УДК 553.086 DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-2-209-224

Формы нахождения, взаимосвязь и генетическое значение примесей Al и Li в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия)

Л. Т. Раков[1], В. Ю. Прокофьев[1], Е. А. Минервина[1], Л. Д. Зорина[2]

[1]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35, e-mail: rakovlt@mail.ru
[2]Институт геохимии им. А.П. Виноградова (ИГХ) СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а

Поступила в редакцию 19.10.2022 г., принята к печати 14.12.2022 г.

Объект исследования. Изучались закономерности распределения примесей Al и Li в золоторудном кварце. *Материал и методы*. Материалом для исследований служил кварц месторождений золота Дарасунского рудного поля: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. Определение валовых содержаний примесей Al и Li в кварце проводилось методом LA-ICP-MS, измерение концентраций изоморфной примеси Al осуществлялось методом ЭПР. Формы нахождения примеси Al устанавливались по результатам изучения ее поведения в процессе рекристаллизации кварца. Генетическое значение примесей Al и Li в кварце оценивалось с учетом генетической информации, полученной при исследовании распределения концентраций изоморфных примесей Al и Ti. *Результаты*. Обнаружено, что примесь Al присутствует в кварце в двух основных формах – в виде изоморфной примеси и сложных алюминиевых комплексов, локализованных в зонах высокой дефектности минерала. Ионы Li^+ располагаются в структурных каналах минерала и служат ионами-компенсаторами для обеих форм нахождения примеси Al. Предполагается, что в состав сложных алюминиевых комплексов входят три иона Al^{3+} и один ион H^+ или Li^+. Выявлены две стадии рекристаллизации кварца, протекающие при разных температурах минералообразования. Первая из них, низкотемпературная, приводит к обогащению кварца изоморфной примесью Al. Вторая стадия, высокотемпературная, вызывает распад сложных алюминиевых комплексов. Идентификация стадий рекристаллизации может проводиться по виду взаимосвязи между валовыми концентрациями Al и Li. Установлено, что повышенные содержания примеси Al в рудном кварце связаны с присутствием большого числа сложных алюминиевых комплексов. Выдвинуто предположение, что их образование обусловлено кристаллизацией минерала из растворов с высоким содержанием ионов металлов. *Выводы*. Полученные результаты свидетельствуют, что высокие концентрации примеси Al могут использоваться в качестве показателей рудного кварца. При этом необходимо учитывать распад сложных алюминиевых комплексов при рекристаллизации кварца. Предложен способ оценки их первоначальной концентрации, являющейся более достоверной генетической характеристикой.

Ключевые слова: *золоторудный кварц, примеси Al и Li, ЭПР, LA-ICP-MS, генетический показатель*

Источник финансирования

Исследования выполнялись в рамках базовой темы ИГЕМ РАН "Главные особенности рудообразующих систем магматогенных месторождений Au, Ag–Mo, Re, W, Cu, Zn–Cu, Ni, PGE в разных геолого-тектонических обстановках"

Forms of presence, interrelation and genetic significance of Al and Li impurities in quartz of gold deposits of the Darasunsky ore field (Eastern Transbaikalia, Russia)

Leonid T. Rakov[1], Vsevolod Yu. Prokofiev[1], Elena A. Minervina[1], Lidiya D. Zorina[2]

[1]Institute of Geology of ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM) of RAS, 35 Staromonetnyi lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: rakovlt@mail.ru
[2]Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1a Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia

Received 19.10.2022, accepted 14.12.2022

Для цитирования: Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Минервина Е.А., Зорина Л.Д. (2023) Формы нахождения, взаимосвязь и генетическое значение примесей Al и Li в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия). *Литосфера*, **23**(2), 209-224. https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-209-224

For citation: Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Minervina E.A., Zorina L.D. (2023) Forms of presence, interrelation and genetic significance of Al and Li impurities in quartz of gold deposits of the Darasunsky ore field (Eastern Transbaikalia, Russia). *Lithosphere (Russia)*, **23**(2), 209-224. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-209-224

© Л.Т. Раков, В.Ю. Прокофьев, Е.А. Минервина, Л.Д. Зорина, 2023

Research subject. The distribution regularities of Al and Li impurities in gold-ore quartz. *Materials and methods*. The quartz of the Darasun, Teremkinskoye and Talatuy gold deposits of the Darasun ore field was studied. The gross contents of Al and Li impurities in quartz were determined by the LA-ICP-MS method; substitutional Al impurity concentrations were studied by the EPR method. The forms of Al impurity in quartz were determined based on the results of studying its behavior during material recrystallization. The genetic significance of Al and Li impurities in quartz was estimated taking into account the genetic information obtained during the study of the distribution of substitutional Al and Ti impurity concentrations. *Results.* It was found that Al is present in quartz in two main forms, i.e., as a substitutional Al impurity and Al complexes localized in the areas of high mineral defectiveness. Li^+ ions are located in the structural channels of the mineral, serving as compensating ions for both Al impurity forms. The composition of Al complexes is assumed to include three Al^{3+} ions and one H^+ or Li^+ ion. Two stages of quartz recrystallization occurring at different temperatures of mineral formation were identified. The first, low-temperature stage leads to quartz enrichment with substitutional Al impurities. The second, high-temperature stage causes the decomposition of Al complexes. The recrystallization stages can be identified by the type of relationship between the gross concentrations of Al and Li. The increased content of Al impurity in ore quartz was found to be related to the presence of a large number of Al complexes. An assumption is made that these complexes formed during mineral crystallization from solutions with a high content of metal ions. *Conclusions.* The results obtained indicate that high Al impurity concentrations can serve as a genetic sign of ore quartz. At the same time, the decomposition of Al complexes during quartz recrystallization should be taken into account. A method for estimating the initial concentration of Al complexes is proposed, which is a more reliable genetic indicator.

Keywords: *gold-ore quartz, Al and Li impurities, EPR, LA-ICP-MS, genetic indicator*

Funding information

The research was carried out within the framework of the Basic topic of IGEM of RAS "The main features of ore-forming systems of magmatogenic deposits Au, Ag–Mo, Re, W, Cu, Zn–Cu, Ni, PGE in different geological and tectonic settings"

ВВЕДЕНИЕ

Характер нахождения атомов примесей Al и Li в кварце различен.

Ионы Al^{3+} способны внедряться в упорядоченную кристаллическую структуру кварца вместо Si^{4+} и находиться в изоморфной форме (Марфунин, 1975). Ионами-компенсаторами для них служат Li^+, H^+ или Na^+. При радиационном облучении кварца изоморфная примесь Al может образовывать дырочные $Al{-}O^-$-центры и регистрироваться методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Концентрация этих центров отражает количественное содержание изоморфной примеси Al в кварце (Экспрессное определение…, 1991).

Ионы Li^+ не могут, как ионы Al^{3+}, занимать положение в узлах кристаллической решетки кварца.

В ряде работ предполагается, что вся изоморфная примесь Al захватывается при кристаллизации кварца, а главным фактором, определяющим ее содержание, является температура (Румянцев, 1970). На этих представлениях основано предложение использовать ее содержание в качестве индикатора температуры образования кварца (Dennen et al., 1970). Однако позднее было установлено, что заметный вклад в концентрацию изоморфной примеси Al вносит рекристаллизация кварца, упорядочивающая его кристаллическую структуру (Раков, 2006). Степень ее воздействия на кварц может определяться по содержанию изоморфного титана N_{Ti}, оцениваемому методом ЭПР (Раков и др., 2019а). Как известно, значение N_{Ti} является индикатором температуры образования кварца (Бершов и др., 1975), играющей роль ведущего фактора его рекристаллизации (Passchier, Trouw, 1996).

Результаты исследований свидетельствуют, что между концентрациями примесей Al и Li в кварце существует корреляционная связь. Она проявляется в отдельности как для изоморфной примеси Al (Ставров и др., 1978), так и для всего ее количества, локализованного в зонах упорядоченной и дефектной структур кварца (Iwasaki et al., 1991).

В первом случае эта взаимосвязь представляется закономерной, так как для изоморфной примеси Al ионы Li^+ являются основными ионами-компенсаторами. Причины корреляционной зависимости между валовыми концентрациями примесей Al и Li до конца не ясны. Тем не менее наличие такой взаимосвязи позволяет предполагать, что не только в областях упорядоченной кристаллической структуры, но и в зонах дефектности основная часть примеси Al находится в изоморфной форме. Однако ее регистрация методом ЭПР затруднена из-за искажения кристаллической структуры кварца (Лютоев, 2004).

Взаимозависимость между концентрациями точечных дефектов в кварце может иметь генетическое значение. В этом смысле показательным является пример изоморфных примесей Al и Ti, регистрируемых методом ЭПР. В работе (Раков, Шурига, 2009) было установлено, что корреляция между их концентрациями (N_{Al} и N_{Ti}) вызвана взаимосвязью примесей между собой, а параметры этого связи определяются условиями образования кварца. Показано, что для образцов квар-

ца, формирующихся в идентичных условиях, графики зависимостей $N_{Al}(N_{Ti})$ имеют вид прямых линий (изоген).

При последующих исследованиях обнаружено, что количество изоген, их положение в графическом пространстве, угол наклона изоген к оси абсцисс и распределение на них экспериментальных точек несут разностороннюю информацию об условиях образования кварца (Раков и др., 2019а, б). Апробация полученных данных на конкретных объектах подтвердила перспективы их применения при выяснении стадийности рудообразования, изучении переотложения рудного вещества и решении других задач.

Для валовых содержаний Al и Li в кварце аналогичных исследований не проводилось, и их генетическое значение в полной мере не оценено. В то же время в ряде работ отмечалась возможность использования этих показателей в качестве поисковых признаков. В частности, для месторождений золотокварцевой малосульфидной формации Верхояно-Колымской складчатой области показано, что к генетическим признакам рудного кварца, по данным спектрохимического анализа, относятся высокие валовые содержания примеси Al (Горячев, 1984). Кроме того, было замечено, что поздний кварц, выделяемый на ряде этих месторождений, отличается значительными валовыми концентрациями Al и Li. Обнаруженные закономерности распределения примесей Al и Li в минерале представляют несомненный интерес. Поэтому возникает необходимость изучения процессов вхождения этих примесей в кварц и проведения оценки их генетической значимости.

В настоящей работе подобные исследования выполнены для кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия). При оценке генетической значимости валовых содержаний Al и Li в кварце использовалась информация, полученная при изучении изоморфных примесей Al и Ti.

ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАРАСУНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Исследования проводились на образцах кварца месторождений золота Дарасун, Теремкинское и Талатуй. Геологическая характеристика каждого из них обсуждалась в литературе (Прокофьев и др., 2000, 2004, 2007; Prokofiev et al., 2009). Месторождения представлены турмалин-кварц-сульфидной золоторудной минерализацией мезозойского возраста, локализованной в пределах блока магматических пород палеозойского возраста.

На месторождении Дарасун наблюдается сочетание протяженных золотосульфидных кварцевых жил и минерализованных зон, расположенных вокруг субвулканической интрузии высококалиевых гранодиорит-порфиров амуджиканского комплекса. Краевые части интрузива месторождения Дарасун содержат тела эксплозивных брекчий, сцементированных кварцем с турмалином и сульфидной минерализацией. Теремкинское месторождение образовано крутопадающими и пологими золотоносными сульфидно-турмалин-кварцевыми жилами и минерализованными зонами. На месторождении Талатуй отмечаются метасоматические рудные тела с прожилково-вкрапленной минерализацией. Вмещающие породы месторождений всех трех месторождений сложены габброидами кручининского комплекса (PZ_1), кроме того, на отдельных участках месторождения Дарасун присутствуют амфибол-биотитовые граниты крестовского комплекса (PZ_2) (рис. 1).

Геологические и минералогические данные свидетельствуют, что месторождения Дарасун, Теремкинское и Талатуй представляют собой разные уровни глубинности единой рудообразующей системы (Prokofiev et al., 2009). Месторождение Талатуй, расположенное ближе всех к материнскому магматическому очагу, формировалось среди магматических пород основного состава при самых высоких температурах. При меньших температурах происходило образование золотоносных сульфидно-турмалин-кварцевых жил более удаленного месторождения Теремкинское. При самых низких температурах формировались золото-сульфидные кварцевые жилы месторождения Дарасун, наиболее удаленного от материнского магматического очага. Особое положение занимают тела эксплозивных брекчий, сформированных на ранней стадии минералообразования (Прокофьев и др., 2000).

Исследование флюидных включений в кварце показало, что рудоотложение на месторождении Талатуй происходило при температурах 611–133°C (Прокофьев и др., 2000, 2004, 2007). Рудные жилы месторождений Дарасун и Теремкинское кристаллизовались при существенно меньших температурах – 429–124 и 466–118°C соответственно. В кварце эксплозивных брекчий и руд месторождения Дарасун температуры гомогенизации флюидных включений достигают значений 618–216°C.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ

Для исследований отбирался кварц, представляющий основные этапы рудообразования и рудные тела рассматриваемых месторождений. В перечень образцов для изучения были включены пробы кварца из кварцевых жил и тел эксплозивных брекчий месторождения Дарасун. На месторождении Талатуй образцы кварца отбирались с двух участков – из рудных зон № 3 и 2. Отличительной

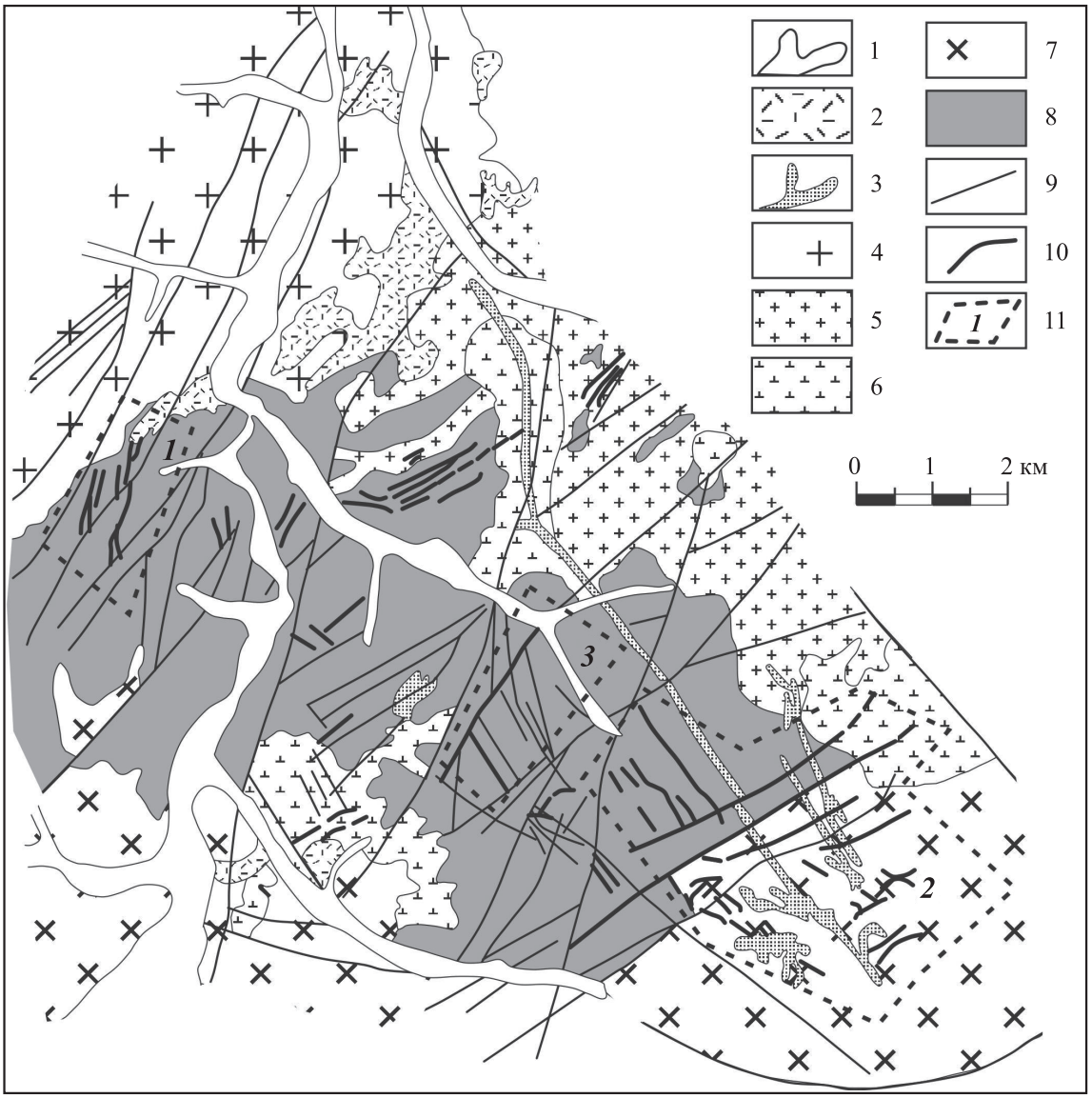

Рис. 1. Геологическая карта Дарасунского рудного поля (по материалам Дарасунской геологоразведочной экспедиции).

1 – аллювиальные отложения; 2, 3 – амуджикано-сретенский комплекс ($J_{2–3}$): 2 – вулканиты, 3 – субвулканические и дайковые тела порфировых пород (диоритовые порфириты, гранодиорит-порфиры, гранит-порфиры и др.); 4 – амананский комплекс (T) – биотит-роговообманковые граниты, гранодиориты; 5, 6 – олекминский комплекс (PZ_3–MZ_1): 5 – биотитовые и лейкократовые граниты, 6 – сиениты, граносиениты, кварцевые сиениты; 7 – крестовский комплекс (PZ_2) – диориты, кварцевые диориты, гранодиориты; 8 – кручининский комплекс метаморфизованных габброидных пород (PZ_1) – гранитизированные габбро, амфиболиты, габбро-диориты, троктолиты; 9 – тектонические нарушения; 10 – рудные тела; 11 – месторождения: *1* – Талатуй, *2* – Дарасун, *3* – Теремкинское.

Fig. 1. Geological map of the Darasun ore field (based on the materials of the Darasun geological exploration expedition).

1 – alluvial deposits; 2, 3 – amudjikano-Sretensky complex ($J_{2–3}$): 2 – volcanites, 3 – subvolcanic and dike bodies of porphyry rocks (diorite porphyritic, granodiorite-porphyry, granite-porphyry, etc.); 4 – Amanan complex (T) – biotite-hornblende granites, granodiorites; 5, 6 – Olekminsky complex (PZ_3–MZ_1): 5 – biotite and leucocratic granites, 6 – syenites, granosienites, quartz syenites; 7 – Krestovsky complex (PZ_2) – diorites, quartz diorites, granodiorites; 8 – kruchininsky complex of metamorphosed gabbroid rocks (PZ_1) – granitized gabbro, amphibolites, gabbro-diorites, troctolites; 9 – tectonic disturbances; 10 – ore bodies; 11 – deposits: *1* – Talatuy, *2* – Darasun, *3* – Teremkinskoye.

особенностью последнего участка является широкая распространенность позднего кварца.

Предыдущими исследованиями на месторождениях золота Дарасунского рудного поля выявлены четыре генетические группы кварца (Раков и др., 2019б). Каждая из них, по данным ЭПР, характеризуется определенным типом взаимосвязи между концентрациями изоморфных примесей и приурочена к какому-либо этапу рудообразования. На рис. 2 эта взаимосвязь демонстрируется на примере изоморфных примесей Al и Ti, где всякой изогене *I–IV* отвечает своя генетическая группа кварца.

Установлено, что на месторождении Талатуй выделяются две генетические группы *A* и *B*, которым соответствуют изогены, имеющие одинаковый угол наклона, но занимающие разное положение в графическом пространстве (см. рис. 2а). При этом генетическую группу *A* составляют образцы кварца из рудной зоны № 3, а группу *B* – кварц из рудной зоны № 2.

Две другие генетические группы, *C* и *D*, обнаружены на месторождениях Дарасун и Теремкинское. Они также описываются индивидуальными изогенами $N_{Al}(N_{Ti})$, пересекающими ось ординат в одной точке, но отличающимися друг от друга углом наклона (см. рис. 2б, в). Присутствие одних и тех генетических групп кварца на месторождениях Дарасун и Теремкинское свидетельствует о близких условиях их формирования.

Нелинейность изогены *III* для генетической группы *C* на рис. 2б вызвана сохранением образцами 19 и 20 свойств высокотемпературного магматогенного кварца (Раков и др., 2019б).

Как было показано, появление генетических групп *A* и *C* связано с первым этапом рудообразования, названным нами “отложением” (Раков и др., 2019б). Он протекал на сравнительно больших глубинах и обусловлен внедрением субвулканической интрузии и последующим автометасоматозом. На этом этапе преобладал минералообразующий флюид постоянного состава, имеющий магматическое происхождение. Формирование кварца, относящегося к генетическим группам *B* и *D*, проходило позднее, на этапе “переотложения”. Оно протекало на верхних горизонтах месторождений в обстановке быстрого остывания магматического флюида, его расслоения и разбавления метеорными водами.

Изогены $N_{Al}(N_{Ti})$ на рис. 2 построены по результатам изучения большого числа образцов, обеспечившего достоверность генетического анализа кварца Дарасунского рудного поля. Их подробное описание приведено в публикациях (Раков и др., 2019а, б). В настоящей работе используются только некоторые из этих образцов. На графике рис. 2 им отвечают точки, обозначенные залитыми маркерами. Подбор образцов осуществлялся таким образом, чтобы в достаточной мере были представлены все генетические группы кварца.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Отобранные образцы кварца исследовались методами ЭПР и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS). Это давало возможность определять валовые концентрации примесей Al и Li (C_{Al} и C_{Li}) в кварце, а по концентрациям $Al{-}O^-$-центров – оценивать содержание N_{Al} изоморфного Al в зонах упорядоченной структуры. Метод ЭПР применялся и для измерения концентраций изоморфного Ti(N_{Ti}), используемых в качестве показателя степени рекристаллизации кварца (Раков и др., 2019а).

Исследование кварца методом ЭПР проводилось после измельчения его до крупности менее 0.1 мм. Перевод изоморфных примесей в состояние парамагнитных центров осуществлялся путем радиационного облучения кварца электронами с энергией 7 МэВ. Для примеси Al доза облучения составляла 1 МГр, а для примеси Ti − 10 кГр.

Регистрация спектров ЭПР выполнялась на спектрометре ER-420 (Bruker) в диапазоне $\lambda = 3$ см при температуре $T = 77$ *K*. Количественная оценка концентраций парамагнитных центров проводилась с применением контрольных образцов с известными значениями их содержаний. Содержания изоморфных примесей определялись по методике (Экспрессное определение…, 1991). Относительная ошибка измерений не превышала 15%.

Анализ кварца методом LA-ICP-MS проводился на масс-спектрометре X-Series II. Введение препарата исследуемой пробы в масс-спектрометр осуществлялось в потоке смеси аргона в виде аэрозоля, его ионизация выполнялась в индуктивно-связанной плазме. Лазерная абляция проводилась с помощью лазерной приставки NWR-213.

Содержания примесей Al и Li в каждом образце методом LA-ICP-MS оценивались по результатам анализа нескольких зерен кварца (от 3 до 6). Результаты измерений, резко выделяющиеся из общей выборки, считались промахами и исключались из рассмотрения. Критерием для исключения являлось трехкратное превышение над средним значением среди других содержаний. Оно наблюдалось примерно для 20% изученных проб и объяснялось присутствием в кварце примесей Al и Li в форме минеральных микровключений.

Графики зависимостей между концентрациями различных примесей в кварце создавались в Excel путем построения линий тренда в режиме линейной аппроксимации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Данные исследования кварца методом ЭПР

На рис. 3 показан спектр ЭПР $Al{-}O^-$-центров и обозначена реперная линия, выбранная для оценки

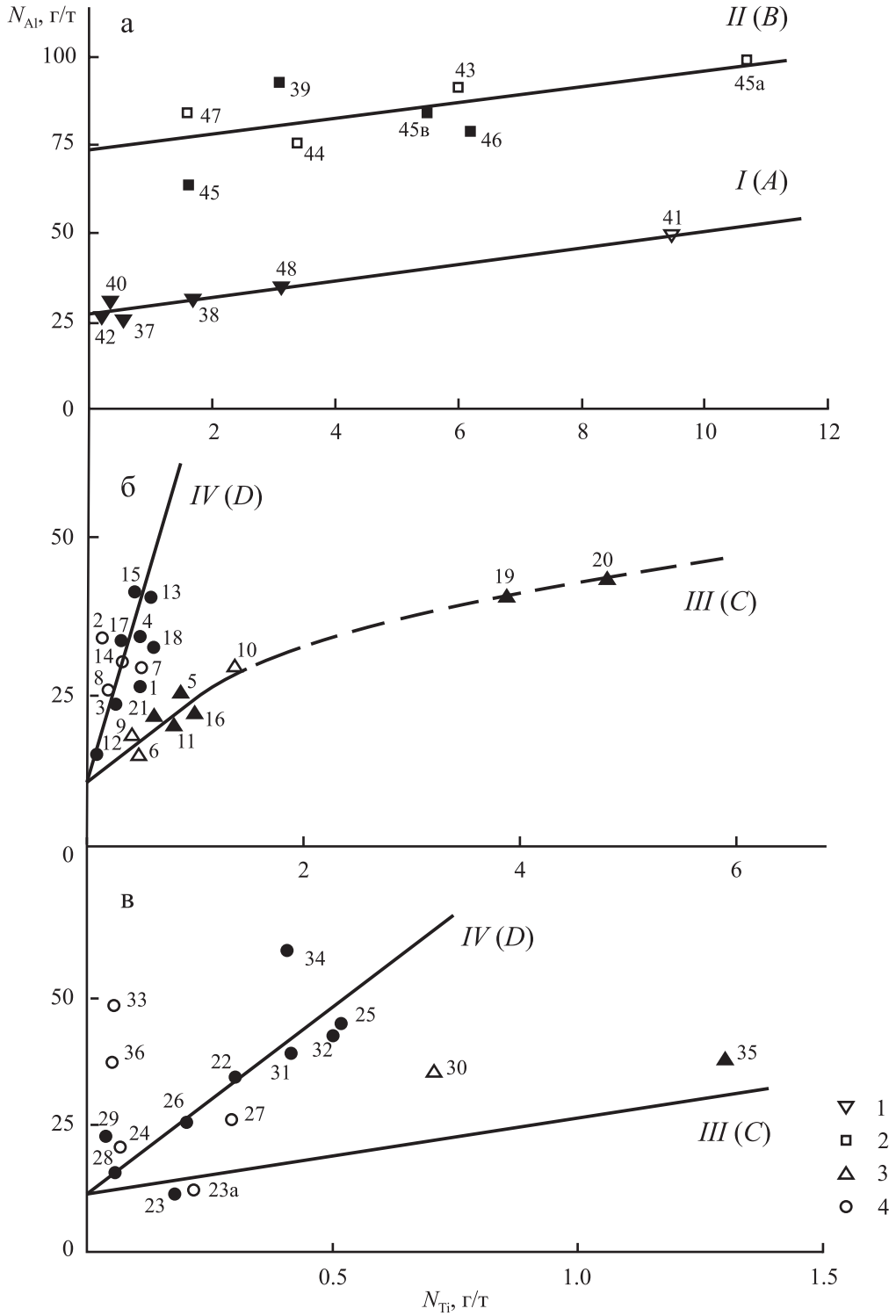

Рис. 2. Изогены $N_{Al}(N_{Ti})$ для образцов кварца из месторождений Талатуй (а), Дарасун (б) и Теремкинское (в).

Указаны генетические группы кварца: 1 – *A*, 2 – *B*, 3 – *C*, 4 – *D*, отвечающие изогенам *I*, *II*, *III* и *IV*. Залитыми маркерами обозначены образцы, использованные в настоящем исследовании.

Fig. 2. $N_{Al}(N_{Ti})$ isogenes for quartz samples from Talatui (a), Darasun (б) and Teremkinskoye (в) deposits.

The genetic groups of quartz: 1 – *A*, 2 – *B*, 3 – *C*, 4 – *D* corresponding to isogenes *I*, *II*, *III* and *IV* are indicated. The filled-in markers indicate the samples used in this study.

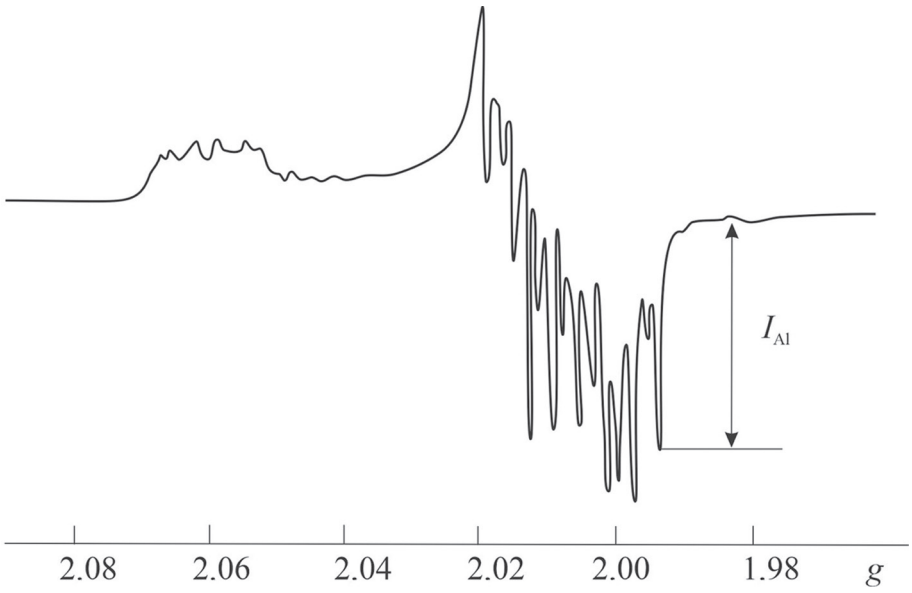

Рис. 3. Спектр ЭПР Al–O^--центров в кварце Дарасунского рудного поля.

I_{Al} – амплитуда реперной линии с g = 1.993, используемой для оценки содержания изоморфной примеси Al.

Fig. 3. EPR spectrum of Al–O-centers in quartz of the Darasun ore field.

I_{Al} is the amplitude of the reference line with g = 1.993 used to estimate substitutional Al impurity concentration.

их концентраций и содержания изоморфной примеси Al в кварце.

В ряде образцов наблюдалась искаженная форма спектра, которая свидетельствовала о наложении на него линий ЭПР от центров, связанных с примесью Al в зонах дефектности кварца (Лютоев, 2004; Раков и др., 2019а). В этом случае проводилось разбиение спектра на составляющие и для выделенного сигнала Al–O^--центров определялось значение I_{Al}.

Для изоморфной примеси Ti в исследуемом кварце обнаружены два типа Ti-центров – Ti(Li) и Ti(H), различающихся ионами-компенсаторами (Li^+ или H^+) (Weil, 1984). При оценке степени рекристаллизации кварца использовалась их суммарная концентрация N_{Ti}.

Результаты оценки концентраций примесей, связанных с Al-O^-- и Ti-центрами, в изученных образцах кварца методом ЭПР помещены в табл. 1. Разбиение образцов кварца на генетические группы в табл. 1 проведено с учетом данных работы (Раков и др., 2019б).

Результаты анализа кварца методом LA-ICP-MS

В табл. 1 присутствуют также данные измерения методом LA-ICP-MS валовых содержаний примесей Al и Li в кварце. Нетрудно заметить, что их значения для основной части образцов колеблются в пределах одного порядка. Аномально высокие величины C_{Al} наблюдаются только в обр. 16 и 22, а C_{Li} – в обр. 16, 22, 39 и 45.

Из анализа табл. 1 следует, что концентрации изоморфного Al, локализованного в областях совершенной кристаллической структуры, в подавляющей части образцов кварца намного меньше его валовых содержаний, т. е. $C_{Al}/N_{Al} >> 1$. Поэтому величины C_{Al}, по существу, отражают содержание примеси алюминия в зонах дефектности кварца.

Поведение примесей Al и Li в кварце при рекристаллизации

Для выяснения поведения примесей Al и Li при рекристаллизации кварца изучался характер зависимостей $C_{Al}(N_{Ti})$ и $C_{Li}(N_{Ti})$ для различных генетических групп кварца. Обнаружено, что корреляционная связь между примесями Al и Ti существует только в кварце генетической группы *B*. В нем валовое содержание примеси Al при уменьшении концентрации изоморфного Ti монотонно уменьшается почти на порядок. Для генетических групп *A*, *C* и *D* концентрации C_{Al} в кварце с возрастанием N_{Ti} варьируют бессистемным образом.

Корреляционная связь между валовыми содержаниями Li и концентрациями изоморфного Ti прослеживается для всех генетических групп кварца и может быть представлена в графическом виде (рис. 4). Однако ее характер различен. Для кварца группы *B* между значениями C_{Li} и N_{Ti} отмечена обратная корреляционная зависимость (см. пря-

Таблица 1. Результаты измерений концентраций изоморфных примесей Ti(N_{Ti}) и Al(N_{Al}) методом ЭПР и валовых содержаний Al(C_{Al}) и Li(C_{Li}) методом LA-ICP-MS в исследованных образцах кварца, г/т

Table 1. Results of measurements of substitutional Ti and Al impurities concentrations (N_{Ti} and N_{Al}) by EPR method and gross contents of Al(C_{Al}) and Li(C_{Li}) by LA-ICP-MS method in the studied quartz samples, ppm

Лаб. №	Генетическая группа	N_{Ti}	N_{Al}	C_{Al}	C_{Li}	C_{Al}/N_{Al}
Месторождение Дарасун (жилы)						
1	D	0.6	26	690	26	27.0
4	D	0.4	34	260	23	7.6
5	*C*	0.9	22	620	8	28.0
9	*C*	0.5	18	150	8	8.3
11	*C*	0.9	21	900	13	43.0
12	*D*	<0.1	15	250	4	17.0
13	*D*	0.6	39	470	29	12.0
15	*D*	0.4	40	250	21	6.3
16	*C*	1.0	21	1200	76	57.0
17	*D*	0.5	33	340	22	10.0
18	*D*	0.7	33	630	27	19.0
21	*D*	0.3	23	300	17	13.0
Месторождение Дарасун (эксплозивная брекчия)						
19	*C/A*	3.9	39	210	23	5.4
20	*C/A*	4.8	44	270	22	6.1
Месторождение Теремкинское						
22	*D*	0.3	35	2600	107	74.0
23	*D*	0.2	11	170	6	15.0
25	*D*	0.5	42	290	36	6.9
26	*D*	0.2	26	150	16	5.7
28	*D*	0.1	17	250	19	15.0
29	*D*	<0.1	23	290	43	13.0
31	*D*	0.4	40	180	21	4.5
32	*D*	0.5	41	170	27	4.1
34	*D*	0.4	59	260	44	4.4
35	*C*	1.3	39	150	21	3.8
Месторождение Талатуй						
37	*A*	0.5	27	230	16	8.5
38	*A*	1.7	30	280	11	9.3
39	*B*	3.1	93	690	70	7.4
40	*A*	0.5	32	170	14	5.3
42	*A*	0.3	25	250	9	10.0
45	*B*	1.6	64	900	85	14.0
45в	*B*	5.5	84	97	22	1.2
46	*B*	6.2	79	100	25	1.3
48	*A*	3.2	35	150	23	4.3

мую *2* на рис. 4а). По виду она идентична взаимосвязи между величинами C_{Al} и N_{Ti}. В кварце других генетических групп обнаруживается увеличение валовых содержаний Li с повышением N_{Ti} (см. прямую *1* на рис. 4а и прямые *1* и *2* на рис. 4б).

Нарушают обнаруженную закономерность лишь несколько образцов. К ним относятся образцы 19 и 20, представляющие кварц эксплозивных брекчий месторождения Дарасун. На графике $C_{Li}(N_{Ti})$ точки, отвечающие этим образцам, лежат в области расположения точек для рудной зоны № 3 месторождения Талатуй (см. прямую *1* на рис. 4а). Тем самым подтверждается генетическая двойственность обр. 19 и 20. Находясь в пределах месторождения Дарасун и сохраняя черты генетической группы *C*, они по распределению структурных дефектов тяготеют к более высокотемпературной группе *A* (Раков и др., 2019б).

Значительное отклонение от указанных закономерностей наблюдается для обр. 22, 16 и 29. Видно, что первый из них из своей генетической группы *C* попадает в группу *D*, а два других занимают в графическом пространстве $C_{Li}(N_{Ti})$ обособленное положение (см. рис. 4б). Смещение точек, отвечающих обр. 22, 16 и 29, вероятно, обусловлено переотложением кварца. На это указывают изменения в породах и рудах, из которых перечисленные образцы были выбраны. Так, обр. 22 представляет собой кварцевый прожилок в измененном габбро, а обр. 29 отобран из пород, слагающих эксплозивные

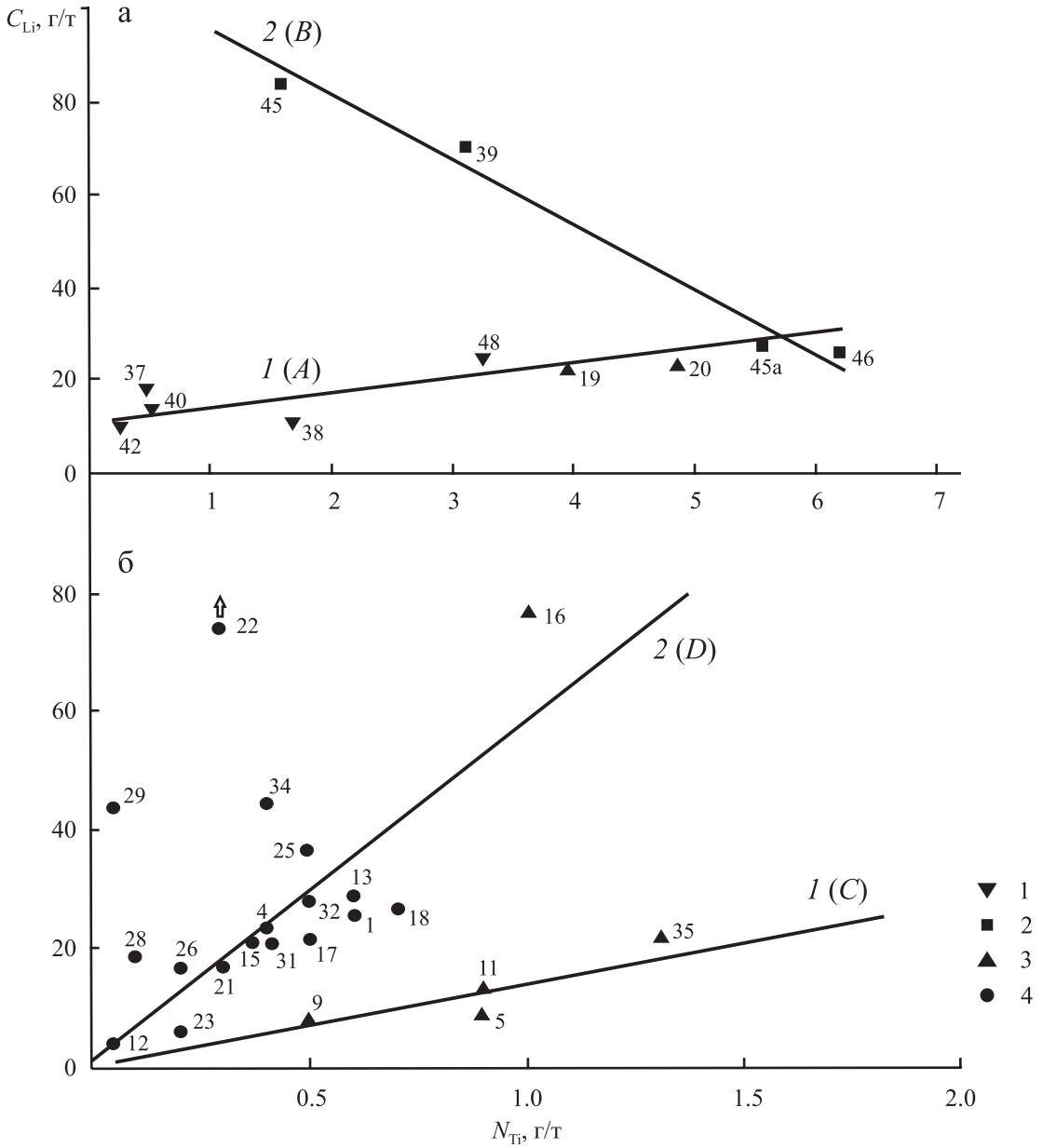

Рис. 4. Зависимость содержания лития C_{Li} от концентрации изоморфного титана N_{Ti} в кварце генетических групп *A–D*.

Месторождения: а – Талатуй, б – Дарасун и Теремкинское. Генетическим группам кварца отвечают те же маркеры, что и на рис. 2. Остальные пояснения см. в тексте.

Fig. 4. The dependence of the Li content (C_{Li}) on the substitutional Ti impurity concentration (N_{Ti}) in quartz of genetic groups *A–D*.

Deposits: a – Talatui, б – Darasun and Teremkinskoye. The same markers correspond to the genetic groups of quartz as in Fig. 2. See text for other explanations.

брекчии и содержащих измененное габбро (Раков и др., 2019б). Особую предысторию имеет обр. 16, связанный с этапом “отложения” и в то же время находящийся в ассоциации с карбонатом. Это позволяет полагать, что обогащение кварца примесью Li произошло на более позднем этапе “переотложения”. Поэтому обр. 22 и 29, с одной стороны, и обр. 16, с другой, не учитывались при построении графиков зависимостей $C_{Li}(N_{Ti})$ для генетических групп *D* и *C* соответственно.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что процесс рекристаллизации приво-

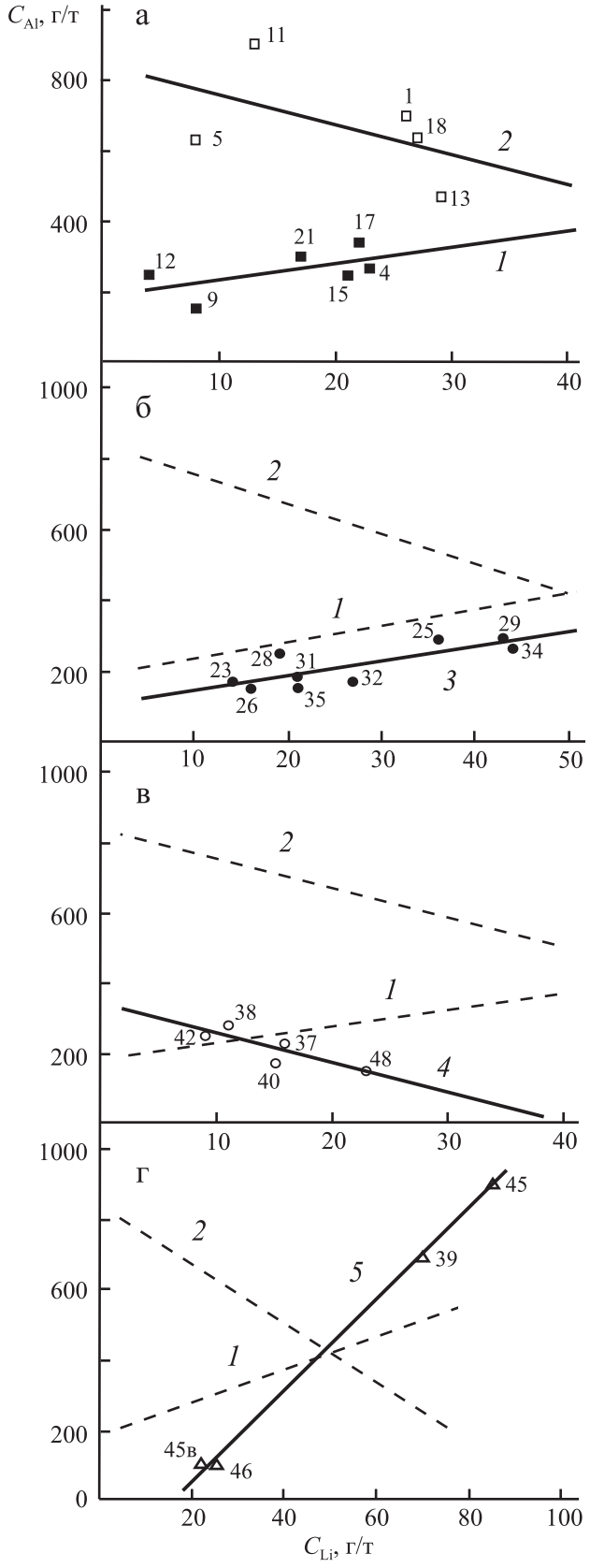

Рис. 5. Взаимосвязь между валовыми содержаниями Li и Al в кварце месторождений (сплошные линии).

Здесь и на рис. 6: а – Дарасун; б – Теремкинское; в – Талатуй (рудная зона № 3); г – Талатуй (рудная зона № 2); штриховыми линиями на фрагментах “б”–“г” воспроизведены графики зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ для месторождения Дарасун (фрагмент “а”). Остальные пояснения см. в тексте.

Fig. 5. The relationship between the total contents of Li and Al in quartz deposits (solid lines).

Here and in Fig. 6: a – Darasun; б – Teremkinskoye; в – Talatuy (ore zone No. 3); г – Talatuy (ore zone No. 2); dashed lines on fragments “б”–“г” reproduce graphs of the $C_{Al}(C_{Li})$ dependence for the Darasun deposit (fragment “a”). See text for other explanations.

дит к внедрению примеси Li в кварц генетических групп *A*, *C* и *D* и к ее выносу из кварца генетической группы *B*. В последнем случае происходит вынос и примеси Al, хотя ее поведение в других группах кварца остается неясным.

Взаимосвязь валовых содержаний примесей Al и Li в кварце

Установлено, что процессы внедрения примесей Al и Li в кварц не протекают изолированно друг от друга, а взаимосвязаны. На это указывает существование корреляционных зависимостей между их валовыми концентрациями. Однако характер этой корреляции сложен и может быть обнаружен только при детальном анализе графиков зависимостей $C_{Al}(C_{Li})$ (рис. 5).

Действительно, между значениями C_{Al} и C_{Li} в кварце месторождения Дарасун на первый взгляд отсутствует какая-либо взаимосвязь (см. рис. 5а). Однако ее можно заметить, если рассматривать в отдельности образцы кварца, претерпевшие низкую степень рекристаллизации ($N_{Ti} \le 0.5$ г/т) и более высокую степень рекристаллизации ($N_{Ti} > 0.5$ г/т).

Группу *I* составляют обр. 4, 9, 12, 15, 17 и 21, к группе *II* относятся обр. 1, 5, 11, 13 и 18 (см. табл. 1). График на рис. 5а показывает, что для группы *I* наблюдается увеличение валового содержания Al с возрастанием концентрации Li (прямая *1*, залитые маркеры), а для второй – уменьшение (прямая *2*, пустые маркеры).

Те же тенденции в поведении зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ обнаруживаются и в кварце месторождений Теремкинское и рудной зоны № 3 месторождения Талатуй (см. рис. 5б, в). Для первого из них практически все образцы характеризуются значениями $N_{Ti} \le 0.5$ г/т (см. табл. 1). Содержания C_{Al} в них, как и в образцах кварца группы *I* месторождения Дарасун, возрастают с увеличением концентрации Li (см. прямую *3* на рис. 5б). Наоборот, в кварце рудной зоны № 3 месторождения Талатуй величина $N_{Ti} \ge 0.5$ г/т и, как для кварца группы *II* месторождения Дарасун, концентрации Al уменьшаются с повышением C_{Li} (см. прямую *4* на рис. 5в).

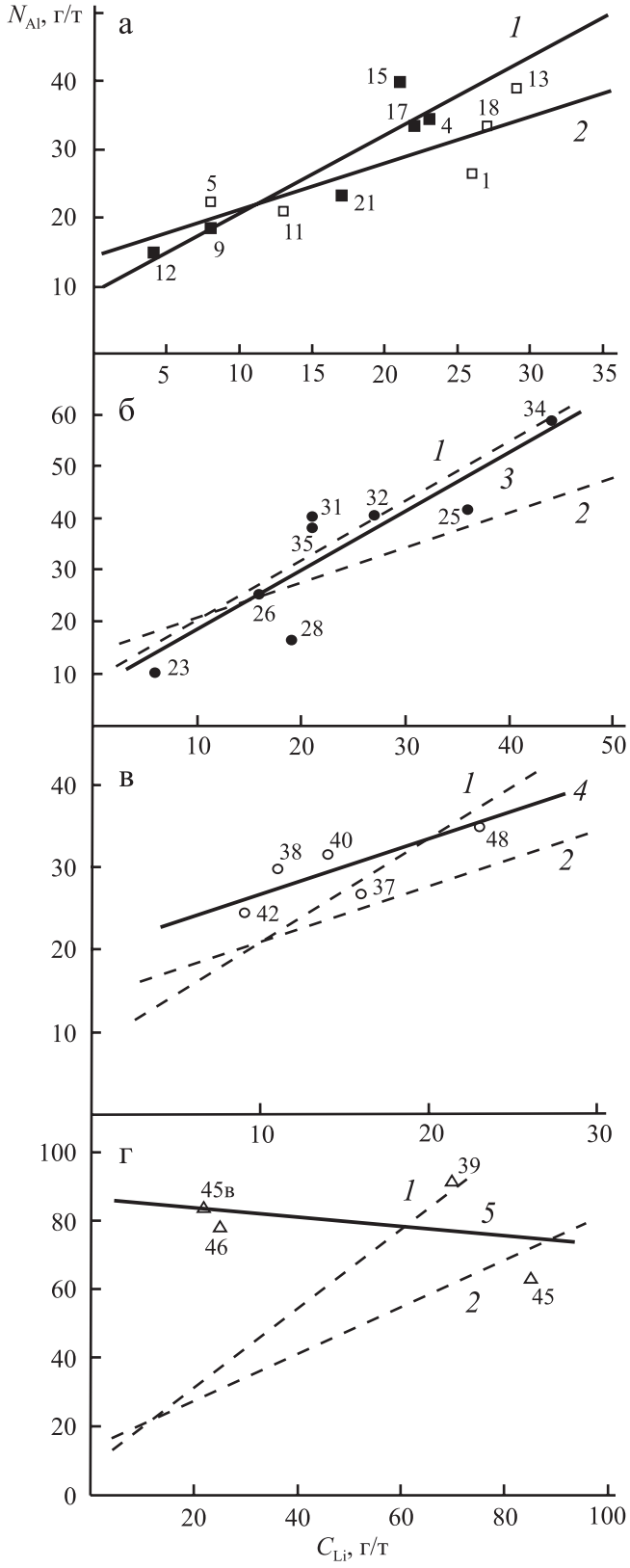

Рис. 6. Взаимосвязь между содержаниями Li и концентрациями изоморфной примеси Al в кварце месторождений (сплошные линии).

Fig. 6. Relationship between Li contents and substitutional Al impurity concentrations in quartz deposits (solid lines).

Причем характер изменений концентраций алюминия в выделенных группах кварца имеет не только одну направленность, но и близкую динамику. Для ее демонстрации на рис. 5б, в (штриховые линии) воспроизведены графики зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ для групп *I* и *II* кварца месторождения Дарасун. Легко заметить, что графики $C_{Al}(C_{Li})$ для образцов группы *I* и месторождения Теремкинское параллельны (см. рис. 5б), как параллельны друг другу графики для группы *II* и рудной зоны № 3 месторождения Талатуй (см. рис. 5в).

Таким образом, кажущееся хаотичное расположение точек на графике зависимости C_{Al} от C_{Li} (см. рис. 5а) объясняется не отсутствием между ними корреляционной связи, а наложением на один график точек, описывающих разнонаправленные процессы. Причем один из этих процессов в явном виде реализуется в кварце месторождения Теремкинское, а другой наблюдается в кварце рудной зоны № 3 месторождения Талатуй.

Отдельный случай представляет график зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ для кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй. Ему отвечает прямая линия, не согласующаяся ни с одним графиком для месторождения Дарасун (см. прямую *5* на рис. 5г).

Связь Li с содержанием изоморфной примеси Al в кварце

Судить о поведении изоморфной примеси Al в областях упорядоченной структуры кварца позволяют результаты анализа графиков зависимости $N_{Al}(C_{Li})$ на рис. 6. По характеру этой зависимости на месторождении Дарасун выделяются те же группы – *I* и *II* – образцов кварца, которые были установлены при анализе зависимости $C_{Al}(C_{Li})$. Они описываются различными графиками, обозначенными на рис. 6а сплошными линиями *1* (залитые маркеры) и *2* (пустые маркеры), а на рис. 6б, в, г – штриховыми. Как и ранее, график $N_{Al}(C_{Li})$ для группы *I* месторождения Дарасун параллелен такому же графику для месторождения Теремкинское (см. прямую *3* на рис. 6б).

Одновременно график $N_{Al}(C_{Li})$ для группы *II* оказывается параллельным графику для рудной зоны № 3 месторождения Талатуй (см. прямую *4* на рис. 6в). Отсюда следует вывод, что в областях упорядоченной кристаллической структуры при рекристаллизации действуют те же закономерности, которые проявляются в зонах дефектности. Только для группы *II* наблюдается не снижение содержания Al, а его повышение, хотя и не столь заметное, как для группы *I*.

Как и при изучении графика зависимости $C_{Al}(C_{Li})$, обнаруживается особый вид графика $N_{Al}(C_{Li})$ для кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй (см. прямую *5* на рис. 6г).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Причина захвата примеси Li кварцем при рекристаллизации

Активное внедрение примеси Li объясняется тем, что с повышением степени рекристаллизации в кварце возрастает потребность в ионах-компенсаторах Li^+.

Как было установлено, в дефектных зонах кварца основным видом ионов-компенсаторов для изоморфных ионов Al^{3+} являются протоны, а в зонах совершенной кристаллической структуры – ионы Li^+ (Раков и др., 2019а). Дифференциация ионов-компенсаторов H^+ и Li^+ по зонам разной дефектности объясняется их неодинаковыми диффузионными свойствами. В дефектных зонах наибольшей диффузионной подвижностью обладают протоны, способные перемещаться по механизму прыжковой диффузии по структурным дефектам с эффективным отрицательным зарядом (Урицкий, Цидильковский, 2014). В зонах совершенной кристаллической структуры концентрация таких дефектов уменьшается и более высокую диффузионную подвижность приобретают ионы Li^+. Поэтому по мере упорядочения кристаллической структуры кварца при рекристаллизации значение протонов как ионов-компенсаторов снижается, а роль ионов Li^+ возрастает.

Содержания Li как показатель степени рекристаллизации кварца

Линейный ход зависимости $C_{Li}(N_{Ti})$ дает возможность использовать значения C_{Li} для оценки степени рекристаллизации кварца. При этом необходимо учитывать форму корреляционной связи между величинами N_{Ti} и C_{Li}. Для генетических групп *A*, *C* и *D* она прямая, а для группы *B* – обратная. Поэтому в последнем случае повышению степени рекристаллизации кварца отвечает уменьшение содержания Li.

Отметим, что смысл показателей N_{Ti} и C_{Li} неодинаков, так как их значения отражают разные стороны рекристаллизации кварца. Первый из них характеризует температурные условия рекристаллизации, определяющие ее интенсивность. Второй показатель касается свойств кварца, приобретенных при рекристаллизации. Появление лития служит прямым доказательством замены дефектных зон в кварце областями упорядоченной кристаллической структуры с ионами-компенсаторами Li^+. Поэтому использование значений C_{Li} для оценки степени рекристаллизации кварца имеет некоторые преимущества перед величинами N_{Ti}.

Вместе с тем нужно учитывать, что возрастание содержания Li может быть связано не только с рекристаллизацией, но и с процессами переотложения кварца. Пример с обр. 22, 16 и 29, рассмотренный ранее, демонстрирует, что такую возможность следует принимать в расчет всегда.

Стадии рекристаллизации кварца

Можно предположить, что различные типы зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ (см. рис. 5) отвечают разным стадиям рекристаллизации кварца. Для каждой из стадий характерны определенные структурные преобразования в кварце, что находит отражение в поведении примесей Al и Li.

В этом отношении в золоторудном кварце Дарасунского рудного поля можно выделить две стадии рекристаллизации. Они различаются по характеру поведения валового содержания примеси Al. Для первой стадии его значение C_{Al} при рекристаллизации возрастает (см. прямую *1* на рис. 5а и прямую *3* на рис. 5б), а для второй стадии оно уменьшается (см. прямую *2* на рис. 5а, прямую *4* на рис. 5в, прямую *5* на рис. 5г).

Первая стадия рекристаллизации. Эта стадия реализуется при относительно низких температурах рекристаллизации, когда в кварце возникают концентрации N_{Ti} менее 0.5 г/т. Ее протекание замечено в золоторудном кварце месторождения Теремкинское и образцах низкотемпературного кварца месторождения Дарасун.

Графики зависимостей $C_{Al}(C_{Li})$ для этой стадии параллельны и характеризуются углом наклона, тангенс которого имеет значение, близкое к 4 (см. прямую *1* на рис. 5а и прямую *3* на рис. 5б). Поскольку атомная масса Al приблизительно в 4 раза больше таковой Li, то ясно, что атомы этих примесей захватываются кварцем в одинаковом количестве. Такое совпадение не кажется случайным, тем более если оно имеет место сразу на обоих месторождениях. Поэтому можно считать, что рассматриваемые графики описывают внедрение ионов Al^{3+} кристаллическую структуру кварца вместо Si^{4+}, а захваченные ионы Li^+ обеспечивают электрическую нейтральность образованных дефектов.

Данный вывод согласуется с результатами других исследователей. В работе (Iwasaki et al., 1991) авторы пришли к аналогичному заключению, анализируя содержания примесей Al и Li в образцах кварца 10 кварцевых месторождений Бразилии методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Той же версии придерживаются и в работе (Müller et al., 2021), где методом LA-ICP-MS изучался кварц из пегматитовых тел ряда месторождений мира. В настоящей статье справедливость полученного вывода подтверждается возрастанием при ре-

кристаллизации концентраций Al–O⁻-центров (см. прямую *1* на рис. 6а и прямую *3* на рис. 6б).

В то же время обнаруживаются различия в скоростях накопления концентраций C_{Al} и содержаний изоморфных примесей N_{Al}. Видно, что тангенс угла наклона графика $N_{Al}(C_{Li})$ почти в 4 раза меньше, чем графика $C_{Al}(C_{Li})$. Отсюда следует, что из каждых трех-четырех ионов Al^{3+}, поступающих в кварц при рекристаллизации, лишь один захватывается областями совершенной кристаллической структуры, а остальные – дефектными зонами.

Обращает на себя внимание большая длина отрезков, отсекаемых графиками $C_{Al}(C_{Li})$ от оси ординат (см. рис. 5а). Отвечающие им значения $(C_{Al})^0$ соответствуют концентрациям Al, возникающим в кварце при кристаллизации. Действительно, кварц с $C_{Li} \approx 0$ не подвергался рекристаллизации и поэтому не мог захватывать на этой стадии примесь Al.

Следовательно, по характеру структурных преобразований первая стадия рекристаллизации является простой. На ней происходит накопление Al в форме изоморфной примеси, а примесь Al, захваченная ранее, сохраняется в прежнем количестве.

Вторая стадия рекристаллизации. Вторая стадия наблюдается в золоторудном кварце с повышенными содержаниями изоморфного титана ($N_{Ti} > 0.5$ г/т), указывающими на более высокотемпературные условия рекристаллизации минерала. Такими свойствами обладает ряд образцов кварца месторождения Дарасун и кварц месторождения Талатуй.

Из анализа графика на рис. 5а для месторождения Дарасун следует, что второй стадии рекристаллизации предшествует активное вхождение примеси Al во время кристаллизации кварца. Если перед первой стадией ее концентрация $(C_{Al})^0$ не превышала 200 г/т (см. отрезок, отсекаемый прямой *1*), то перед второй стадией она становится выше 800 г/т.

Этот скачок концентрации $(C_{Al})^0$ не может быть связан с образованием изоморфной примеси Al, так как не наблюдается одновременного скачка концентраций $(N_{Al})^0$, отвечающих значениям $C_{Li} \approx 0$ (см. рис. 6а). К тому же примесь Al, захваченная при кристаллизации, на второй стадии рекристаллизации вытесняется из кварца (см. прямую *2* на рис. 5а), а концентрация изоморфной примеси увеличивается (см. прямую *2* на рис. 6а). Поэтому можно предположить, что примесь Al, внедренная в кварц перед второй стадией рекристаллизации, находится в форме комплексов, имеющих более сложный состав. Рекристаллизация приводит к их разрушению и выносу части примеси Al из кварца. Сохранившиеся ионы Al^{3+} переходят в изоморфное положение, о чем свидетельствует возрастание содержаний Al–O⁻-центров.

Все сказанное можно отнести и к кварцу из рудных зон № 3 и 2 месторождения Талатуй. Из изложенного следует, что вторая стадия рекристаллизации характеризуется распадом сложных алюминиевых комплексов, образованных при кристаллизации кварца. Причем в большинстве исследованных образцов кварца этот распад протекает при дефиците ионов Li^+, а в кварце рудной зоны № 2 месторождения Талатуй – при их избытке.

Роль примеси Li в рекристаллизации кварца

Обнаружено, что не только рекристаллизация влияет на содержание Li в кварце, но и сама примесь способствует ее реализации. Об этом свидетельствуют отдельные отклонения от закономерностей протекания первой и второй стадий рекристаллизации в кварце с низким содержанием лития. К образцам подобного типа относятся обр. 35, 5, 11 и 9, составляющие генетическую группу *C* (см. изогену *1* на рис. 4б). В частности, в обр. 35 с содержанием $N_{Ti} = 1.3$ г/т реализуется лишь первая стадия динамической рекристаллизации, хотя во всех других образцах с такими же значениями N_{Ti} протекает вторая стадия. Та же тенденция проявляется в обр. 5 и 11. Имея более высокое содержание изоморфного титана, чем обр. 1, 13 и 18 (см. табл. 1), они занимают крайнее левое положение на графике зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ (см. прямую *2* на рис. 5а), что указывает на меньшую степень их рекристаллизации.

Данные факты свидетельствуют о влиянии примеси Li на скорость рекристаллизации кварца. Чем больше Li в минерале, тем легче она осуществляется. Видимо, этим объясняется высокая скорость рекристаллизации кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй, где замечена наибольшая близость между значениями C_{Al} и N_{Al} (см. табл. 1, обр. 45в и 46).

Вероятная модель сложных алюминиевых комплексов

Анализ графиков $C_{Al}(C_{Li})$ для второй стадии рекристаллизации позволяет судить о составе сложных алюминиевых комплексов. Углы их наклона, как и в случае первой стадии, несут информацию о количествах ионов Al^{3+} и Li^+, поступающих в кварц или уходящих из него при рекристаллизации. Эти сведения помогают установить состав разрушаемых комплексов.

Как нетрудно определить, тангенс углов наклона графиков зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ для второй стадии рекристаллизации кварца месторождений Дарасун (см. прямую *2* на рис. 5а) и Талатуй (см. прямую *4* на рис. 5в) приблизительно равен 8, т. е. в 2 раза больше, чем для первой стадии рекристаллизации. Поэтому можно полагать, что на второй стадии процесс разрушения сложных комплексов сопровождается потерей двух ионов Al^{3+} на каждый приобретенный ион Li^+. Тип сложных комплексов, распадающихся по такой схеме, мы назвали D_1.

При этом значение тангенса угла наклона графика $C_{Al}(C_{Li})$ для кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй (см. прямую *5* на рис. 5г) близко к 12, т. е. примерно в 3 раза больше, чем для аналогичных графиков, наблюдаемых на первой стадии рекристаллизации. Это дает основание предполагать, что указанный график описывает процесс разрушения сложных комплексов, в котором на один вытесненный ион Li^+ приходится три потерянных иона Al^{3+}. Видимо, набор этих ионов и составляет один первичный сложный комплекс, названный нами D_2.

Сложные комплексы D_1 и D_2, скорее всего, имеют одинаковую структуру и различаются только ионами-компенсаторами. Поэтому можно допустить, что в состав сложного комплекса D_1 также входят три иона Al^{3+}, а ионом-компенсатором является протон. Тогда становится ясным, почему при его разрушении возникают два лишних иона Al^{3+} и появляется потребность в захвате иона-компенсатора Li^+. Третий ион Al^{3+}, ранее входивший в состав сложного комплекса D_1, при рекристаллизации внедряется в упорядоченную кристаллическую структуру кварца. Вместо иона-компенсатора H^+ для образовавшейся изоморфной примеси Al захватывается ион Li^+.

Структура сложных алюминиевых комплексов в кварце неизвестна. Не исключено, что они связаны с кластерами или представляют собой молекулы HAl_3O_5 (или $LiAl_3O_5$), локализованные в зонах высокой дефектности кварца.

Влияние стадийности рудообразования на рекристаллизацию кварца и содержание в нем сложных алюминиевых комплексов

Образование большого количества сложных алюминиевых комплексов в кварце может происходить при высоком содержании ионов металлов в минералообразующем растворе, что характерно для рудных процессов. Наиболее заметным оно должно быть на ранних стадиях рудообразования, когда рудообразующий раствор имеет максимальную температуру и, как правило, содержит наибольшее количество ионов металлов, в том числе Al^{3+}. Часть этих ионов внедряется в кварц при кристаллизации и формирует сложные алюминиевые комплексы.

Высокотемпературные условия, сохраняющиеся при последующей рекристаллизации, могут приводить к распаду сложных алюминиевых комплексов. Поэтому на ранних стадиях рудообразования имеются условия для реализации второй стадии рекристаллизации кварца.

На поздних стадиях рудообразования температура минералообразующего раствора уменьшается, как и концентрация ионов металлов в нем. Итогом этого становится резкое снижение в кварце содержаний сложных алюминиевых комплексов и отсутствие условий для их распада. В результате в кварце осуществляется первая стадия рекристаллизации.

Примесь Al как генетический признак рудного кварца

Из сказанного следует, что присутствие в кварце большого количества сложных алюминиевых комплексов может служить признаком его кристаллизации из рудообразующих растворов. Тем самым подтверждается выдвинутое ранее предположение, что высокие валовые содержания примеси алюминия C_{Al} способны играть роль индикаторов рудного кварца (Горячев, 1984). Одновременно с этим нужно учитывать, что последующая рекристаллизация способна приводить к распаду сложных алюминиевых комплексов, в результате которого рудный кварц становится практически неотличимым от безрудного. Поэтому величину C_{Al} нельзя считать надежным генетическим признаком рудного кварца.

Более предпочтительным представляется использование значений $(C_{Al})^0$, отвечающих содержаниям Al в кварце, существовавших в момент его возникновения, т. е. до начала рекристаллизации. Они соответствуют валовым содержаниям Al в неизмененном кварце и в большей степени отражают уровень содержаний ионов металлов в минералообразующем растворе. Порядок определения величин $(C_{Al})^0$ описывался ранее. Для их нахождения необходимо оценить длины отрезков, отсекаемых графиками $C_{Al}(C_{Li})$ от оси ординат.

Анализ графиков на рис. 5 показывает, что наблюдается связь между значениями $(C_{Al})^0$ в кварце и масштабом месторождений, из которых он отбирался. Действительно, для крупного месторождения Дарасун, запасы которого в настоящее время составляют 100 т, значение $(C_{Al})^0$ может превышать 800 г/т. Среднее по запасам месторождение Талатуй (около 30 т) характеризуется величиной $(C_{Al})^0$, близкой к 350 г/т. Наконец, для кварца мелкого месторождения золота Теремкинское (10 т) значение $(C_{Al})^0 \approx 100$ г/т.

Как отмечалось, месторождения Дарасун, Талатуй и Теремкинское формируют единую рудообразующую систему (Prokofiev et al., 2009). Возможно, что разная металлоносность рудообразующих растворов этой системы предопределила появление различных по масштабу месторождений золота.

Нужно заметить, что для кварца, не связанного с рудным процессом, значения $(C_{Al})^0$ существенно ниже 100 г/т. Так, для образцов кварца, исследованных в работе (Iwasaki et al., 1991), величины $(C_{Al})^0$ варьируют в основном в пределах от нулевых значений до 20 г/т.

ВЫВОДЫ

1. Исследования методами ЭПР и LA-ICP-MS кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Дарасун, Теремкинское и Талатуй) свидетельствуют, что примесь Al присутствует в нем преимущественно в двух формах – в виде изоморфной примеси и сложных алюминиевых комплексов. Изоморфная форма образуется при кристаллизации и рекристаллизации кварца, а сложные алюминиевые комплексы возникают только при кристаллизации.

2. Сложные алюминиевые комплексы термически нестабильны и потому могут распадаться при рекристаллизации кварца. Данные изучения процесса их распада показывают, что в состав каждого сложного комплекса входят три иона Al^{3+} и один ион-компенсатор H^+ или Li^+.

3. Между валовыми концентрациями примесей алюминия (C_{Al}) и лития (C_{Li}) в кварце существует тесная взаимосвязь, вид которой отражает характер структурных преобразований в минерале при рекристаллизации. С учетом этого выявлены две стадии рекристаллизации.

Первая стадия осуществляется при относительно низких температурах рекристаллизации кварца и сопровождается захватом в равных количествах ионов Al^{3+} и Li^+. Их поступление обеспечивает возрастание в минерале содержания изоморфной примеси Al. Причем лишь малая часть захваченных ионов Al^{3+} внедряется в зоны совершенной кристаллической структуры кварца и регистрируется методом ЭПР.

Вторая стадия, реализующаяся при более высоких температурах, приводит к распаду сложных алюминиевых комплексов и формированию за их счет дополнительного количества изоморфной примеси Al. Протекание второй стадии может быть различным для образцов кварца с низким и высоким содержанием лития.

4. Установлено, что рудный кварц содержит повышенные валовые содержания Al, связанные со сложными алюминиевыми комплексами. Обогащение этой формой примеси происходит при кристаллизации кварца из рудообразующих растворов с высокой концентрацией ионов металлов. Полученные результаты подтверждают возможность использования повышенных содержаний алюминия C_{Al} в качестве индикатора рудного кварца.

5. Выявление рудного кварца по значениям C_{Al} должно проводиться с учетом процессов разрушения сложных алюминиевых комплексов при рекристаллизации. Вследствие этого значение C_{Al} не всегда отвечает исходному содержанию алюминия $(C_{Al})^0$, наблюдаемого после кристаллизации кварца. Для нахождения величины $(C_{Al})^0$ необходимы построение и анализ экспериментальной зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ для исследуемых образцов кварца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бершов Л.В., Крылова М.Д., Сперанский А.В. (1975) Электронно-дырочные центры O^--Al^{3+} и Ti^{3+} в кварце как показатель температурных условий регионального метаморфизма. *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, (10), 113-117.

Горячев Н.А. (1984) Типоморфные особенности жильного кварца месторождений золотокварцевой малосульфидной формации (Верхояно-Колымская складчатая область). Дис. … канд. геол.-мин. наук. Якутск: ИГ ЯФ СО АН СССР, 208 с.

Лютоев В.П. (2004) Структура и спектроскопия халцедона. Екатеринбург: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 116 с.

Марфунин А.С. (1975) Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 327 с.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф. (2000) Генетические особенности золотосульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). *Геол. рудн. месторожд.*, **42**(6), 526-548.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Бакшеев И.А., Плотинская О.Ю., Кудрявцева О.Е., Ишков Ю.М. (2004) Состав минералов и условия формирования руд Теремкинского месторождения золота (Восточное Забайкалье, Россия). *Геол. рудн. месторожд.*, **46**(5), 385-406.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Коваленкер В.А., Акинфиев Н.Н., Бакшеев И.А., Краснов А.Н., Юргенсон Г.А., Трубкин Н.В. (2007) Состав, условия формирования руд и генезис месторождения золота Талатуй (Восточное Забайкалье, Россия). *Геол. рудн. месторожд.*, **49**(1), 37-76.

Раков Л.Т. (2006) Механизмы изоморфизма в кварце. *Геохимия*, (10), 1085-1096.

Раков Л.Т., Шурига Т.Н. (2009) Структурно-динамическое состояние как генетический критерий кварца. *Геохимия*, (10), 1086-1102.

Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. (2019а) Ионы-компенсаторы H^+ и Li^+ в структурных каналах кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия): данные электронного парамагнитного резонанса. *Геол. рудн. месторожд.*, **61**(1), 75-96.

Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. (2019б) Элементы-примеси в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия): данные электронного парамагнитного резонанса. *Геол. рудн. месторожд.*, **61**(2), 72-92.

Румянцев В.Н. (1970) Структурный Al в кварце как индикатор физико-химических условий кристаллизации. *Зап. ВМО*, **6**(108), 647-657.

Ставров О.Д., Моисеев Б.М., Раков Л.Т. (1978) Исследование зависимости между концентрациями алюминиевых центров и содержанием в природных кварцах щелочных элементов. *Геохимия*, (3), 333-339.

Урицкий М.З., Цидильковский В.И. (2014) Роль акцепторной примеси в переносе протонов в протонпроводящих оксидах. *ФТТ*, **56**(11), 2104-2110.

Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. (1991) Методические рекомендации. (Исполн. Л.Т. Раков и др.). М.: ВИМС, 16 с.

Dennen W.H., Blackburn W.H., Quesada A. (1970) Aluminum in quartz as a geothermometer. *Contrib. Miner. Petrol*., **27**(4), 332-342.

Iwasaki H., Iwasaki F., Oliveira V.A.R., Hummel D.C.A., Pasquali M.A., Guzzo P.L., Watanabe N., Suzuki C.K. (1991) Impurity content characterization of Brazilian quartz lascas. *Jpn. J. Appl. Rhys.*, **30**(7), 1489-1495.

Müller A., Keyser W., Simmons W.B., Webber K., Wise M., Beurlen H., Garate-Olave I., Roda-Robles E., Gallisky M.A. (2021) Quartz chemistry of granitic pegmatites: Implications for classification, genesis and exploration. *Chem. Geol.*, **584**(5), 120507. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120507

Passchier C.W., Trouw R.A.J. (1996) Microtectonics. Berlin: Heidelberg; N. Y.: Springer-Verlag, 289 p.

Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Baksheev I.A., Grichuk D.V., Krasnov A.N., Selector S.L. (2009) Vertical mineralogical-geochemical zoning of Mesozoic Transbaikalia fluid-magmatic gold systems. *Large igneous Provinces of Asia. Mantle Plumes and Metallogeny. Abstracts of the Int. Symp*. Novosibirsk: Sibprint, 251-254.

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), 149-165.

REFERENCES

Bershov L.V., Krylova M.D., Speransky A.V. (1975) Electron-hole centers of O^{-}-Al^{3+} and Ti^{3+} in quartz as an indicator of temperature conditions of regional metamorphism. *Izv. AN USSR. Ser. Geol.*, **10**, 113-117. (In Russ.)

Dennen W.H., Blackburn W.H., Quesada A. (1970) Aluminum in quartz as a geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol*., **27**(4), 332-342.

Express determination by EPR of the contents of isomorphic impurities in samples of quartz raw materials. (1991) Methodological recommendations. (Ed. L.T. Rakov et al.). Moscow, VIMS, 16 p. (In Russ.)

Goryachev N.A. (1984) Typomorphic features of vein quartz of gold deposits-quartz low-sulfide formation (Verkhoyano-Kolyma folded region). Cand. geol. and min. sci. diss. Yakutsk, IG YAF SO AN SSSR, 208 p. (In Russ.)

Iwasaki H., Iwasaki F., Oliveira V.A.R., Hummel D.C.A., Pasquali M.A., Guzzo P.L., Watanabe N., Suzuki C.K. (1991) Impurity content characterization of Brazilian quartz lascas. *Jpn. J. Appl. Rhys.*, **30**(7), 1489-1495.

Lyutoev V.P. (2004) Structure and spectroscopy of chalcedony. Ekaterinburg, IG Komi NTs UrO RAN, 116 p. (In Russ.)

Marfunin A.S. (1975) Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. Moscow, Nedra Publ., 327 p. (In Russ.)

Müller A., Keyser W., Simmons W.B., Webber K., Wise M., Beurlen H., Garate-Olave I., Roda-Robles E., Gallisky M.A. (2021) Quartz chemistry of granitic pegmatites: Implications for classification, genesis and exploration. *Chem. Geol.*, **584**(5), 120507. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120507

Passchier C.W., Trouw R.A.J. (1996) Microtectonics. Berlin, Heidelberg; N. Y., Springer-Verlag, 289 p.

Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Baksheev I.A., Grichuk D.V., Krasnov A.N., Selector S.L. (2009) Vertical mineralogical-geochemical zoning of Mesozoic Transbaikalia fluid-magmatic gold systems. *Large igneous Provinces of Asia. Mantle Plumes and Metallogeny. Abstracts of the Int. Symp*. Novosibirsk, Sibprint, 251-254.

Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Zorina L.D., Kulikova Z.I., Matel N.L., Kolpakova N.N., Ilyina G.F. (2000) Genetic features of the Darasun gold-sulfide deposit (Eastern Transbaikalia, Russia). *Geol. Ore Depos.*, **42**(6), 474-495 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd*., **42**(6), 526-548).

Prokofiev V.Yu., Zorina L.D., Baksheev I.A., Plotinskaya O.Yu., Kudryavtseva O.E., Ishkov Yu.M. (2004) Composition of minerals and conditions of ore formation of the Teremkin gold deposit (Eastern Transbaikalia, Russia). *Geol. Ore Depos.*, **46**(5), 332-352 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd*., **46**(5), 385-406).

Prokofiev V.Yu., Zorina L.D., Kovalenker V.A., Akinfiev N.N., Baksheev I.A., Krasnov A.N., Yurgenson G.A., Trubkin N.V. (2007) Composition, conditions of ore formation and genesis of the Talatui gold deposit (Eastern Transbaikalia, Russia). *Geol. Ore Depos.*, 49(1), 31-68 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd*., **49**(1), 37-76). https://doi.org/10.1134/S1075701507010023

Rakov L.T. (2006) Mechanisms of isomorphic substitution in quartz. *Geochem. Int.*, 44, 1004-1014 (translated from *Geokhimiya*, (10), 1085-1096). https://doi.org/10.1134/S0016702906100053

Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Zorina L.D. (2019a) H+ and Li+ compensator ions in structural channels of quartz from gold deposits of the Darasun gold ore field (Eastern Transbaikalia, Russia): electron paramagnetic resonance data. *Geol. Ore Depos.*, **61**(1), 74-97 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd*., **61**(1), 75-96). https://doi.org/10.1134/S1075701519010057

Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Zorina L.D. (2019б) Impurity elements in quartz from gold deposits of the Darasunsky ore field (Eastern Transbaikalia, Russia): electron paramagnetic resonance data. *Geol. Ore Depos.*, **61**(2), 162-184 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd*., **61**(2), 72-92). https://doi.org/10.1134/S107570151902003X

Rakov L.T., Shuriga T.N. (2009) The structural dynamic state of quartz as a criterion of its genesis. *Geochem. Int.*, **47**(10), 1021-1035 (translated from *Geokhimiya*, (10), 1086-1102). https://doi.org/10.1134/S0016702909100061

Rumyantsev V.N. (1970) Structural Al in quartz as an indicator of physico-chemical conditions of crystallization. *Zap. VMO*, **6**(108), 647-657. (In Russ.)

Stavrov O.D., Moiseev B.M., Rakov L.T. (1978) Investigation of the dependence between the concentrations of aluminum centers and the content of alkaline elements in natural quartz. *Geokhimiya*, (3), 333-339. (In Russ.)

Uritsky M.Z., Tsidilkovsky V.I. (2014) Role of an acceptor impurity in the proton transfer in proton-conducting oxides. *Physics of the Solid State*, **56**, 2173-2180 (translated from *FTT*, **56**(11), 2104-2110). https://doi.org/10.1134/S1063783414110298

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), 149-165.