

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТИПОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ КВАРЦА ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ

О.В. Бухарова¹, А.Е. Марфин²

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

² *Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия*

Приведены геохимические исследования кварца гранитных пегматитов разных формаций. Установлено, что сочетание структурных дефектов и геохимические особенности кварца носят закономерный, статистически подтвержденный характер. Показаны тенденции изменения содержания примесных элементов в кварце гранитоидов и их поздних дифференциатов.

Ключевые слова: ICP-MS кварца пегматитов, типохимизм кварца, структурные дефекты кварца, корреляционный анализ, кластерный анализ.

Введение

Значительное количество генетической информации о эволюционировании гранитно-пегматитовой системы было получено при исследовании кварца. Кварц является сквозным минералом, присутствуя в продуктах материнского расплава – гранитоидах и, непосредственно, пегматитах, а также сингранитных и синпегматитовых метасоматитах. Образуясь на всех стадиях пегматитового процесса, он отражает физико-химические условия формирования минеральных зон. Это делает его значимым минералом, который фиксирует любые изменения в процессе минералообразования, консервируя в себе как ионы химических элементов, так и твердые, расплавные и газовой-жидкие включения.

Исследования по составу примесей в кварце, их количеству и положению в структуре отражены в работах как отечественных, так и зарубежных авторов [Светова и др., 2012; Götze et al., 2004; Larsen et al., 2004; Jacamon et al., 2009; Beurlen et al., 2011; Morteani et al., 2016 и др.]. Современные представления о типохимизме кварца в большей степени определяются структурными особенностями минерала, а также химическими элементами, которые входят в состав твердых и газовой-жидких включений. Ограниченная изоморфная емкость кварца обусловлена строением его кристаллической решетки, дефекты которой способствуют вхождению химических элементов в минерал. В решетку кварца входят Ge, Ti, Al, Ga, Fe и P [Weil, 1984], среди которых наиболее распространен Al [Götze, Möckel, 2012]. Другие катионы: H, Li, Na, K, Cu, Ag, присутствуют в структуре минерала в качестве компенсаторов заряда структуры. Они располагаются в структурных каналах, расположенных параллельно оси третьего порядка. Установлено, что даже в пределах отдель-

ных зерен кварца из гранитоидов и пегматитов, существует неоднородность содержания элементов-примесей [Светова и др., 2012; Götze et al., 2004; Larsen et al., 2004; Jacamon, Larsen, 2009; Beurlen et al., 2011; Morteani et al., 2016]. Кроме структурных и межузловых примесей, в кварце определяют целый ряд химических элементов флюидных включений: Cl, Cs, Fe, Mn, Zn, Li, B, S, As, Sb, Be, Ta, Nb, W, Mo, Bi и петрогенных элементов (Na, K, Ca), обусловленных присутствием захваченных фаз (альбит, топаз, слюда и др.) [Смирнов, 2015].

Объект и методы исследования

Объектом исследования являлся кварц пегматитовых полей Памира, Алтая, Западного Тянь-Шаня. Коллекция образцов была собрана сотрудниками Томского государственного университета в ходе полевых экспедиций, организатором и участником которых был Сергей Иванович Коноваленко. Анализировали кварц из пегматитов разных формаций – от хрусталеносных до слюдоносных, большую часть из которых составили образцы редкометальных и миароловых пегматитов. В коллекцию вошел также кварц, отобранный из пегматитов, которые относятся к подформациям или самостоятельным формациям редкометально-мусковитовых, редкометально-слюдоносно-керамических и редкометально-редкоземельных (амазонитовых) пегматитов [Миароловые пегматиты... 1999].

В Центре коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского государственного университета методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой были выполнены аналитические исследования 43 монофракций кварца. Получены данные о содержании 44 примесных элементов в кварце, которые могут яв-

ляться как структурными примесями, так и химическими элементами, составляющими газово-жидкие и твердые включения, обеспечивают Li, Mn, Ti, Zn, Sr, Ba, Rb, Cs 90–95 % суммарной массы примесей и около 1% – элементы редкоземельной группы.

В работе учитывались опубликованные геохимические данные, которые позволили расширить базу данных до 1200 анализов кварца гранитоидов и пегматитов [Светова и др., 2012; Rossman et al., 1987; Larsen, 2000; Breiter et al., 2002; Reimann et al., 2002; Müller, 2003, 2009; Kostova, 2004; Jacamon, 2006; Götze, 2009; Beurlen et al., 2011]. Для оценки закономерностей распределения элементов-примесей в структуре кварца были применены регрессивный метаанализ данных и метод Бокс-Кокс трансформации [Hossain, 2011]. Обработка данных выполнена с использованием программ STATISTICA 10, IBM SPSS Statistics 19, Oracle Crystal Ball, OriginLab 2016.

Результаты исследований

В кварце из пегматитов обнаружено 30 примесных элементов (не считая лантаноидов) (табл. 1). Как показали результаты анализа, кварц редкоче-

тальных пегматитов заметно отличается от кварца хрусталеносных и слюдоносных повышенным содержанием Li, Rb, Cs, Sr, Ba.

Гистограммы распределения химических элементов выборки имеют асимметричный вид. Проверка выборки тестом Шапиро–Уилка не позволяет принять гипотезу о нормальном распределении, и, соответственно, применение линейных статистик становится некорректным.

По результатам кластерного анализа элементы выборки объединились в четыре группы: 1) U–Ba–Zn–Th–Cu; 2) Co–Ni–Cr; 3) Y–Zr–Sr–Ti; 4) Cs–Rb–Ga–Mn–L–Ge, часть из которых отражает геохимию пегматитового процесса (рис. 1). Элементы группы № 2 (Co, Ni, Cr) не играют роли в пегматитовом процессе; по экспериментальным данным, появление этих элементов есть результат «загрязнения» кварца во время пробоподготовки. Группа № 4 объединила элементы, которые подчеркивают редкометалльную специализацию пегматитов. Группы № 1 и 3 составили элементы, характерные для магматических систем с щелочным уклоном (щелочных гранитоидов и их продуцентов – редкометалльно-редкоземельных пегматитов).

Таблица 1

Содержания микропримесей в кварце пегматитов разных формаций, ppm

Table 1

The contents of microimpurities in quartz of pegmatites of different formations, ppm

	Хрусталеносные (5)*			Миароловые (8)			Редкометалльные (26)			Слюдоносные (4)		
	min	max	χ_{ap}	min	max	χ_{ap}	min	max	χ_{ap}	min	max	χ_{ap}
Li	4,58	24,41	14,39	12,28	344,25	134,90	0,07	2169,81	159,47	0,67	10,09	5,62
Be	0,08	0,34	0,21	0,29	743,88	102,92	0,03	946,46	58,88	0,23	0,61	0,44
B	0,23	5,59	1,91	2,65	18,34	9,29	0,33	17,47	3,32	1,26	2,41	1,91
Sc	0,01	0,79	0,19	0,02	0,34	0,10	0,01	1,13	0,10	0,05	0,09	0,07
Ti	3,88	16,82	9,51	2,67	29,94	12,36	0,78	148,95	16,8	8,34	12,2	9,8
V	0,05	1,08	0,29	0,01	0,18	0,07	0,02	6,89	0,41	0,03	0,07	0,05
Cr	1,75	5,77	3,74	0,03	1,70	0,70	0,07	5,66	1,15	0,19	0,67	0,40
Fe	88,67	203,19	167,09	2,34	371,74	149,17	18,78	2203,93	306,32	38,77	180,09	86,53
Mn	1,33	24,98	6,48	2,44	154,25	37,12	1,12	114,26	12,08	1,12	1,95	1,68
Co	0,01	0,03	0,02	0,01	0,08	0,04	н.о.	0,20	0,05	0,04	0,16	0,08
Ni	0,13	5,58	1,35	0,02	0,59	0,18	0,06	1,61	0,44	0,02	0,13	0,09
Cu	0,06	4,53	1,61	0,30	1,73	0,74	0,21	7,16	1,62	0,50	0,94	0,70
Zn	0,21	2,7	1,76	0,39	5,59	1,89	0,14	57,34	5,33	0,14	0,92	0,53
Ga	0,10	0,29	0,19	0,18	1,99	0,80	0,03	1,74	0,49	0,10	0,32	0,18
Ge	н.о.	3,00	0,30	н.о.	3,00	0,61	н.о.	3,01	0,62	н.о.	1,01	0,01
Rb	0,20	1,08	0,57	н.о.	142,21	44,95	0,12	221,44	24,26	0,69	2,33	1,42
Sr	0,12	0,61	0,43	0,10	3,82	1,50	0,02	7,53	2,43	0,96	4,99	2,41
Y	0,04	0,18	0,09	0,04	13,37	2,03	0,02	183,24	8,54	0,03	0,20	0,08
Zr	0,12	0,29	0,18	0,13	11,76	2,13	0,05	386,01	18,22	0,11	0,69	0,26
Nb	0,03	0,16	0,08	0,06	11,35	2,49	0,02	88,99	5,99	0,05	0,20	0,10
Sn	0,15	0,22	0,18	0,12	14,17	4,54	0,01	31,08	2,98	0,33	0,80	0,64
Cs	0,03	0,56	0,17	0,13	38,34	14,65	н.о.	82,57	11,79	0,06	0,19	0,11
Ba	1,77	7,57	4,32	2,40	11,26	4,12	0,88	33,43	7,65	3,03	9,54	4,93
Hf	н.о.	0,01	0,002	н.о.	1,34	0,21	н.о.	7,55	0,39	0	0,03	0,01
Ta	0,01	0,03	0,02	0,01	6,88	1,88	0,01	8,25	0,71	0,02	0,03	0,02
W	0,03	0,90	0,27	0,20	0,51	0,36	0,02	0,76	0,17	н.о.	н.о.	н.о.
Tl	н.о.	0,01	0,001	н.о.	0,92	0,27	н.о.	1,10	0,10	н.о.	0,01	0,01
Pb	0,11	1,00	0,47	0,54	6,30	1,76	0,16	6,10	1,33	0,27	1,50	0,73
Th	0,01	0,08	0,03	0,02	1,38	0,30	н.о.	0,81	0,15	0,01	0,06	0,02
U	0,02	0,03	0,02	0,02	1,06	0,36	0,01	1,48	0,29	0,01	0,10	0,05

Примечание. *В скобках указано количество измерений. Аналитики: Е.И. Никитина, Е.И. Рабцевич, Д.Е. Бабенков.

Note. * The number of measurements is indicated in parentheses. Analysts: E.I. Nikitina, E.I. Rabtsevich, D.E. Babenkov.

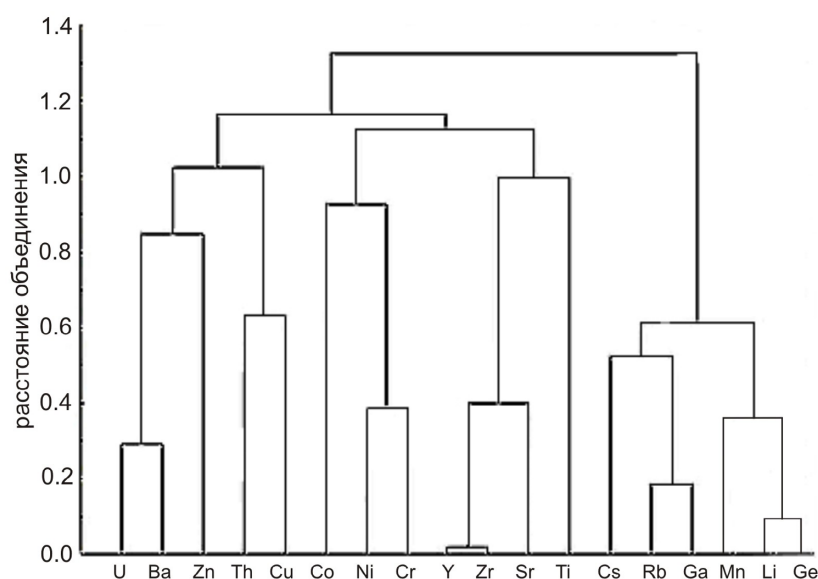


Рис. 1. Дендрограмма иерархической классификации элементов-примесей в кварце гранитных пегматитов (по результатам 43 анализов)

Правило объединения – метод полной связи; мера близости – 1-г Пирсона.

Fig. 1. Dendrogram of hierarchical classification of impurity elements in quartz of granite pegmatites (based on 43 analyzes)

The rule of unification is the method of complete communication; measure of closeness – 1-r Pearson.

Исследование расширенной выборки по результатам 1 243 анализов кварца показал, что распределения всех переменных (примесных элементов) имеют сильное отклонение от нормального закона распределения. Для возможности работать с имеющейся выборкой был применен метод Бокс-Кокс трансформации [Hossain, 2011], который доказал свою эффективность при работе с неоднородными выборками. В результате распределение преобразованных геохимических данных на гистограммах приобрело вид, близкий к нормальному, и проявилось подобие линейных связей между переменными. Это позволило применить к выборке несколько статистических анализов (дисперсионный, корреляционный, канонический).

Вычисления линейного коэффициента корреляции Пирсона показали, что существует корреляционная связь между следующими парами элементов, которые были разбиты на группы по сумме общего заряда катионов:

- 1) ($B^{3+}-Li^{+}$), ($Al^{3+}-Li^{+}$), ($B^{3+}-Na^{+}$), ($Ga^{3+}-Na^{+}$), ($Al^{3+}-Na^{+}$);
- 2) ($Ti^{4+}-Na^{+}$), ($Ge^{4+}-Li^{+}$), ($Sn^{4+}-Li^{+}$), ($Ti^{4+}-Li^{+}$);
- 3) ($B^{3+}-Al^{3+}$), ($Ga^{3+}-Al^{3+}$), ($Ti^{4+}-Ba^{2+}$), ($Sn^{4+}-Mn^{2+(?)}$), ($Ge^{3+}-Al^{3+}$), ($B^{3+}-Mn^{2+(?)}$), ($Ge^{4+}-Sr^{2+}$);
- 4) ($B^{3+}-Ge^{4+}$), ($Sn^{4+}-Ga^{3+}$), ($Ti^{4+}-Ge^{4+}$), ($Ti^{4+}-Al^{3+}$);
- 5) ($Sr^{2+}-Na^{+}$), ($Ba^{2+}-Na^{+}$), ($Mn^{2+(?)}-Na^{+}$), ($Mn^{2+(?)}-Li^{+}$);
- 6) ($Li^{+}-Cs^{+}$), ($Rb^{+}-Cs^{+}$), ($Rb^{+}-Na^{+}$).

В основном эти связи имеют положительные зависимости, за исключением ($Ti^{4+}-Ge^{4+}$), ($Ge^{4+}-Sr^{2+}$), ($Ti^{4+}-Li^{+}$), ($Ti^{4+}-Al^{3+}$), для которых характерна отрицательная корреляция. Коэффициент корреляции Пирсона в парах варьируется от 0,93 (для Ga–Na) до 0,25 (для Ti–Li).

Результаты канонического анализа приведены в табл. 2. По данным анализа, в кварце гранитоидов и пегматитов влияние друг на друга имеют совершенно идентичные группы элементов: 1) Li и Ge; 2) B, Al и Ti. Причем извлеченная дисперсия – показатель доли влияния, указывает, что наличие Li и Ge влияет на присутствие в кварце B, Al и Ti. В кварце пегматитов совместное влияние Li и Ge объясняет 91 % вариативности содержания B, Al и Ti.

Бинарные диаграммы распределения элементов позволили выделить поля, в которых концентрируются фигуративные точки значений содержаний примесных элементов в кварце из гранитоидов и пегматитов (рис. 2).

Можно выделить 5 типов корреляционных картин:

1. Корреляции с противоположным характером распределения элементов в кварце гранитоидов и пегматитов (отрицательная – в пегматитах, положительная – в гранитоидах) (рис. 2, 1, 5).

2. Отсутствие корреляционной зависимости между распределением пар элементов в кварце гранитоидов и слабая положительная – в кварце пегматитов (рис. 2, 4, 10).

Таблица 2

Результаты канонического анализа содержания примесей в кварце гранитоидов и пегматитов

Table 2

The results of the canonical analysis of the content of impurities in quartz of granitoids and pegmatites

		Кварц пегматитов		Кварц гранитоидов	
Часть уравнения		Левая	Правая	Левая	Правая
Число переменных		2	3	2	3
Извлеченная дисперсия		100 %	91,37 %	100 %	75,11 %
Переменные:	1	Li	B	Li	B
	2	Ge	Ti	Ge	Ti
	3		Al		Al

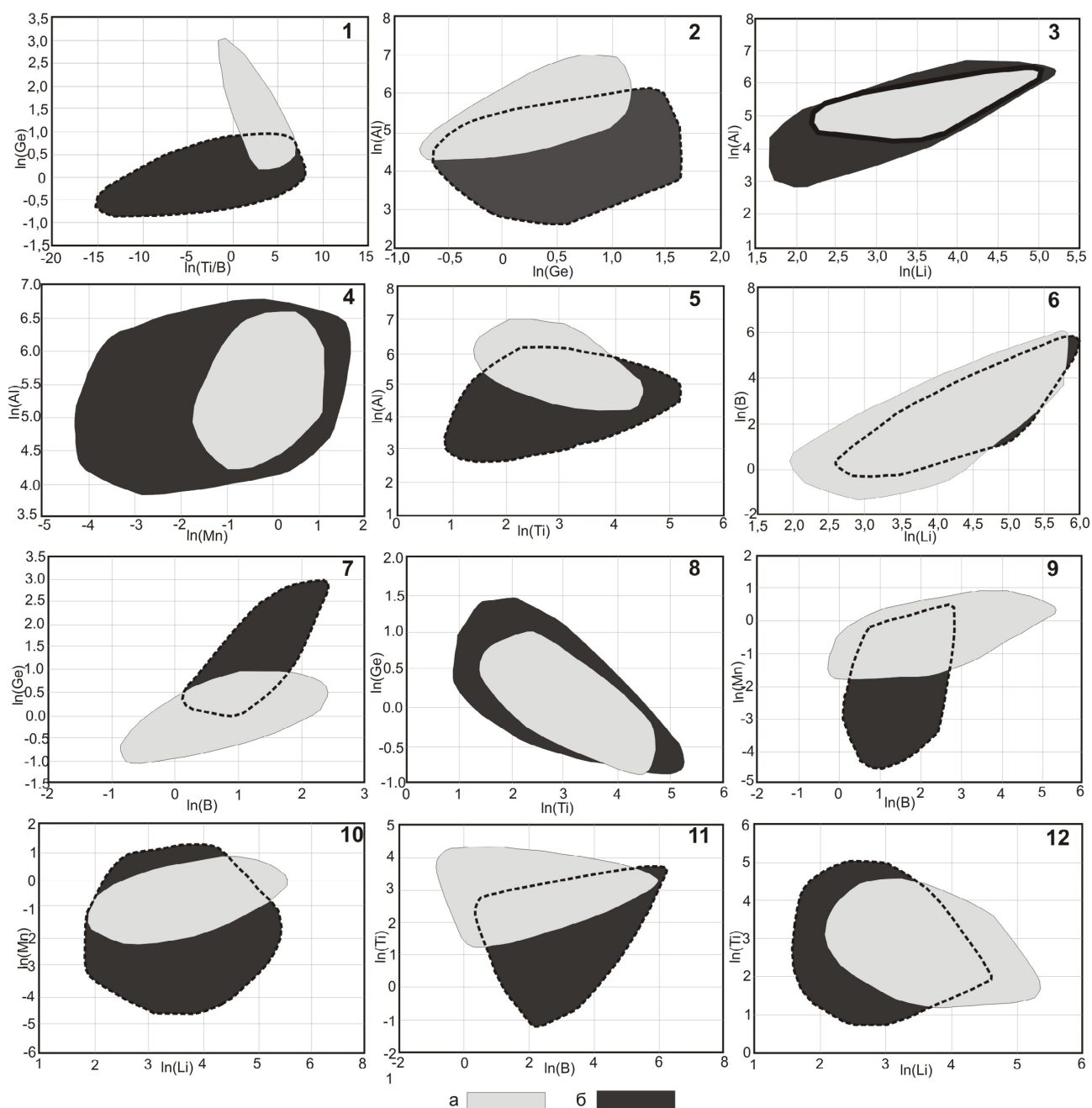


Рис. 2. Диаграммы полей концентраций элементов примесей в кварце пегматитов (а) и гранитоидов (б) по результатам 1 243 анализов

Fig. 2. The diagrams of the concentration fields of impurity elements in quartz of pegmatites (a) and granitoids (b) based on the results of 1 243 analyzes

3. Положительные корреляция распределения элементов в кварце гранитов и пегматитов (рис. 2, 2, 3, 6, 11).

4. Отрицательная корреляция распределения элементов в кварце гранитоидов и пегматитов (рис. 2, 8, 12).

5. Слабая положительная корреляция (почти отсутствует) в кварце гранитоидов и положительная – пегматитов (рис. 2, 7, 9).

Полученные диаграммы демонстрируют тенденции распределения элементов в кварце гранитоидов и их поздних продуцентах.

Обсуждение результатов

Статистическая обработка геохимических данных позволила сопоставить структурные особенности кварца и его типохимизм. Точечные дефекты в кварце делятся на две группы: внешние и внутрен-

ние. Внутренние представлены только собственными атомами решетки-хозяина. К ним относятся дырочные центры (вакансия O, Si) или их избыточные атомы (силанольная группа, радикал перексосоли, перексосолевая связь) [Götze, Möckel, 2012]. К внешним дефектам относят чужеродные для кварца атомы Li^+ , Al^{3+} , Ge^{4+} [Larsen et al., 2004; Götze, 2009]. Схема наиболее распространенных внутренних и внешних точечных дефектов приведена на рис. 3.

Изоморфные замещения в кварце могут происходить, согласно [Jacamon, Larsen, 2009], по трем схемам:

- 1) $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$, Ti^{4+} (изовалентный изоморфизм);
- 2) $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + \text{Me}^+$, где Me^{3+} – Fe^{3+} , Al^{3+} , B^{3+} , Me^+ – Li^+ , Na^+ , K^+ (гетеровалентный изоморфизм);
- 3) $2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$ (гетеровалентный с заменой двух соседних атомов кремния ионами трехвалентного и пятивалентного элемента).

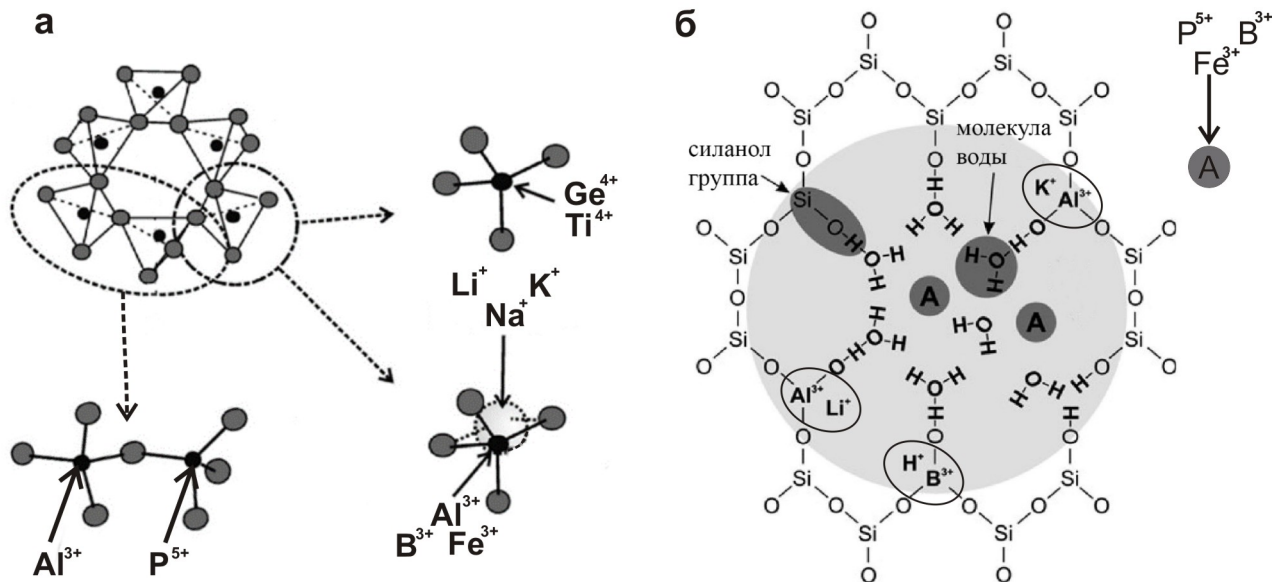


Рис. 3. Теоретическая конфигурация атомных микрокластеров по [Larsen et al., 2004; Götze, Möckel, 2012], с дополнениями

Fig. 3. The theoretical configuration of atomic microclusters according to [Larsen et al., 2004; Götze, Möckel, 2012], with additions

В результате исследований нами было установлено, что проявление гетеровалентного изоморфизма в структуре кварца статистически подтверждается вычисленными положительными корреляциями в парах элементов первой группы ($(\text{B}^{3+}-\text{Li}^+) \dots (\text{Al}^{3+}-\text{Na}^+)$). Находит объяснение и обратная зависимость между Ge и Ti, которые могут входить в структуру кварца на место Si по схеме изовалентного замещения. Вероятность вхождения Ti и Ge равновеликая, что должно выразиться отсутствием всякой корреляции.

Вероятно, что проявление обратной зависимости Ti и Ge контролируют Li и Na (вторая группа корреляционных пар). Наличие этих элементов в пегматитовой системе служит геохимическим критерием, определяющим присутствие в структуре кварца Ti или Ge. Содержание в кварце Ti и Ge, их отношение (Ge/Ti) рассматривают как показатель дифференциации кислого расплава (0,033 и 0,309 для кварца из биотитовых гранитов и аплита) [Jacamon, 2009]. Значения Ge/Ti в кварце пегматитов, как

поздних дифференциатах кислого расплава, варьируют в широких пределах (для кварца хрусталеносных – 0,266, максимальное значение 1,124 для кварца редкометальных пегматитов Мандальского поля). Отношение Ge/Ti в кварце слюдоносных пегматитов 0,001, что вполне естественно, если рассматривать слюдоносные пегматиты как продукт метасоматический кристаллизации, а не результат кристаллизации остаточного расплава. Особенность корреляционных пар, объединенных нами в группы 3 и 4, заключается в положительной взаимосвязи между собой металлов II, III, IV групп таблицы Менделеева (Ga, Ge, B, Al, Sn и др.). Анализ показывает, что присутствие этих элементов-примесей возможно лишь при наличии щелочных металлов, прежде всего Na. Вероятно, в минералообразующей среде, обогащенной Na, возможно несколько сценариев изоморфизма: $\text{Si}^{4+} \rightarrow (\text{Al}, \text{B})^{3+} + \text{Na}^+$ и $\text{Si}^{4+} \rightarrow (\text{Al}, \text{Ge})^{3+} + \text{Na}^+$. На основании экспериментальных данных [Lin et al., 1994; Stenina, 2004; Ayensu, 2013; Anovitz et al., 2015; Gyeabour et

al., 2016] допускаем, что Rb, Cs, Ba, Sr, Mn могут быть связаны с кристаллической решеткой кварца через водные комплексы ($\text{H}^+ - \text{OH}^-$). Была показана возможность нахождения гидроксил-иона (OH^-) в структуре кварца. Более того (рис. 3), вода может формировать кластеры в кристаллической решетки кварца совместно с гетеровалентными изоморфными парами элементов (B^{3+} , Fe^{3+}) [Götze, Möckel, 2012]. Методом ИК-спектроскопии [Frigo et al., 2016] были установлены дефекты LiOH , VOH в кристаллической структуре кварца, что подтверждает наличие водных комплексов в данном минерале. В свою очередь, H^+ водного комплекса замещается ионами Na, Li.

Имея статистическое обоснование кристаллохимической неоднородности кварца гранит-пегматитовой системы, можно рассчитать геохимический критерий минерала для пегматитов различных формаций. Нами были выбраны наиболее контрастные пары (рис. 4).

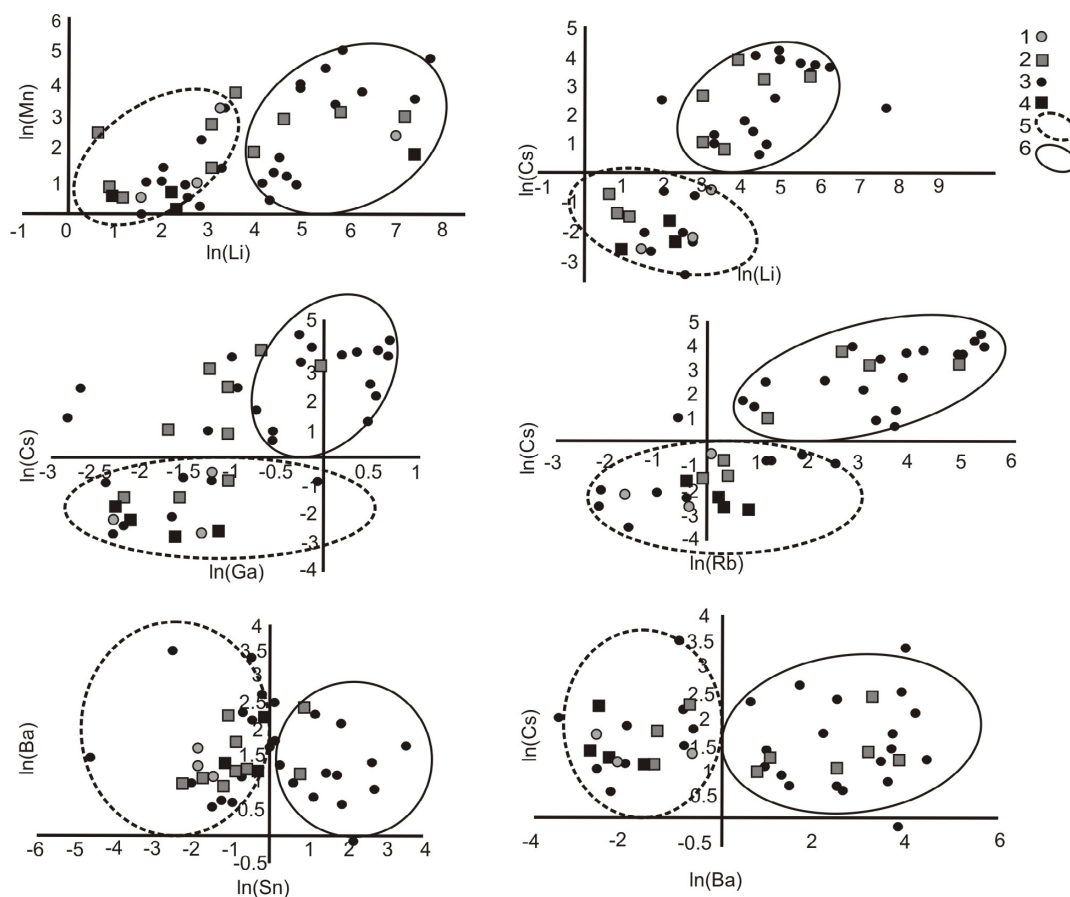


Рис. 4. Диаграммы рассеяния примесных элементов в кварце разноформационных пегматитов (по результатам 43 анализов)

1 – хрусталеносные, 2 – миароловые, 3 – редкометальные (редкометальные и редкометально-редкоземельные), 4 – слюдоносные, 5 – область неуверенного разделения, 6 – область уверенного разделения

Fig. 4. Diagrams of scattering of impurity elements in quartz of different-sized pegmatites (based on the results of 43 analyzes)

1 – crystalline, 2 – miarolitic, 3 – rare-metal (rare metal and rare-metal-rare earth), 4 – mica, 5 – area of uncertain separation, 6 – area of confident separation

Пары Cs–Li и Cs–Rb показали положительную корреляцию не только в масштабах общей выборки, но и четко ее проявляют для кварца хрусталеносных, миароловых и редкометальных пегматитов. Закономерно минимальная корреляционная связь наблюдается для кварца слюдоносных пегматитов в паре Cs–Li и намечается отрицательная Cs–Rb. Другие пары либо имеют слабую положительную корреляцию (Mn–Li, Cs–Ga), либо не имеют ее вообще (Ba–Sn, Ba–Cs).

Характер распределения примесных элементов в кварце позволяет выделить два условных поля с неуверенным и уверенным разделением разноформационных пегматитов по геохимическому критерию. Поле неуверенного разделения формирует кварц из пегматитов всех формаций. Сравнительный анализ показывает, что большинство исследуемых образцов из редкометальных пегматитов и, отчасти, миароловых, можно по примесному составу отличить от кварца других формаций (см. рис. 4). Таким образом, поля уверенного разделения можно назвать «поля редкометальной специализации», поскольку кроме кварца из редкометальных пегматитов в них попадают индивиды из миароловых пегматитов, которые были отобраны из зон с редкометальной минерализацией (кварц-эльбаитовый и кварц-альбит-лепидолитовый минеральные агрегаты).

Заключение

В результате проведенных исследований была составлена база геохимических данных кварца из гранитоидов и разноформационных пегматитов.

Существенные вариации содержаний элементов примесей в кварце были нивелированы благодаря применению для неоднородной геохимической выборки метода Бокс-Кокс трансформации. Это уменьшило влияние случайных ошибок и позволило проанализировать выборку статистическими методами. Результаты статистической обработки данных ICP анализа кварца однозначно показали, что его геохимические особенности тесно связаны со структурными дефектами (изоморфными примесями, элементами–компенсаторами заряда структуры при гетеровалентном изоморфизме). Наличие корреляционной зависимости между элементами-примесями в кварце позволило выявить следующие геохимические закономерности среды пегматитообразования. Во-первых, параллельно с возрастающей ролью Na увеличивается вероятность изовалентного изоморфизма Si→Ti. Во-вторых, изовалентный изоморфизм по схеме Si→Ge возможен при наличии Li, что отражает процесс накопления Li и Ge в поздних минеральных комплексах пегматитов. Разработка минералогического критерия (по кварцу) для определения формационной принадлежности пегматитов не дала ожидаемого результата. Отмечаем, что кварц из редкометальных парагенетических ассоциаций имеет повышенные содержания редких щелочей (Cs, Rb), а также Ba, Mn, Sn.

Работа была инициирована Сергеем Ивановичем Коноваленко, доцентом кафедры минералогии и геохимии Томского университета. Авторы навсегда останутся бесконечно признательны своему Учителю, который открыл им удивительный мир пегматитов.

ЛИТЕРАТУРА

- Миароловые пегматиты. Гранитные пегматиты / В.Е. Загорский, И.С. Перетяжко, Б.М. Шмакин. Новосибирск : Наука, 1999. Т. 3. 488 с.
- Светова Е.Н., Светов С.А., Данилевская Л.А. Редкие и редкоземельные элементы в кварце как индикаторы условий минералообразования // Труды Карельского научного центра РАН. 2012. № 3. С. 137–144.
- Смирнов С.З. Флюидный режим магматического этапа развития редкометальных гранитно-пегматитовых систем, обогащенных фтором и бором: петрологические следствия : дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Новосибирск, 2015. 556 с.
- Anovitz L.M., Anovitz L.M., Cole D.R., Jackson A.J., Rother G., Littrell K.C., Allard L.F., Wesolowski D.J. Effect of quartz overgrowth precipitation on the multiscale porosity of sandstone: a (U) SANS and imaging analysis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V. 158. P. 199–222.
- Ayensu A. Electron irradiation damage effects in hydrothermal grown quartz crystals // *Journal of Applied Science & Technology*. 2013. V. 18. P. 27–34.
- Beurlen H., Müller A., Silva D., Da Silva M.R.R. Petrogenetic significance of LA-ICP-MS trace-element data on quartz from the Borborema Pegmatite Province, northeast // *Mineralogical Magazine*. 2011. V. 75, № 5. P. 2703–2719.
- Breiter K., Müller A., Andreas K. Trace elements and growth patterns in quartz: a fingerprint of the evolution of the subvolcanic Podlesi Granite System (Krušné hory Mts., Czech Republic) // *Bulletin of the Czech Geological Survey*. 2002. V. 77, № 2. P. 135–145.
- Flem B., Larsen R.B., Grimstvedt A., Mansfeld J. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Chemical Geology* 2002. V. 182. P. 237–247.
- Frigo C., Stalder R., Hauzenberger C.A. OH defects in quartz in granitic systems doped with spodumene, tourmaline and/or apatite: experimental investigations at 5–20 kbar // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2016. V. 43, № 10. P. 717–729.
- Götze J. Chemistry, textures and physical properties of quartz—geological interpretation and technical application // *Mineralogical Magazine*. 2009. V. 73, № 4. P. 645–671.
- Götze J., Möckel R. Quartz: Deposits, mineralogy and analytics. Springer Science & Business Media, 2012. 360 p.

- Götze J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D.K., 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. V. 68, № 18. P. 3741–3759.
- Gyeabour A.I., Owusu A.** Speciation and phase separation of water in quartz // *Journal of Applied Science & Technology*. 2016. V. 21, № 1–2. P. 1–14.
- Hossain M.Z.** The use of box-cox transformation technique in economic and statistical analyses // *Journal of Emerging Trends in Economics and Management Sciences*. 2011. V. 2, № 1. P. 32–39.
- Jacamon F.** The significance of textures and trace element chemistry of quartz with regard to the petrogenesis of granitic rocks // *Doctoral theses at NTNU*. 2006. V. 155. P. 122.
- Jacamon F., Larsen R.B.** Trace element evolution of quartz in the charnockitic Kleivan granite, SW-Norway: The Ge/Ti ratio of quartz as an index of igneous differentiation // *Lithos*. 2009. V. 107, № 3. P. 281–291.
- Kostova B., Pettke T., Driesner T., Petrov P., Heinrich C.A.** LA ICP-MS study of fluid inclusions in quartz from the Yuzhna Petrovitsa deposit, Madan ore field, Bulgaria // *Swiss Bulletin of Mineralogy and Petrology*. 2004. V. 84, № 1. P. 25–36.
- Larsen R.B., Flem B., Dundas S., Lahaye Y., Mansfeld J.** LA-HR-ICP-MS analysis of quartz and principles governing the distribution and speciation of structural impurities in igneous quartz // *Report Geological Survey of Norway*. 2000. P. 81.
- Larsen R.B., Henderson I., Ihlen P.M., Jacamon F.** Distribution and petrogenetic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from South // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2004. V. 147, № 5. P. 615–628.
- Lin J.S., Payne M.C., Heine V., McConnell J.D.** Ab-initio calculations on (OH) 4 defects in α -quartz // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1994. V. 21, № 3. P. 150–155.
- Morteani G., Eichinger F., Tarantola A., Müller A., Götze J., Sfragulla J.A.** The synorogenic pegmatitic quartz veins of the Guacha Corral Shear zone (Sierra de Comechingones, Argentina): A textural, chemical, isotopic, cathodoluminescence and fluid inclusion study // *Chemie der Erde-Geochemistry*. 2016. V. 76, № 3. P. 391–404.
- Müller A., van den Kerkhof A.M., Behr H.J., Kronz A., Koch-Müller M.** The evolution of late-Hercynian granites and rhyolites documented by quartz—a review // *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. 2009. V. 100, № 1–2. P. 185–204.
- Müller A., Wiedenbeck M., van den Kerkhof A.M., Kronz A., Simon K.** Trace elements in quartz—a combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser-ablation ICP-MS, and cathodoluminescence study // *European Journal of Mineralogy*. 2003. V. 15, № 4. P. 747–763.
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G.** Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities // *Applied Geochemistry*. 2002. V. 17, № 3. P. 185–206.
- Rossmann G.R., Weis D., Wasserburg G.J.** Rb, Sr, Nd and Sm concentrations in quartz // *Geochimica et cosmochimica Acta*. 1987. V. 51, № 9. P. 2325–2329.
- Stenina N.G.** Water-related defects in quartz // *Bull. Geosci.* 2004. V. 79, № 4. P. 251–268.
- Usami T., Toyoda S., Bahadur H., Srivastava A.K., Nishido H.** Characterization of the E 1' center in quartz: Role of aluminum hole centers and oxygen vacancies // *Physica B: Condensed*. 2009. V. 404, is. 20. P. 3819–3823.
- 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.

Авторы:

Бухарова Оксана Владимировна, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии и геохимии, геолого-географического факультета, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: getina@ggf.tsu.ru

Марфин Александр Евгеньевич, ведущий инженер, Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия. E-mail: marfin1309@gmail.com

Geosphere Research, 2018, 2, 21–30. DOI: 10.17223/25421379/7/2

O.V. Bukharova¹, A.E. Marfin²

¹National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

²Institute of the Earth's crust, SB RAS, Irkutsk, Russia

STATISTICAL ESTIMATION OF TYPOCHEMICAL FEATURES OF QUARTZ OF GRANITE PEGMATIS

A significant amount of genetic information on the evolution of the granitic-pegmatite system was obtained by studying quartz. Modern ideas about the quartz's typochemism are determined by the structural features of the mineral, as well as by the chemical elements that make up the solid and gas-liquid inclusions. The object of the research was quartz from pegmatites of different formations: crystalline, rare-metal, rare-earth (amazonite) and miarolitic from Pamir, Altai, western Tian Shan. 30 impurity elements (excluding lanthanoids) were found in quartz from pegmatites. 90–95 % of overall weight fall on Li, Mn, Ti, Zn, Sr, Ba, Rb, Cs and around 1 % on rare-earth elements. To assess distribution patterns of impurity elements in quartz, a regressive meta-analysis of data and the Box-Cox method of transformation were applied. Calculations of the linear Pearson correlation coefficient have shown that there is a correlation relationship between 27 pairs of elements. Basically, these connections have positive dependencies. Negative correlation is typical for (Ti⁴⁺–Ge⁴⁺), (Ge⁴⁺–Sr²⁺), (Ti⁴⁺–Li⁺), (Ti⁴⁺–Al³⁺). The results of canonical analysis showed that the presence of Li and Ge on 91 % affects the presence of B, Al and Ti in quartz. It is established that the schemes of heterovalent isomorphism in quartz are confirmed by the positive correlation of the elements (for example, ((B³⁺–Li⁺), (Al³⁺–Na⁺), etc.) The presence of Ga, Ge, B, Al, Sn, and others in quartz is possible only in the presence of alkali metals, especially Na. The inverse relationship between Ge and Ti, which can enter the quartz structure in place of Si by isovalent substitution scheme, is controlled by Li and Na. These elements in the pegmatite system serve as a geochemical criterion determining the presence of Ti or Ge in the quartz structure. The con-

tent in quartz of Ti and Ge, their ratio (Ge/Ti) is considered as an indicator of differentiation of the acid melt (0.033 and 0.309 for quartz from biotite granites and aplite) [Jacamon, 2009]. The values of Ge/Ti in quartz of pegmatites, as late differentiates of acid melt, vary in wide aisles (for crystalline quartz 0.266, for quartz of rare-metal pegmatites of the Mandal field up to 1.124). Ge/Ti ratio in quartz of micaceous pegmatites is 0.001. A mineralogical criterion (based on quartz) for determining the formational affiliation of pegmatites was developed. The nature of the distribution of impurity elements in quartz makes it possible to distinguish two fields according to the geochemical criterion: a certain and an uncertain separation of pegmatites of different formations. Individuals from rare-metal pegmatites and miarolitic pegmatites (zones with Li-mineralization quartz-elbaite and quartz-albite-lepidolite mineral aggregates) fall into the fields of confident separation. Quartz from rare-metal paragenetic associations has increased contents of rare alkalis (Cs, Rb), as well as Ba, Mn, Sn.

Keywords: ICP-MS quartz pegmatites, quartz chemistry, structural defects of quartz, correlation analysis, cluster analysis.

References

- Miarolovye pegmatity. Granitnye pegmatity. [Miarol pegmatites. Granite pegmatites.] V.3. / V.E. Zagorsky, I.S. Peretyazhko, B.M. Shmakin. Novosibirsk: Nauka, 1999. 488 p. In Russian.
- Svetova E.N., Svetov S.A., Danilevskaya L.A. *Redkiye b redkozemelnye elementy v kvartze kak indikator uslovy mineraloobrazovaniy* [Rare and rare earth elements in quartz as indicators of mineral formation conditions] // Trudi Karelian nauk. Zentra RAN. 2012. No3. pp. 137–144. In Russian.
- Smirnov S.Z. *Fluidnyi rejim magmaticheskogo etapa pazvitiy redkometel'vykh granitno-pegmatitovykh system, obogashchennykh fluorom i borom: petrologicheskie sledstvia* [Fluid regime of the magmatic stage of development of rare-metal granite-pegmatite systems enriched with fluorine and boron: petrological implications]: dis. ... d-ra geol.-min.nayk. Novosibirsk, 2015. 556 p. In Russian.
- Anovitz L.M., Anovitz L.M., Cole D.R., Jackson A.J., Rother G., Littrell K.C., Allard L.F., Wesolowski D.J. Effect of quartz overgrowth precipitation on the multiscale porosity of sandstone: a (U) SANS and imaging analysis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V. 158. pp. 199–222.
- Ayensu A. Electron irradiation damage effects in hydrothermal grown quartz crystals // *Journal of Applied Science & Technology*. 2013. V. 18. pp. 27–34.
- Beurlen H., Müller A., Silva D., Da Silva M.R.R. Petrogenetic significance of LA-ICP-MS trace-element data on quartz from the Borborema Pegmatite Province, northeast // *Mineralogical Magazine*. 2011. V. 75. No.5. pp. 2703–2719.
- Breiter K., Müller A., Andreas K. Trace elements and growth patterns in quartz: a fingerprint of the evolution of the subvolcanic Podlesi Granite System (Krušné hory Mts., Czech Republic) // *Bulletin of the Czech Geological Survey*. 2002. V. 77. No 2. pp. 135–145.
- Flem B., Larsen R.B., Grimstvedt A., Mansfeld J. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry// *Chemical Geology* 2002. V. 182. pp. 237–247.
- Frigo C., Stalder R., Hauzenberger C.A. OH defects in quartz in granitic systems doped with spodumene, tourmaline and/or apatite: experimental investigations at 5–20 kbar // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2016. V. 43. No 10. pp. 717–729.
- Götze J. Chemistry, textures and physical properties of quartz–geological interpretation and technical application // *Mineralogical Magazine*. 2009. V. 73. No 4. pp. 645–671.
- Götze J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D.K., 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. V. 68. No 18. pp. 3741–3759.
- Götze J., Möckel R. Quartz: Deposits, mineralogy and analytics. Springer Science & Business Media, 2012. 360 p.
- Hossain M. Z. The use of box-cox transformation technique in economic and statistical analyses // *Journal of Emerging Trends in Economics and Management Sciences*. 2011. V. 2. No 1. pp. 32–39.
- Jacamon F. The significance of textures and trace element chemistry of quartz with regard to the petrogenesis of granitic rocks // *Doctoral theses at NTNU*. 2006. V. 155. pp. 122.
- Jacamon F., Larsen R.B. Trace element evolution of quartz in the charnockitic Kleivan granite, SW-Norway: The Ge/Ti ratio of quartz as an index of igneous differentiation // *Lithos*. 2009. V. 107. No 3. pp. 281–291.
- Kostova B., Pettke T., Driesner T., Petrov P., Heinrich C.A. LA ICP-MS study of fluid inclusions in quartz from the Yuzhna Petrovitsa deposit, Madan ore field, Bulgaria // *Swiss Bulletin of Mineralogy and Petrology*. 2004. V. 84. No 1. pp. 25–36.
- Larsen R.B., Henderson I., Ihlen P.M., Jacamon F. Distribution and petrogenetic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from South // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2004. V. 147. No 5. pp. 615–628.
- Larsen R.B., Flem B., Dundas S., Lahaye Y., Mansfeld J. LA-HR-ICP-MS analysis of quartz and principles governing the distribution and speciation of structural impurities in igneous quartz / Report Geological Survey of Norway. 2000. 081.
- Lin J.S., Payne M.C., Heine V., McConnell J.D. Ab-initio calculations on (OH) 4 defects in α -quartz // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1994. V. 21. No 3. pp. 150–155.
- Morteani G., Eichinger F., Tarantola A., Müller A., Götze J., Sfragulla J.A. The synorogenic pegmatitic quartz veins of the Guacha Corral Shear zone (Sierra de Comechingones, Argentina): A textural, chemical, isotopic, cathodoluminescence and fluid inclusion study // *Chemie der Erde-Geochemistry*. 2016. V. 76. No 3. pp. 391–404.
- Müller A., van den Kerkhof A.M., Behr H.J., Kronz A., Koch-Müller M. The evolution of late-Hercynian granites and rhyolites documented by quartz—a review // *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. 2009. V. 100. No 1–2. pp. 185–204.
- Müller A., Wiedenbeck M., van den Kerkhof A.M., Kronz A., Simon K. Trace elements in quartz—a combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser-ablation ICP-MS, and cathodoluminescence study // *European Journal of Mineralogy*. 2003. V. 15. No 4. pp. 747–763.
- Ayensu Gyeabour A. I., Owusu A. Speciation and phase separation of water in quartz // *Journal of Applied Science & Technology*. 2016. V. 21. No1–2. pp.1–14.
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities // *Applied Geochemistry*. 2002. V. 17. No 3. pp. 185–206.

Rossmann G. R., Weis D., Wasserburg G.J. Rb, Sr, Nd and Sm concentrations in quartz // *Geochimica et cosmochimica Acta*. 1987. V. 51. No 9. pp. 2325–2329.

Stenina N. G. Water-related defects in quartz // *Bull. Geosci.* 2004. V. 79. No 4. pp. 251–268.

Usami T., Toyoda S., Bahadur H., Srivastava A.K., Nishido H. Characterization of the E 1' center in quartz: Role of aluminum hole centers and oxygen vacancies // *Physica B: Condensed*. 2009. V. 404. Issue 20. pp. 3819–3823.

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. No 4. pp. 149–165.

Authors:

Bukharova Oksana V., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Associate Professor, Department of Mineralogy and Geochemistry, Geology and Geography Faculty, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: getina@ggf.tsu.ru

Marfin Alexander E., Lead Engineer, Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk, Russia. E-mail: marfin1309@gmail.com