланцами и кварцитами (рис. 3, б). В образцах наблюдаются высокие концентрации и значительный разброс по содержанию железа. Высокие содержания железа установлены в обогащенных образцах, что, возможно, связано с тем, что значительная его часть является техногенной примесью и высокие концентрации обусловлены неполным удалением при проведении обогащения, а также интенсивным ожелезнением самого кварца и наличием минеральных включений (диабантит), образующих сростки с кварцем.

В таблице показаны содержания основных элементов примесей в глубокообогащенной кварцевой крупке по данным ICP-OES спектроскопии. Для сопоставления приведены данные кварца марки IOTA-std (Unimin) [20].

После проведения глубокого обогащения в блокованном, разлистованном и в незначительной степени рекристаллизованном кварце (до 30 %) наблюдаются высокие содержания по всем элементам. В интенсивно рекристаллизованном кварце, с долей новообразованных «чистых» зерен до 50 %, процесс обогащения проходит лучше и сумма элементов-примесей составляет менее 50 ppm (таблица).

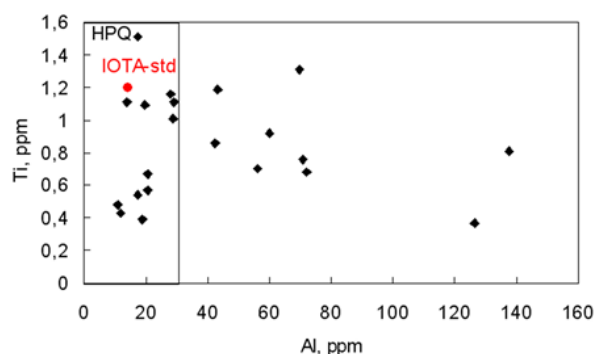


Рис. 4. График зависимости Al от Ti в молочно-белом кварце, на диаграмме выделена зона HPQ, по [18]

Fig. 4. Al–Ti dependence in milky-white quartz, the diagram shows the HPQ zone, according to [18]

Из таблицы и рис. 4 видно, что содержание Ti во всех рекристаллизованных разностях не превышает значений 1,6 ppm, т. е. точки на диаграмме располо-

жены в диапазоне кварца марки HPQ, в том числе и значения кварца IOTA-std. Следует отметить, что сумма основных элементов-примесей во всех образцах превышает 50 ppm (таблица), за исключением образцов N1/S, N2/S и N3/S, состоящих на ~50 % из новообразованных зерен, не содержащих минеральных и флюидных включений. По данным ЭПР-спектроскопии в молочно-белом кварце максютовского комплекса отсутствуют Ti-центры, таким образом, весь Ti является не структурным, а входит в состав минеральных включений, удаляемых в процессе обогащения, с этим связаны его низкие концентрации во всех генетических типах молочно-белого кварца.

Высокие содержания щелочных элементов обусловлены невозможностью удаления части мелких флюидных включений, расположенных в объеме кварцевых зерен [21].

На рис. 5 показана эффективность обогащения кварцевой крупки по основным элементам (Al, Fe, K, Na).

Из данных гистограмм можно сделать вывод о том, что в рекристаллизованных разностях все примеси удаляются наиболее эффективно, в то время как в блокованном и в большей части рекристаллизованного кварца снижение значений незначительно. Это объясняется присутствием элементов-примесей в основном в составе жидкой фазы флюидных включений, широко распространенных в молочно-белом кварце, и минеральных примесей в объеме кварцевого зерна. Al, являющийся основной примесью в кварце, так же как и остальные примеси, наиболее эффективно удаляется в рекристаллизованных разностях. Это происходит в связи с его незначительным содержанием в структурной форме и преобладанием в составе минеральных включений. Содержание Al в обогащенных образцах, по данным ICP-OES спектроскопии, составляет 31,28...214,95 ppm, на долю структурного Al в молочно-белом кварце максютовского комплекса (по данным ЭПР спектроскопии) приходится 6,1...11,6 ppm, доля Al-ОН группировок (по данным ИК-спектроскопии) составляет 1,1...9,4 ppm. Таким образом, основная часть Al связана с минеральными включениями (слюды), образующими трудноудаляемые в процессе обогащения сростки с кварцем. Такая же ситуация с Fe, присутствующим в основном в минеральных включениях (магнетит, гематит, хлорит, охры железа). В связи с этим, не смотря на более низкие содержания элементов-примесей в необогащенных образцах разлистованного кварца, обогащается он значительно хуже, по сравнению с рекристаллизованными разностями.

Гистограммы щелочных элементов K и в большей степени Na показывают значительную роль флюидных включений при обогащении кварцевой крупки. На обеих гистограммах видно, что в блокованном и разлистованном кварце удаление Na и K малоэффективно вследствие сложности избавления от флюидных включений, являющихся основным источником их присутствия в кварце.

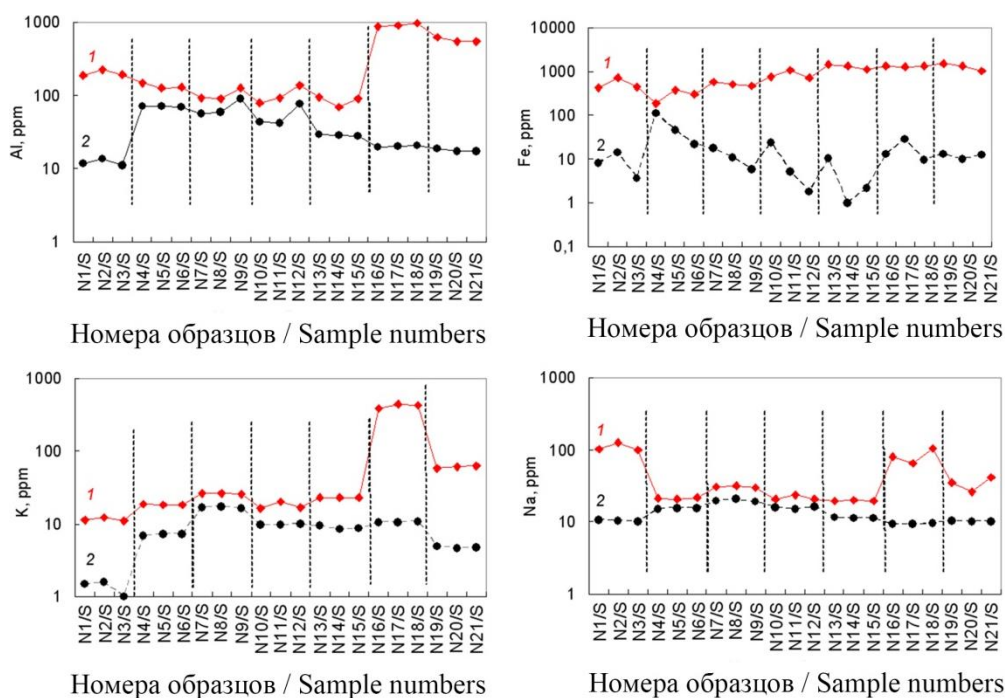


Рис. 5. Содержание элементов-примесей в исходном (1) и глубокообогащенном (2) кварце разных генетических групп по данным ICP-OES анализа

Fig. 5. Impurity elements in the original (1) and deep enriched (2) quartz of different genetic groups (ICP-OES)

Заключение

Изученная нами жила молочно-белого кварца представляет собой массивное, интенсивно деформированное тело, разбитое системой трещин с высоким содержанием флюидных и минеральных включений: слюды, графита, дендритов марганца, охр железа и т. д.

Образцы кварца, отобранные на контакте кварцитов и сланцев, в разной степени деформированы, отличаются повышенным содержанием минеральных примесей и имеют высокие значения по микроэлементному составу исходной кварцевой крупки. Кварц на северном окончании жилы содержит каверны и пустоты, заполненные минеральными включениями, в то время как кварц из центральной части жилы в большей степени разлитован и блокован, и оба этих типа кварца характеризуются более низкими содержаниями элементов-примесей.

Наложённые процессы метаморфизма привели к перекристаллизации исходного кварца с образованием мелкозернистого новообразованного. Степень рекристаллизации на жиле разная – от 3 до 50 %. Рекристаллизованный кварц распространён в основном в северном и южном выклинивании жилы и в приконтактовой части. В нем в процессе перекристаллизации

из мелких вновь образованных зерен удалились практически все минеральные и флюидные включения и сконцентрировались в межзерновом пространстве, что значительно упрощает процесс обогащения [3]. В связи с этим чем выше степень рекристаллизации кварца и выше количество новообразованных зерен, тем меньше концентрация элементов-примесей.

Кварц разных генетических типов имеет разный микроэлементный состав, что обусловлено наличием и расположением в кварце минеральных и флюидных включений. В блокованном, разлитованном и в незначительной степени рекристаллизованном кварце (до 30 %) даже после обогащения наблюдаются высокие содержания по всем элементам. В кварце рекристаллизованном до 50 % процесс обогащения проходит лучше и содержание элементов-примесей суммарно менее 50 ppm. Наиболее перспективным для получения кварцевой крупки с требуемыми параметрами чистоты является рекристаллизованный молочно-белый кварц с содержанием новообразованных зерен не менее 50 %.

Автор выражает благодарность Ларисе Яковлевне Кабановой за помощь при изучении петрографических особенностей кварца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Market developments and industrial innovative applications of high purity quartz refines / K.I. Vatalis, G. Charalampides, S. Platias, N.P. Benetis // *Procedia Economics and Finance*. – 2014. – V. 14. – P. 624–633. DOI: org/10.1016/S2212-5671(14)00751-5.
- Геологическое строение и генезис кварцевых жил Уфалейского комплекса на примере жилы 2136 / В.Н. Анфилогов, Л.Я. Кабанова, М.А. Игуменцева, Н.К. Никандрова // *Доклады Академии наук*. – 2016. – Т. 466. – № 4. – С. 443–446.

- Кварц жилы № 175 Кыштымского месторождения гранулированного кварца (Южный Урал) как эталон для оценки качества кварцевого сырья / М.А. Игуменцева, В.Г. Кузьмин, В.Н. Анфилогов, Л.Я. Кабанова, В.М. Рыжков, М.В. Штенберг, Р.Т. Зайнуллина // *Разведка и охрана недр*. – 2018. – № 5. – С. 48–53.
- Геологическое строение, петрография и технологические характеристики кварца кварцевого месторождения «жила Толстиха» / В.Н. Анфилогов, Л.Я. Кабанова, М.А. Игуменцева, Р.Ш. Насыров, М.В. Штенберг, А.С. Лебедев, В.М. Рыжков, П.А. Ардышев // *Разведка и охрана недр*. – 2012. – № 12. – С. 12–16.

5. Ryzhkov V.M., Igumentseva M.A., Shtenberg M.V. Technology for quality assessment of quartz raw materials // *Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation*. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences / Eds. S. Votyakov, D. Kiseleva, V. Grokhovsky, Y. Shchapova. – Cham: Springer, 2020. – P. 195–199.
6. Trace element compositions and defect structures of high-purity quartz from the Southern Ural region, Russia / J. Götzte, Y. Pan, A. Müller, E.L. Kotova, D. Cerin. // *Minerals*. – 2017. – V. 7. – № 10. P. 189–207. DOI: 10.3390/min7100189.
7. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов / С.А. Светов, А.В. Степанова, С.Ю. Чаженгина, Е.Н. Светова, З.П. Рыбникова, А.И. Михайлова, А.С. Парамонов, В.Л. Утицына, М.В. Эхова, В.С. Колодей // *Труды Карельского научного центра РАН*. – 2015. – № 7. – С. 54–73.
8. Arc-continent collision in the Southern Urals / D. Brown, P. Spadea, V. Puchkov, J. Alvarez-Marron, R. Herrington, A.P. Willner, R. Hertz, Y. Gorozhanina, C. Juhlin // *Earth-Science Reviews*. – 2006. – V. 79. – P. 261–287.
9. Mineral deposits of the Urals and links to geodynamic evolution / R.J. Herrington, V.V. Zaykov, V.V. Maslennikov, D. Brown, V.N. Puchkov // *Economic Geology*. – 2005. – V. 100. – № 5. – P. 1069–1095.
10. Сначев В.И. Геология, петрогеохимия и рудоносность углеродистых отложений южной части зоны Уралтау // *Вестник Академии наук РБ*. – 2016. – Т. 21. – № 2. – С. 65–72.
11. 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.
12. Ковалев С.Г., Тимофеева Е.А., Пиндюрина Е.О. Геохимия эклогитов Максютковского комплекса (Южный Урал) и генетическая природа их протолитов // *Геохимия*. – 2015. – № 4. – С. 299–327.
13. Вертушков Г.Н. Разлифованный кварц с горы Хрустальной // *Зап. ВМО*. – 1946. – Т. 75. – № 4. – С. 257–264.
14. Müller A., Wanvik J.E., Ihlen P.M. Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway // *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics* / Eds. J. Götzte, R. Möckel. – Heidelberg: Springer, 2012. – P. 71–73.
15. Исаев В.А. Структурные примеси в кварце. Ч. I. Обзор и анализ традиционных способов очистки кварца от структурных примесей // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2006. – № 9. – С. 11–23.
16. Weil J.A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1984. – V. 10. – № 4. – P. 149–165.
17. Weil J.A. A review of the EPR spectroscopy of the point defects in α -quartz: the decade 1982–1992 // *Physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface 2*. – New York: Plenum Press, 1993. – P. 131–144.
18. Trace element incorporation into quartz: a combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography / J. Götzte, M. Plotze, T. Graupner, D. Klaus, C.J. Bray // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – V. 68. – № 18. – P. 3741–3759. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.01.003> (дата обращения 15.06.2021).
19. Савичев А.Н., Красильников П.А. Статистическая характеристика элементов-примесей в особо чистом кварце уральского типа (Уфалейский кварцево-жильный район, Южный Урал) // *Минералогия*. – 2019. – Т. 5. – № 1. – С. 46–56.
20. Геологические и минералого-геохимические сведения о кварце с торговой маркой ЮТА (США, штат Северная Каролина). Возможности поиска его аналогов в России / Г.И. Крылова, Л.С. Скобель, А.А. Митрофанов, В.Г. Балакирев // *Уральский геологический журнал*. – 2003. – Т. 4. – № 34. – С. 81–122.
21. Реддер Э. Флюидные включения в минералах. – М.: Мир, 1987. – 637 с.

Поступила 23.06.2021 г.

Информация об авторе

Корекина М.А., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории минералогии и технологии кварцевого сырья Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН.

UDC 549.514.51

ASSESSMENT OF POSSIBILITY OF USING MILKY-WHITE QUARTZ OF NOVOTROITSKOE DEPOSIT FOR OBTAINING HIGH-PURITY QUARTZ, SOUTH URALS

Maria A. Korekina,
maria@mineralogy.ru

South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of UB RAS,
territory of the Ilmeny State Reserve, Miass, 456317, Russia.

Relevance. Due to the depletion of reserves of quartz deposits of transparent and semi-transparent granular quartz, which are the traditional sources for obtaining high-purity quartz for the needs of high-tech industries, it is urgent to assess the possibility of using previously unclaimed milky-white quartz deposits for these purposes.

The aim of the research is to assess the possibility of using trace element composition of the initial and deep-enriched samples of milky-white quartz of different genetic types of the Novotroitskoe deposit for production of high-purity quartz based on their study.

Methods. The prospects are assessed on the basis of a detailed study of the petrographic features and trace element composition of milky-white quartz by ICP-OES spectroscopy.

Results. The milky-white quartz of the deposit is coarse-grained, intensely deformed, broken by a system of cracks, with sharp contacts with the host alternating mica shales and quartzites. In the central part, large-giant-grained quartz is blocky and sheet. In the near-contact part, quartz is more mineralized, recrystallized, with the content of newly formed grains in different genetic types from 3 to 50 %. The newly formed grains are formed along the deformation bands, do not contain mineral and fluid inclusions and are characterized by a high degree of purity. In all genetic types, with the exception of recrystallized quartz with a content of newly formed grains of ~50 %, high concentrations of impurity elements were found, in total exceeding the maximum permissible for high-purity quartz. This is due to the presence of a large number of fluid inclusions, and the difficulty of separating them from quartz grains, as well as the difficulty of removing mineral aggregates with quartz. Intensely recrystallized quartz with a total content of newly formed grains >50 % and impurity elements less than 50 ppm is suitable for producing high-purity quartz.

Key word:

Milky-white quartz, genetic type, ICP-OES spectroscopy, high-purity quartz, impurity elements, fluid inclusions.

The author appreciates Larisa Ya. Kabanova for assistance in studying quartz petrographic features.

REFERENCES

- Vatalis K.I., Charalampides G., Platias S., Benetis N.P. Market Developments and Industrial Innovative Applications of High Purity Quartz Refines. *Procedia Economics and Finance*, 2014, vol. 14, pp. 624–633. DOI: doi.org/10.1016/S2212-5671(14)00751-5.
- Anfilogov V.N., Kabanova L.Ya., Igumentseva M.A., Nikandrova N.K. Geological structure and genesis of quartz veins of the Ufaleysky complex on the example of vein 2136. *Doklady Akademii nauk*, 2016, vol. 466, no. 2, pp. 109–112.
- Igumentseva M.A., Kuzmin V.G., Anfilogov V.N., Kabanova L.Ya., Ryzhkov V.M., Shtenberg M.V., Zaynullina R.T. Quartz of veins № 175 of the Kyshtym granular quartz deposit (South Ural) as a standard for assessing the quality of quartz raw materials. *Razvedka i okhrana nedr*, 2018, no. 5, pp. 48–53. In Rus.
- 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 the quartz of the quartz deposit «vein Tolstikha». *Razvedka i okhrana nedr*, 2012, no. 12, pp. 12–16. In Rus.
- Ryzhkov V.M., Igumentseva M.A., Shtenberg M.V. Technology for quality assessment of quartz raw materials. *Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences*. Eds. S. Votyakov, D. Kiseleva, V. Grokhovsky, Y. Shchapova. Cham, Springer, 2020. pp. 195–199.
- Götze J., Pan Y., Müller A., Kotova E. L., Cerin D. Trace element compositions and defect structures of high-purity quartz from the Southern Ural region, Russia. *Minerals*, 2017, vol. 7, no. 10. DOI: 10.3390/min7100189.
- Svetov S.A., Stepanova A.V., Chazhengina S.Yu., Svetova E.N., Rybnikova Z.P., Mikhaylova A.I., Paramonov A.S., Utitsyna V.L., Ekhoval M.V., Kolodet V.S. Pretsizionny (ICP-MS, LA-ICP-MS) analiz sostava gornykh porod i mineralov: metodika i otsenka tochnosti rezultatov na primere rannedokembriyskikh mafitovykh kompleksov [Precision (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of the composition of rocks and minerals: methodology and evaluation of the accuracy of the results on the example of Early Precambrian mafic complexes]. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra*, 2015, no. 7, pp. 54–73.
- Brown D., Spadea P., Puchkov V., Alvarez-Marron J., Herrington R., Willner A.P., Hetzel R., Gorozhanina Y., Juhlin C. Arc-continent collision in the Southern Urals. *Earth-Science Reviews*, 2006, vol. 79, pp. 261–287.
- Herrington R.J., Zaykov V.V., Maslennikov V.V., Brown D., Puchkov V.N. Mineral deposits of the Urals and links to geodynamic evolution. *Economic Geology*, 2005, vol. 100, no. 5, pp. 1069–1095.
- Snachev V.I. Geology, petrogeochemistry and ore content of carbon deposits in the southern part of the Uraltau zone. *Vestnik Akademii nauk RB*, 2016, vol. 21, no. 2, pp. 65–72. In Rus.
- Panyak S.G., Makarov A.B., Strashenko G.I. Features of the geological structure and formation conditions of the Novotroitsk deposit of high-purity quartz. *Izvestiya Uralskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta*, 2001, no. 13, pp. 136–139. In Rus.
- Kovalev S.G., Timofeeva E.A., Pindyurina E.O. Geochemistry of eclogites of the Maksyutovsky complex (Southern Urals) and the genetic nature of their protoliths. *Geochemistry*, 2015, no. 4, pp. 299–327. In Rus.
- Vertushkov G.N. Razlistovanny kvarts s gory Khrustalnoy [Laminated quartz from Mountain Khrustalnaya]. *Zap. WMO*, 1946, vol. 75, pp. 257–264.
- Müller A., Wanvik J.E., Ihlen P.M. Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. Eds. J. Götze, R. Möckel. Heidelberg, Springer Geology, 2012. pp. 71–73.
- Isaev V.A. Structural impurities in quartz. P. I. Review and analysis of traditional methods of purification of quartz from structural impurities. *Gorny informatsionno-analiticheskiy byulleten*, 2006, no. 9, pp. 11–23. In Rus.
- Weil J.A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1984, vol. 10, no. 4, pp. 149–165.

17. Weil J.A. A review of the EPR spectroscopy of the point defects in α -quartz: The decade 1982–1992. *Physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface 2*. New York, Plenum Press, 1993. pp. 131–144.
18. Götz J., Plotze M., Graupner T., Klaus D Hallbauer, Bray C.J. Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, vol. 68, no. 18, pp. 3741–3759. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.01.003> (accessed 15 June 2021).
19. Savichev A.N., Krasilnikov P.A. Statistical characteristics of impurity elements in especially pure quartz of the Ural type (ufa-leysky quartz-vein district, southern Urals). *Mineralogy*, 2019, vol. 5, no. 1, pp. 46–56. In Rus.
20. Krylova G.I., Skobel L.S., Mitrofanov A.A., Balakirev V.G. Geological and mineralogical-geochemical information about quartz with the IOTA trademark (USA, North Carolina). Possibilities of searching for its analogues in Russia. *Uralskiy geologicheskii zhurnal*, 2003, vol. 4, no. 34, pp. 81–122. In Rus.
21. Redder E. *Flyuidnye vklyucheniya v mineralakh* [Fluid inclusions in minerals]. Moscow, Mir publ., 1987. 637 p.

Received: 23 June 2021.

Information about the author

Maria A. Korekina, Cand. Sc., researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of UB RAS.