

УДК 553.08:549:53/54

DOI: 10.24930/1681-9004-2024-24-1-130-146

Точечные дефекты в зонах неупорядоченной структуры кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье)

Л. Т. Раков¹, В. Ю. Прокофьев¹, В. А. Коваленкер¹, Л. Д. Зорина²

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35, e-mail: rakovlt@mail.ru

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова (ИГХ) СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а

Поступила в редакцию 20.03.2023 г., принята к печати 15.08.2023 г.

Объект исследования. Изучены состав, свойства и связь точечных дефектов в зонах неупорядоченной структуры кварца с условиями его образования. **Материал и методы.** Материалом для изучения служил кварц месторождений золота Дарасунского рудного поля: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. При проведении сравнительных исследований использовался золоторудный кварц ряда месторождений Северного Казахстана. Регистрация точечных дефектов в кристаллической структуре кварца проводилась методом ЭПР. При интерпретации результатов исследований применялась генетическая информация, заключенная в распределении изоморфных примесей Ge и Ti в кварце. **Результаты.** В исследуемом кварце выявлены две группы парамагнитных центров. Одна из них связана с изоморфными примесями Al, Ti и Ge в зонах кварца с упорядоченной кристаллической структурой, а другая – с точечными дефектами, локализованными в зонах неупорядоченной структуры кварца. Последняя группа включает в себя несколько типов E' -центров, возникающих в кварцевом стекле, и Al-X-центры, обусловленные ионами Al^{3+} , ассоциированными с кислородными вакансиями. Обнаружено, что в случае стабильных термодинамических условий минералообразования между концентрациями Al-X-центров (C_{Al-X}) и E' -центров ($C_{E'}$) устанавливается линейная зависимость. При резком изменении термодинамических условий замечено отклонение точек от зависимости $C_{E'}(C_{Al-X})$. **Выводы.** Вид зависимости $C_{E'}(C_{Al-X})$ определяется термодинамическими условиями минералообразования и может использоваться для выявления случаев неравновесной кристаллизации кварца.

Ключевые слова: кварц, точечные дефекты, генетические свойства, ЭПР, Дарасун

Источник финансирования

Исследования проведены в рамках государственного задания ИГЕМ РАН

Lattice defects in the disordered quartz structure of gold deposits of the Darasun ore field (Eastern Transbaikalia)

Leonid T. Rakov¹, Vsevolod Yu. Prokofiev¹, Vladimir A. Kovalenker¹, Lidiya D. Zorina²

¹Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM), RAS, 35 Staromonetnyi lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: rakovlt@mail.ru

²A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1a Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia

Received 20.03.2023, accepted 15.08.2023

Research subject. The composition, properties, and connection of the lattice defects in the disordered structure of quartz with the conditions of its formation. **Materials and methods.** The quartz of the gold deposits of the Darasun ore field – Darasun, Teremkinskoye, and Talatuy – were studied. For the purpose of comparative analysis, gold-ore quartz from the deposits of Northern Kazakhstan was used. Registration of centers in quartz samples was carried out by the EPR method. When interpreting the obtained results, genetic information consisting in the distribution of substitutional Ge and Ti impurities in quartz was used. **Results.** Two groups of paramagnetic centers were identified in the quartz under study. One of them is associated with substitutional Al, Ti, and Ge impurities in quartz zones with an ordered crystal structure, while the other is associated with the lattice defects localized in the disordered crystal structure of quartz. The latter group includes several types of E' -centers formed in quartz glass and Al-X-centers caused by Al^{3+} ions asso-

Для цитирования: Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Коваленкер В.А., Зорина Л.Д. (2024) Точечные дефекты в зонах неупорядоченной структуры кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье). *Литосфера*, **24**(1), 130–146. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-1-130-146>

For citation: Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Kovalenker V.A., Zorina L.D. (2024) Lattice defects in the disordered quartz structure of gold deposits of the Darasun ore field (Eastern Transbaikalia). *Lithosphere (Russia)*, **24**(1), 130–146. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-1-130-146>

© Л.Т. Раков, В.Ю. Прокофьев, В.А. Коваленкер, Л.Д. Зорина, 2024

ciated with oxygen vacancies. In the case of stable thermodynamic conditions of mineral formation, a linear relationship was established between the concentrations of Al-X-centers (C_{Al-X}) and E'-centers ($C_{E'}$). Under a change in thermodynamic conditions, a deviation of the points from the $C_{E'}(C_{Al-X})$ dependence was observed. *Conclusions.* The type of $C_{E'}(C_{Al-X})$ dependence is determined by the thermodynamic conditions of mineral formation and can be used to identify cases of non-equilibrium solidification of quartz.

Keywords: quartz, lattice defects, genetic properties, EPR, Darasun ore field

Funding information

The research was carried out within the framework of the state task of IGEM RAS

ВВЕДЕНИЕ

Структурные особенности кварца отражают условия его образования и являются важными типоморфными признаками (Юргенсон, 1984, 1996). Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дает возможность выявлять их на микроскопическом уровне, позволяя регистрировать точечные структурные дефекты в кварце (Weil, 1984).

В генетическом анализе кварца наибольшее применение получили изоморфные примеси Ge, Ti и Al, ионы которых замещают Si^{4+} в кристаллической решетке минерала. При радиационном облучении примесные ионы захватывают электроны или дырки и переходят в парамагнитное состояние, образуя Ge-, Ti- и Al-O⁻-центры. Методом ЭПР можно проводить количественные измерения их содержаний N_{Ge} , N_{Ti} и N_{Al} в областях упорядоченной кристаллической структуры кварца, где наблюдается дальний порядок расположения атомов (Экспрессное определение..., 1991). К настоящему времени подтверждена эффективность использования изоморфных примесей в кварце для решения многих генетических задач (Бершов и др., 1975; Раков, 2007; Лютоев, Макеев, 2013).

В частности, в работах (Раков и др., 2019а, б) для месторождений золота Дарасунского рудного поля было показано, что графики зависимостей $N_{Ge}(N_{Ti})$, названные изогенами, объединяют образцы кварца одного генетического типа, кристаллизация которых происходила из минералообразующих растворов близкого состава. При этом отмечалось, что угол их наклона уменьшается с возрастанием температуры кристаллизации кварца.

В зонах неупорядоченной структуры доминирует ближний порядок. Парамагнитные центры, которые в них локализованы, проявляются в спектрах ЭПР в виде уширенных линий или не обнару-

живаются вообще. Поэтому применение изоморфных примесей в генетическом анализе возможно, если они расположены в областях упорядоченной кристаллической структуры кварца. Она возникает после динамической рекристаллизации, протекающей при повышенных температурах (Urai et al., 1986) и вызывающей замещение дефектных микроблоков кварца на более совершенные микроблоки (Григорьев, Жабин, 1975).

Между тем низкотемпературный кварц с зонами неупорядоченной структуры представляет интерес для генетического анализа. Он широко распространен на месторождениях полезных ископаемых и способен нести важную геологическую информацию. Дело в том, что зоны неупорядоченной структуры в меньшей степени подвергались структурным преобразованиям при рекристаллизации кварца и могут сохранять первичные, генетически значимые точечные дефекты. Эта особенность зон неупорядоченной структуры делает их весьма ценным источником информации среди остальных областей минерала. Не исключено, что некоторые из присутствующих там дефектов могут формировать парамагнитные центры и регистрироваться методом ЭПР.

Настоящая работа посвящена выявлению подобных дефектов в кварце и выяснению характера сведений, которые несет их распределение.

ПОДХОДЫ К ПРОВЕДЕНИЮ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ

Кварц для изучения подбирался с таким расчетом, чтобы он одновременно содержал зоны неупорядоченной и упорядоченной кристаллической структуры. Цель такого подбора заключалась в том, чтобы информация, полученная из распределения изоморфных примесей Ge и Ti в зонах упоря-

доченной кристаллической структуры, могла быть использована для оценки генетической значимости искоемых точечных дефектов.

Указанным требованиям отвечает кварц, кристаллизация которого осуществляется в интервале температур от 500 до 350°C. Известно, что при $T < 500^\circ\text{C}$ в кварце еще сохраняются зоны неупорядоченной структуры (Раков и др., 2019а), а при $T > 350^\circ\text{C}$ появляются условия для накопления изоморфных примесей (Раков, 2015). С учетом этого для исследований были выбраны образцы кварца из золото-кварц-сульфидных месторождений золота Дарасун, Теремкинское и Талатуй, приуроченных к Дарасунскому рудному полю (Восточное Забайкалье, Россия). Температуры их формирования в основном были благоприятными для сохранения рассматриваемых точечных дефектов.

К интерпретации результатов исследований привлекались данные, полученные при изучении кварца месторождений золота Северного Казахстана (Степняк, Бестюбе и др.).

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ДАРАСУНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Дарасунское рудное поле расположено на пересечении разломов северо-восточного и северо-западного простираения и приурочено к блоку магматических пород палеозойского возраста (Тимофеевский, 1972). Оно вытянуто на северо-запад вдоль регионального разлома, образуя цепь месторождений: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. Их формирование проходило в пределах единой крупной очагово-купольной структуры длительного развития и завершилось в мезозое. В центральной части очагово-купольной постройки расположен массив пород габбродиорит-амфиболитового комплекса, по периферии наблюдаются выходы диоритов, а также гранитов и аплитов. Результаты исследований месторождений приведены в ряде публикаций (Тимофеевский, 1972; Прокофьев и др., 2000, 2004, 2007; и др.).

Месторождение Дарасун представлено сульфидно-кварцевыми жилами с турмалином и сульфидами, главным образом пиритом и арсенопиритом, с самородным золотом. Жилы и минерализованные зоны локализуются вокруг субвулканической интрузии высококальциевых гранодиорит-порфиоров амуджиканского комплекса юрского возраста. В краевых частях интрузива присутствуют тела эксплозивных брекчий, сцементированных кварцем с турмалином и сульфидной минерализацией. В истории формирования рудных жил месторождения выделяют три основные стадии минералообразования (Ляхов, Дмитриев, 1975; и др.): 1) ранняя (кварц, молибденит, турмалин, пирит, сидерит); 2) продуктивная (кварц, арсенопирит, пирротин, ангидрит, барит, халькопирит, самородное зо-

лото, пирит, сфалерит, галенит, карбонаты доломит-анкеритового ряда, сульфосоли Cu, Pb, Sb, Bi, Ag, сульфотеллуриды и теллуриды Bi, Pb, Ag, Au, сульфоантимониты свинца, антимонит, кальцит); 3) поздняя кварц-карбонатная (кварц, халцедон, кальцит, гетит, флюорит, марказит, реальгар, палыгорскит, гипс). При отложении каждой последующей стадии кварц и другие минералы более ранних стадий частично переотлагаются.

Месторождение Теремкинское образовано комплексом пологих и крутопадающих золотоносных сульфидно-турмалин-кварцевых жил и минерализованных зон с самородным золотом. В формировании минеральных ассоциаций рудных жил нами выделено (Прокофьев и др., 2004) три стадии: раннерудная (ассоциации кварц-турмалин-пирит, кварц-арсенопирит-халькопирит), продуктивная (ассоциации кварц-пирит-халькопирит-золото, кварц-халькопирит-сфалерит-галенит-золото, галенит-матильдит-золото, кварц-блеклая руда-халькопирит-золото-электрум-пирротин, кварц-кальцит-бурнонит-самородный висмут-висмутин-айкинит-галенит-козалит-тетрадимит-золото) и пострудная (кварц-карбонат). Как и на месторождении Дарасун, при отложении каждой последующей стадии наблюдается частичное переотложение кварца и других минералов более ранних стадий.

Месторождение Талатуй сформировано метасоматическими рудными телами с прожилково-вкрапленной минерализацией, сконцентрированными преимущественно в двух залежах. Взаимоотношения минералов руд между собой позволяют наметить общую последовательность кристаллизации минералов. Анортит, куммингтонит, герцинит и ильменит являются реликтовыми минералами вмещающих оруденение габброидов. По ним, главным образом путем метасоматического замещения, развиваются минералы руд. Раньше всех (ранняя стадия) образовались ортоклаз и магнетит, часто в ассоциации с пиритом, вольфрамитом, шеелитом, эпидотом, актинолитом, тремолитом, флогопитом, турмалином, рутилом, кварцем и небольшим количеством высокопробного самородного золота, в отраженном свете имеющего красноватый оттенок. Позднее (основная продуктивная стадия) формировались пирит, гематит, калиевый полевой шпат, мусковит, титанит, турмалин, барит, ангидрит в ассоциации с высокопробным золотом (также имеет красноватый оттенок в кварце, эпидоте и турмалине или желтый – в пирите) и ранним халькопиритом с молибденитом. Трешинообразование сопровождается формированием собственно халькопиритовой ассоциации с пирротин, сфалеритом, зигенитом, глаукотом, мусковитом (серицитом), кварцем, хлоритом и менее высокопробным золотом соломенно-желтого цвета. Затем кристаллизовались минералы висмута и серебра: матильдит, гессит, пильзенит, виттихенит

и другие с кварцем, гидромусковитом и карбонатом. Для поздних сульфидных ассоциаций (поздняя стадия) характерны обрастание халькопирита борнитом (иногда с пиритом), отложение карбонатов, халцедона, редко – гипса и уранинита (Прокофьев и др., 2007). Как и на других месторождениях, проявляется частичное переотложение кварца, которого на месторождении немного.

Анализ флюидных включений в минералах руд позволил оценить интервал температур и давлений, при которых протекало формирование месторождений Дарасунского рудного поля. Для месторождения Дарасун оно описывалось значениями (430–120)°С и (1560–60) бар, для месторождения Теремкинское – (466–118)°С и (410–70) бар, а для месторождения Талатуй – (611–132)°С и (3370–150) бар (Prokofiev et al., 2010).

Предполагается, что данные месторождения в пределах Дарасунского рудного района представляют собой разные уровни глубинности единой рудообразующей системы, от наиболее глубоко залегающего месторождения Талатуй до менее глубокого месторождения Дарасун (Prokofiev et al., 2009). Месторождения различаются масштабами золоторудной минерализации: самыми крупными среди них обладает месторождение Дарасун, средними по масштабу – Талатуй, мелкими – Теремкинское.

ОПИСАНИЕ ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ КВАРЦА

Материалом для исследований являлся кварц различных минеральных ассоциаций месторождений золота Дарасунского рудного поля. Большинство проб кварца содержало ранний кварц из кварц-турмалиновой, кварц-пиритовой и кварц-арсенопиритовой минеральных ассоциаций. Краткое описание этих образцов дано в табл. 1, более подробное – в работах (Раков и др., 2019а, б). Каждому из образцов был присвоен лабораторный номер, который использовался в качестве основного.

При проведении сравнительных исследований использовались образцы кварца месторождений золота Северного Казахстана, которые относятся к позднеордовикской березит-лиственитовой (золото-кварцевой) формации ранних каледонид Степняковского мегасинклиория (Спиридонов, 2014). Изученные образцы кварца этих месторождений представляли собой две фации: гипабиссальную и мезоабиссальную. Описание данных образцов приведено в работе (Раков, 2007).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Кварц для изучения отбирался из образцов пород под бинокляром, перед исследованием методом ЭПР дробился до фракции менее 0.25 мм. Это обеспечивало усреднение изучаемого материала и позволя-

ло избегать ошибок из-за ориентации отдельных зерен кварца или зонального строения минерала.

Перевод изоморфных примесей в парамагнитное состояние осуществлялся путем облучения кварца электронами с энергией 7 МэВ дозой 10^4 Гр на ускорителе.

Спектры ЭПР парамагнитных центров записывались на спектрометре ER-420 с длиной волны электромагнитного излучения $\lambda = 3$ см (фирма Bruker, Германия).

Концентрации центров, связанных с изоморфными примесями Ge и Ti в кварце, определялись по методике (Экспрессное определение..., 1991). Их значения оценивались в абсолютных единицах (сп/г) на основе использования контрольных образцов с известными содержаниями парамагнитных центров. Относительная ошибка этих измерений не превышала 15%. Поиск и оценка содержаний центров в областях неупорядоченной структуры кварца составляли самостоятельную часть исследований, которая проводилась в индивидуальном порядке.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Виды парамагнитных центров в исследованном кварце

Изучение золоторудного кварца Дарасунского рудного поля методом ЭПР показывает присутствие в нем двух основных групп парамагнитных дефектов. Одну из них составляют центры, локализованные в областях упорядоченной кристаллической структуры кварца, а другую – парамагнитные центры в зонах неупорядоченной структуры. К первой группе относятся центры, обусловленные изоморфными примесями Ge, Ti и Al.

Центры, связанные с изоморфными примесями. Обнаружено, что изоморфная примесь титана в исследованном кварце образует Ti(Li)- и Ti(H)-центры с ионами-компенсаторами Li^+ и H^+ . Для изоморфной примеси германия наблюдаются основным Ge(Li)-центры. Доля Ge(H)-центров существенно меньше, а присутствия Ge(Na)-центров не обнаружено вообще. Примесь изоморфного алюминия в спектре ЭПР кварца представлена Al-O⁻-центрами. Вид спектров ЭПР Ge-, Ti- и Al-O⁻-центров неоднократно приводился в ряде публикаций (Раков, 2007; Лютоев, Макеев, 2013; Раков и др., 2019а, б).

Значения концентраций Ge-центров (N_{Ge}) и Ti-центров (N_{Ti}) в кварце месторождений Дарасунского рудного поля приведены в табл. 2. Первая из них отвечает концентрации Ge(Li)-центров, а вторая представляет собой сумму концентраций Ti(Li)- и Ti(H)-центров.

Парамагнитные центры в зонах неупорядоченной структуры кварца. В областях неупорядоченной структуры ионы Ge^{4+} , Ti^{4+} и Al^{3+} часто присутствуют в виде элементов точечных дефек-

Таблица 1. Краткое описание образцов кварца месторождений Дарасунского рудного поля**Table 1.** Short description of samples of quartz deposits of the Darasun ore field

Шифр пробы	Лаб. №	Местоположение	Краткое описание
Месторождение Дарасун (жилы)			
75др85	1	Ж. Разведочная, гор. 160 м	Ранний кварц с пиритом и арсенопиритом
Д705	2	Ж. Морозовская, гор. 310 м	Ранний кварц с пиритом
115/05	3	Ж. Юго-Западная 1, гор. 717 м	Ранний кварц с пиритом и сфалеритом
1141др86	4	Ж. Лебедевская-II, гор. 260 м	Крупнозернистый кварц. В центральной части жилы гнезда пирита, местами турмалин
3908	5	Ж. Пирротиновая, гор. 435 м	Ранний кварц с арсенопиритом
119/05	6	Ж. Улыбка, гор. 717 м	Ранний кварц с пиритом и арсенопиритом
10др94	7	Отвалы Юго-Западной шахты	Продуктивный кварц с халькопиритом и карбонатом, пирит и галенит в единичных зернах
1203др86	8	Ж. Юбилейная, гор. 210 м	Поздний кварц с карбонатом с вкрапленностью пирита и халькопирита
101/05	9	Ж. Юго-Западная 2, гор. 667 м	Ранний кварц с пиритом
564/др85	10	Ж. Лебедевская-II, гор. 109 м	В центральной части кварц, в зальбандах срастание турмалина с кварцем и пиритом
4074	11	Ж. Пирротиновая, 435 м	Ранний кварц с турмалином
ДВ10	12	Ж. Главная, поверхность	Кварц продуктивный с видимым золотом
1188др86	13	Ж. Лебедевская-II, гор. 210 м	Прожилки кварц-карбонат-пирит-турмалинового состава
1273др86	14	Ж. Юбилейная, гор. 210 м	Жила кварц-карбонатного состава с вкрапленностью пирита и халькопирита
1139др85	15	Ж. Лебедевская-II, гор. 260 м	Жила, сложенная пиритом, халькопиритом, сфалеритом, карбонатом, галенитом, кварцем
3019	16	Ж. 2 Электрическая, гор. 385 м	Поздний кварц с карбонатом
931др	17	Ж. Лебедевская-II, гор. 210 м	Турмалин-кварц-пирит-карбонатный прожилок в измененном граните
36/01	18	Отвалы Юго-Западной шахты	Кварц поздний с блеклой рудой
5ВД/94	21	Отвал Юго-Западной шахты	Жила, сложенная кварц-пиритовым агрегатом с малым количеством турмалина
Месторождение Дарасун (эксплозивные брекчии)			
65/01	19	Юго-восточное тело брекчий	Кварц ранний, с пиритом и турмалином
72/07	20	То же	То же
Месторождение Теремкинское			
106	22	Ж. Горняцкая, гор. 155 м	Прожилки кварца с пиритом в слабо измененных габбро с зеркалами скольжения
5/01(мол) 5/01(пр)	23 23а	Жила № 2, гор. 205 м	Кварц-турмалиновая жила с сульфидами и золотом
422т82	24	Ж. Горняцкая, гор. 105 м	Кварц с турмалином и пиритом
1107т82	25	Ж. Горняцкая, гор. 305 м	Жила карбонат-кварц-турмалин-пирит-арсенопиритового состава
14шт87	26	Ж. Горняцкая, гор. 295 м	Жила пирит-халькопирит-кварцевого состава с примесью галенита и сульфосолей
1106т82	27	Ж. Горняцкая, гор. 305 м	Кварц с пиритом и турмалином в окварцованных мелкозернистых гранитах
878т82	28	Ж. Горняцкая, гор. 155 м	Карбонат-кварц-турмалин-пиритовая жила. Вмещающие породы – измененное габбро

Таблица 1. Окончание

Table 1. Ending

Шифр пробы	Лаб. №	Местоположение	Краткое описание
2424шт82	29	Ж. № 2, гор. 205 м	Брекчия: обломки кварца, сцементированного раздробленным измененным габбро
571т82	30	Ж. Вера, гор. 205 м	Кварц-карбонат-турмалин-сульфидная (пирит, халькопирит, блеклые руды) жила
11/01	31	Жила № 2, гор. 205 м	Сульфидная жила с кварцем
724/шт87	32	Рудное поле, канава 70, поверхность	Массивный молочно-белый кварц с сульфидной минерализацией
920т82	33	Ж. Горняцкая, гор. 205 м	Кварц-сульфидная жила мощностью 3–10 см. Контакты тектонические
165т82	34	Ж. Горняцкая, гор. 105 м	Кварц с пиритом и халькопиритом
1239т82	35	Ж. Горняцкая, гор. 255 м	Кварц-турмалин-пирит-халькопиритовая жила
746т81(пр) 746т81(сах)	36 36а	Ж. Горняцкая, гор. 205 м	Кварц-халькопирит-галенитовая жила в хлоритизированном габбро. Кварц ожелезнен
Месторождение Талатуй			
33/10	37	Рудная зона 3, карьер № 2	Кварц-пиритовый прожилок
58тл84	38	Шахта, гор. 600 м, рудная зона № 2	Кварцевый прожилок с пиритом в окварцованном граните
154/05	39	Рудная зона № 2, канава 9	Кварц продуктивный с халькопиритом и борнитом
4211тл	40	Шахта, гор. 660 м, рудная зона № 3	Кварцевые прожилки с пиритом, турмалином и видимым золотом
163/05	41	Рудная зона № 3, карьер	Кварц с пиритом и турмалином
30/01	42	То же	Кварц-турмалиновая жила с пиритом
5/10	43	Рудная зона № 2, карьер	Кварц-турмалиновый прожилок
152/05	44	рудная зона № 2, канава 9	Кварц продуктивный с пиритом и халькопиритом
15/10 15/10а 15/10в	45 45а 45б	Рудная зона № 2, карьер	Кварц с халькопиритом. Кварц с молибденитом. Кварц
67/07	46	То же	Кварцевая жила
23/01	47	Рудная зона № 3, карьер	Поздний кварц-пиритовый прожилок
28/10	48	То же	Кварцевый прожилок с халькопиритом и пиритом

тов сложного строения. Последние могут образовывать парамагнитные центры и регистрироваться методом ЭПР (Weil, 1984). Один из них, названный нами Al-X, является, вероятно, результатом взаимодействия изоморфных ионов Al^{3+} с кислородными вакансиями (Раков, 2007). Сигнал этого центра совместно с линиями Al-O⁻-центров образует общий спектр ЭПР, связанный с изоморфной примесью Al в золоторудном кварце (рис. 1).

Две интенсивные линии, располагающиеся в левой части рисунка, принадлежат Al-O⁻-центрам. Одна из линий была использована в качестве реперной при оценке концентраций этих центров. Ее амплитуда обозначена как I_{Al} . Линии меньшей интенсивности в правой части фрагмента отвечают Al-X-центрам. Не вызывает сомнений, что они яв-

ляются лишь частью спектра, который скрыт под интенсивными линиями Al-O⁻-центров. Амплитуда этого спектра увеличивается при радиационном облучении кварца, а его структура не изменяется при переходе от образца к образцу.

Количественная оценка концентраций Al-X-центров в кварце невозможна из-за отсутствия полных сведений об их спектре ЭПР. Однако качественная оценка интенсивности спектра может проводиться по амплитуде одной из его линий, обозначенной на рис. 1 как I_{Al-X} . Ее величина сравнивалась с величиной амплитуды I_{Al} , и это отношение использовалось нами для качественной оценки соотношений концентраций Al-X- и Al-O⁻-центров. Значения C_{Al-X}/C_{Al} для исследованных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения концентраций парамагнитных центров в образцах кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля**Table 2.** Values of concentrations of paramagnetic centers in quartz samples of gold deposits of the Darasun ore field

Шифр пробы	Лаб. №	N_{Ge} 10^{15} , сп/г	N_{Ti} 10^{16} , сп/г	$C_{\text{Al-X}}/C_{\text{Al}}$	C_{Es} 10^{14} , сп/г
Месторождение Дарасун (жилы)					
75др85	1	1.4	0.6	0.182	4.4
Д705	2	<0.2	<0.1	0.166	3.3
115/05	3	0.2	0.4	0.156	4.8
1141др86	4	1.1	0.4	0.134	3.7
3908	5	0.7	0.9	0.125	3.3
119/05	6	0.4	0.5	0.109	4.4
10др94	7	1.4	0.5	0.106	3.7
1203др86	8	0.9	0.2	0.103	3.3
101/05	9	0.5	0.5	0.093	3.3
564/др85	10	0.7	1.3	0.070	3.5
4074	11	0.7	0.9	0.061	3.3
ДВ10	12	0.5	<0.1	0.048	3.5
1188др86	13	1.0	0.6	0.091	6.4
1273др86	14	1.3	0.4	0.115	7.6
1139др85	15	0.7	0.4	0.133	9.6
3019	16	0.9	1.0	0.131	2.3
931др	17	1.0	0.5	0.082	9.6
36/01	18	1.3	0.7	0.070	6.0
5ВД/94	21	1.3	0.3	0.032	3.5
Месторождение Дарасун (брекчия)					
65/01	19	1.9	3.9	~0.020	4.8
72/07	20	1.7	4.8	~0.020	4.4
Месторождение Теремкинское					
106	22	0.2	0.3	0.244	3.7
5/01(молоч)	23	0.3	0.3	0.143	2.9
5/01(прозр)	23а	0.4	0.3	0.115	2.0
422т82	24	<0.2	<0.1	0.095	1.7
1107т82	25	1.0	0.5	0.070	1.2
14шт87	26	0.4	0.2	0.070	1.8
1106т82	27	0.4	0.3	0.067	2.3
878т82	28	0.2	0.1	0.043	2.1
2484шт82	29	0.4	<0.1	0.034	2.7
571т82	30	0.6	0.7	0.025	1.8
11/01	31	0.6	0.4	0.018	1.9
724/шт87	32	0.6	0.5	0.015	1.2
920т82	33	0.8	<0.1	0.016	1.2
165т82	34	0.9	0.4	0.012	2.3
1239т82	35	1.2	1.3	0.014	5.6
746т81(прозр)	36	0.8	<0.1	0.044	3.7
746т81(сахар)	36а	1.4	0.6	0.040	19.0

Таблица 2. Окончание

Table 2. Ending

Шифр пробы	Лаб. №	N_{Ge} 10^{15} , сп/г	N_{Ti} 10^{16} , сп/г	$C_{\text{Al-X}}/C_{\text{Al}}$	C_{Es} 10^{14} , сп/г
Месторождение Талатуй					
33/10	37	0.7	0.5	<0.010	0.4
58тл84	38	1.7	1.7	~0.020	2.5
154/05	39	9.1	3.1	<0.020	1.8
4211тл	40	1.3	0.5	0.010	42.0
163/05	41	3.6	9.5	<0.020	1.4
30/01	42	0.5	0.3	<0.020	6.0
5/10	43	4.7	6.0	<0.005	2.5
152/05	44	4.9	3.4	<0.007	2.3
15/10	45	9.2	1.6	<0.020	4.0
15/10а	45а	6.0	10.7	<0.020	2.1
15/10в	45в	5.0	5.5	<0.020	1.8
67/07	46	4.0	6.2	<0.020	1.2
23/01	47	5.5	1.6	0.018	6.0
28/10	48	3.2	3.2	0.012	1.4

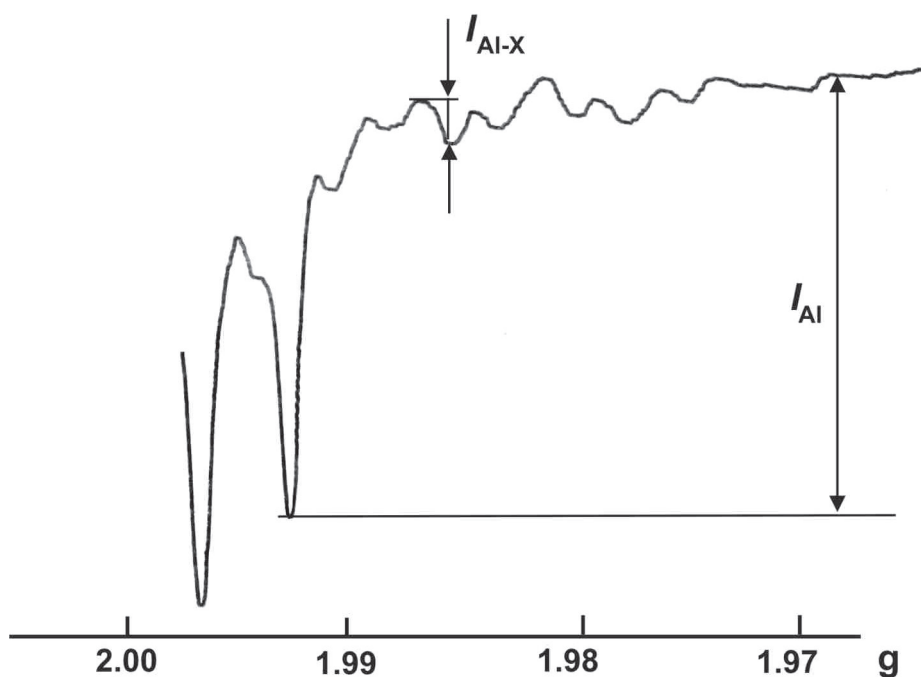


Рис. 1. Фрагмент спектра ЭПР золоторудного кварца месторождений Восточного Забайкалья, содержащий линии Al-O⁻ и Al-X-центров.

Указаны амплитуды реперных линий, используемые для оценки соотношения концентраций этих центров.

Fig. 1. Fragment of the EPR spectrum of gold-ore quartz deposits of Eastern Transbaikalia, containing lines of Al-O⁻ and Al-X-centers.

The amplitudes of reference lines used to estimate the ratio of concentrations of these centers are indicated.

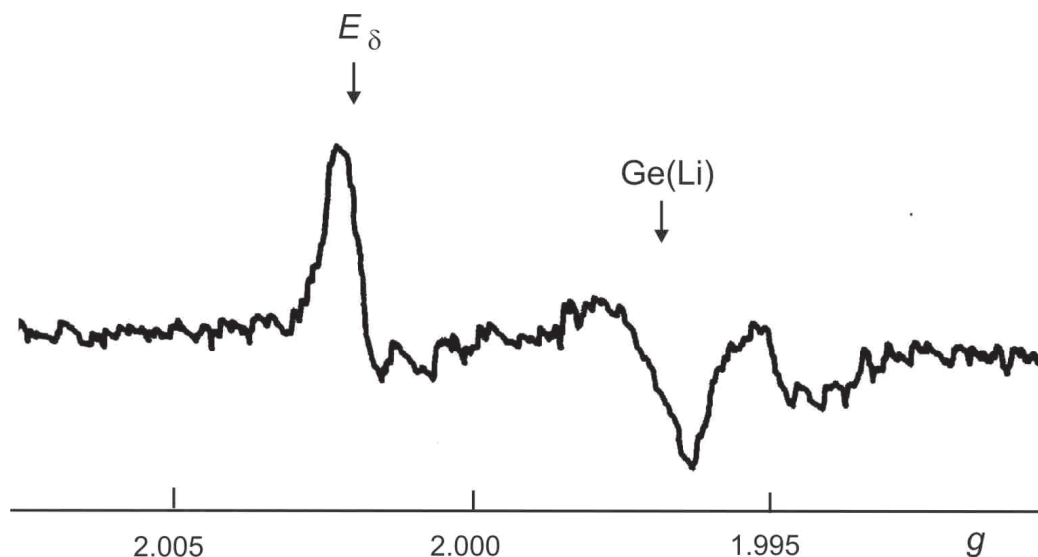


Рис. 2. Спектр ЭПР E_δ -центров в кварце месторождений золота Восточного Забайкалья.

Расположенная рядом со спектром линия обусловлена сигналом ЭПР Ge(Li)-центров.

Fig. 2. EPR spectrum of E_δ -centers in quartz of gold deposits of Eastern Transbaikalia.

The line located next to the spectrum is caused by the EPR signal of Ge(Li) centers.

Выбранный параметр C_{Al-X}/C_{Al} является показателем. Он отражает соотношение содержания структурной примеси Al в зонах неупорядоченной и упорядоченной структуры кварца. В работе (Раков и др., 2019а) было показано, что величина C_{Al-X}/C_{Al} может использоваться для оценки низких степеней рекристаллизации минерала.

Кроме Al-X-центров в зонах неупорядоченной структуры исследуемого кварца обнаружено присутствие нескольких типов E' -центров. Их природа обусловлена одиночными кислородными вакансиями в кристаллической структуре SiO_2 (Weil, 1984).

Состав обнаруженных E' -центров оказался неоднородным. Некоторые из них были характерны только для кварца, другие – только для кварцевого стекла. Наибольший интерес вызывает тип E' -центров, образующийся в кварце после отжига в муфельной печи при температуре $900^\circ C$ и последующего радиационного облучения дозой 10^4 Гр. Спектроскопические характеристики выявленного сигнала (рис. 2) позволяют отнести этот тип парамагнитных дефектов к E_δ -центрам, возникающим в кварцевых стеклах (Griscom, 2011). Для оценки их концентрации использовалась одиночная линия с шириной менее 0.1 мТ и фактором спектроскопического расщепления $g \approx 2.002$. Эта линия, отвечающая 90% концентрации E_δ -центров, является основной в их спектре ЭПР (Buscarino et al., 2007).

В то же время асимметричный вид линии с $g \approx 2.002$ свидетельствует о присутствии в образ-

цах золоторудного кварца других типов E' -центров, прежде всего E_γ (Griscom, 2011). Они также возникают в кварцевом стекле и потому имеют близкий к E_δ генетический смысл. Линии ЭПР этих центров накладываются друг на друга, и различить их сложно. Поэтому, говоря о концентрации E' -центров (C_{Es}) в зонах неупорядоченной структуры кварца, будем подразумевать их сложный состав (символ “s” от silica).

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что значения C_{Es} для исследованных образцов кварца могут существенно различаться.

Корреляционные связи между концентрациями парамагнитных центров

Установлено, что взаимосвязь между концентрациями центров проявляется как для областей упорядоченной кристаллической структуры кварца, так и для зон неупорядоченной.

Корреляционная связь между концентрациями Ge- и Ti-центров. График зависимости $N_{Ge}(N_{Ti})$ для кварца Дарасунского рудного поля демонстрируется на рис. 3. Видно, что для каждого из месторождений график состоит из двух изоген, имеющих большей частью линейный вид. Точки 33, 36 и 29 на рис. 3б отвечают образцам кварца из измененных пород (см. табл. 1) и при построении изогены II не учитывались. Обращает на себя внимание, что углы наклона изоген и их положение в графическом пространстве разные.

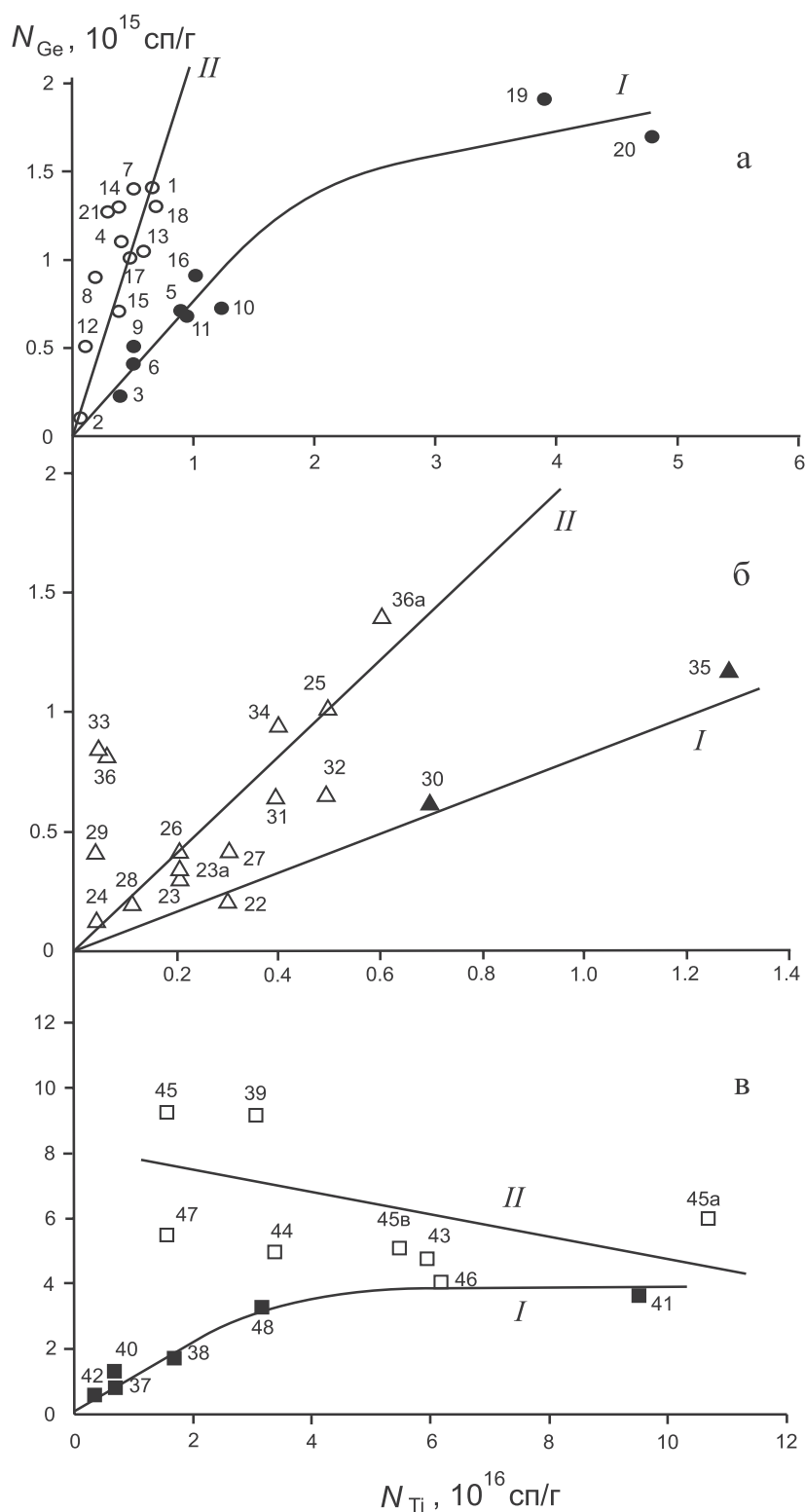


Рис. 3. Графики зависимости между концентрациями Ge- и Ti-центров в кварце месторождений Дарасун (а), Теремкинское (б) и Талатуй (в).

Пояснения см. в тексте.

Fig. 3. Graphs of the dependence between the concentrations of Ge- and Ti-centers in the quartz of the Darasun (a), Teremkinskoye (б) and Talatui (в) deposits.

See text for explanations.

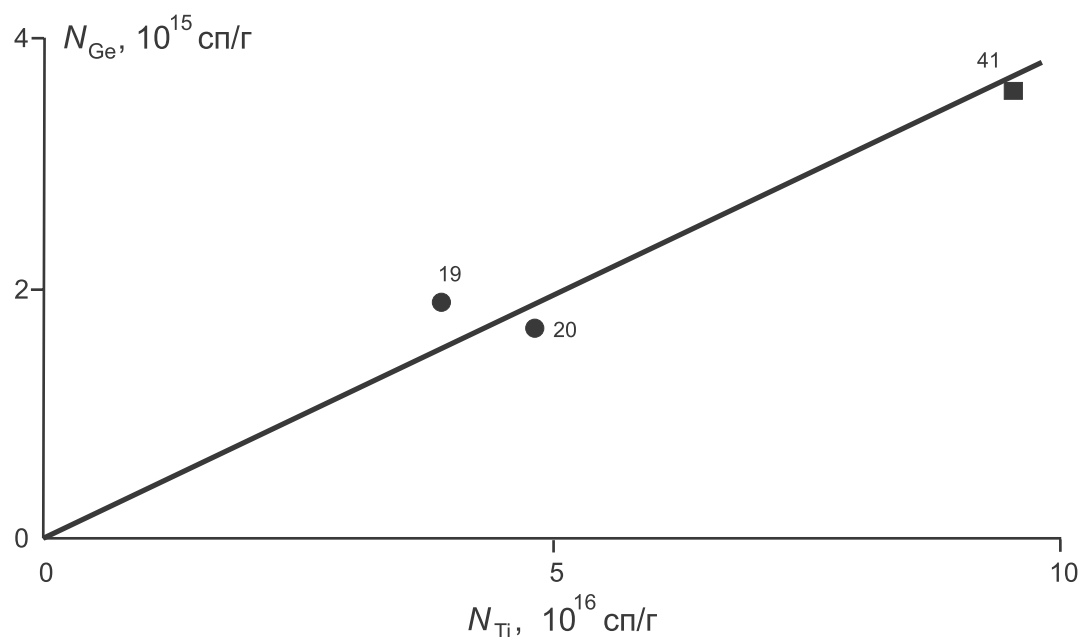


Рис. 4. График зависимости $N_{Ge}(N_{Ti})$ для образцов кварца 41, 19 и 20, с которыми связана нелинейность изоген I на рис. 3а, в.

Пояснения см. в тексте.

Fig. 4. Graph of the dependence of $N_{Ge}(N_{Ti})$ for quartz samples 41, 19 and 20, causing isogen I nonlinearity in Fig. 3a, в.

See text for explanations.

Для месторождений Дарасун и Теремкинское изогены I и II имеют положительный угол наклона (см. рис. 3а, б). К тому же для изоген I угол наклона меньше, что указывает на более высокую температуру образования отвечающих им образцов кварца. Интересно, что изогены для месторождений Дарасун и Теремкинское практически полностью совпадают друг с другом. Каждая из изоген одного месторождения повторяется на графике $N_{Ge}(N_{Ti})$ для другого месторождения. Единственная деталь, которая не воспроизводится на другом графике, — нелинейность изогены I для месторождения Дарасун. Она вызвана присутствием на изогене точек 19 и 20, отвечающих образцам кварца с высокими значениями N_{Ti} и относительно низкими концентрациями Ge-центров.

Для месторождения Талатуй наблюдаются также две изогены (см. рис. 3в). Одна из них имеет положительный угол наклона (прямая I), а другая — отрицательный (прямая II). Причем изогену I образуют в основном образцы кварца из рудной зоны № 3 месторождения, а изогену II — образцы кварца из зоны № 2 (см. табл. 1). Для изогены I , построенной для кварца месторождения Талатуй (см. рис. 3в), вновь отмечается нелинейность. На этот раз она связана с положением точки, соответствующей обр. 41, с высоким содержанием Ti-центров и низким значением N_{Ge} .

Случаи нелинейности изоген $N_{Ge}(N_{Ti})$ противостоят представлениям о линейном характере взаимосвязи между концентрациями изоморфных примесей в генетически близких образцах кварца (Раков, Шурига, 2009). Можно предположить, что данная нелинейность объясняется особыми условиями кристаллизации обр. 19, 20 и 41. В пользу этой версии говорит тот факт, что для них может быть построена отдельная изогена (рис. 4). Она, как и другие изогены с положительным углом наклона, проходит через начало координат и имеет минимальный угол наклона. Отсюда ясно, что кристаллизация обр. 19, 20 и 41 проходила при более высокой температуре, чем кристаллизация других образцов кварца.

В работе (Раков и др., 2019б) было показано, что изогены I и II описывают образцы кварца, кристаллизация которых проходила на более раннем и более позднем этапах минералообразования соответственно. Последние, очевидно, отвечают раннему и позднему этапам гидротермального рудообразования на месторождениях Дарасунского рудного поля (Прокофьев и др., 2000). Образцы, выпадающие из этой закономерности, как выясняется, носят следы раннего, самого высокотемпературного процесса формирования рудного поля.

Для образцов кварца других минеральных ассоциаций значимых отклонений от изоген $N_{Ge}(N_{Ti})$

не наблюдается. Соответственно, нельзя выделить изогены, отвечающие каждой из них. Отсюда следует, что процесс переотложения кварца приводит к нивелированию структурных особенностей минерала, характерных для этих ассоциаций.

Связь между концентрациями центров в зонах неупорядоченной структуры. Другая корреляционная связь наблюдается между величинами C_{Es} и C_{Al-X}/C_{Al} (рис. 5). Ее характер ранее изучался в кварце жильных золото-кварцевых месторождений Северного Казахстана (Раков, 2007). Закономерности, установленные в этих исследованиях, представляют интерес для настоящей работы и позволяют делать обобщающие выводы. Поэтому данные, полученные ранее, и новые результаты рассматривались совместно.

На рис. 5а дан график зависимости $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ для золото-кварцевых месторождений Северного Казахстана. На нем прямая 1 отвечает месторождениям гипабиссальной фации, а прямая 2 – месторождениям мезоабиссальной фации. Точки на этих прямых соответствуют образцам кварца разных месторождений: 2, 4 – Кварцитовые Горки; 6, 36 – Бестюбе-центр; 10, 12, 13, 37, 38 – Степняк; 16, 17 – Северное Карасу; 14 – Новоднепровское.

График на рис. 5а демонстрирует, что основным фактором, определяющим вид зависимости $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ является фациальная принадлежность кварца. При одних и тех же значениях C_{Al-X}/C_{Al} концентрация E' -центров в кварце месторождений гипабиссальной фации выше, чем в кварце месторождений мезоабиссальной фации.

Графики зависимости $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ для золоторудного кварца месторождений Дарасунского рудного поля помещены на рис. 5б–г. На них залитыми и пустыми маркерами отмечены точки, лежащие на изогенах I и II графика $N_{Ge}(N_{Ti})$ соответственно (см. рис. 3). Причем точки, обозначенные залитыми маркерами, для месторождения Дарасун и почти все точки для месторождения Теремкинское образуют прямые линии. В то же время часть точек не подчиняются этим закономерностям и лежат выше линий.

Построение графика зависимости $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ для месторождения Талатуй оказалось невозможным из-за предельно низких концентраций Al-X-центров в большинстве образцов кварца (см. рис. 5г). Тем не менее по значениям C_{Es} они сопоставимы с кварцем месторождений Дарасун и Теремкинское. Более того, встречаются образцы с аномально высокими концентрациями дефектов E_s : обр. 42, 45, 47 и особенно обр. 40. Последний отобран из центральной, самой богатой по содержанию золота рудной зоны месторождения Талатуй.

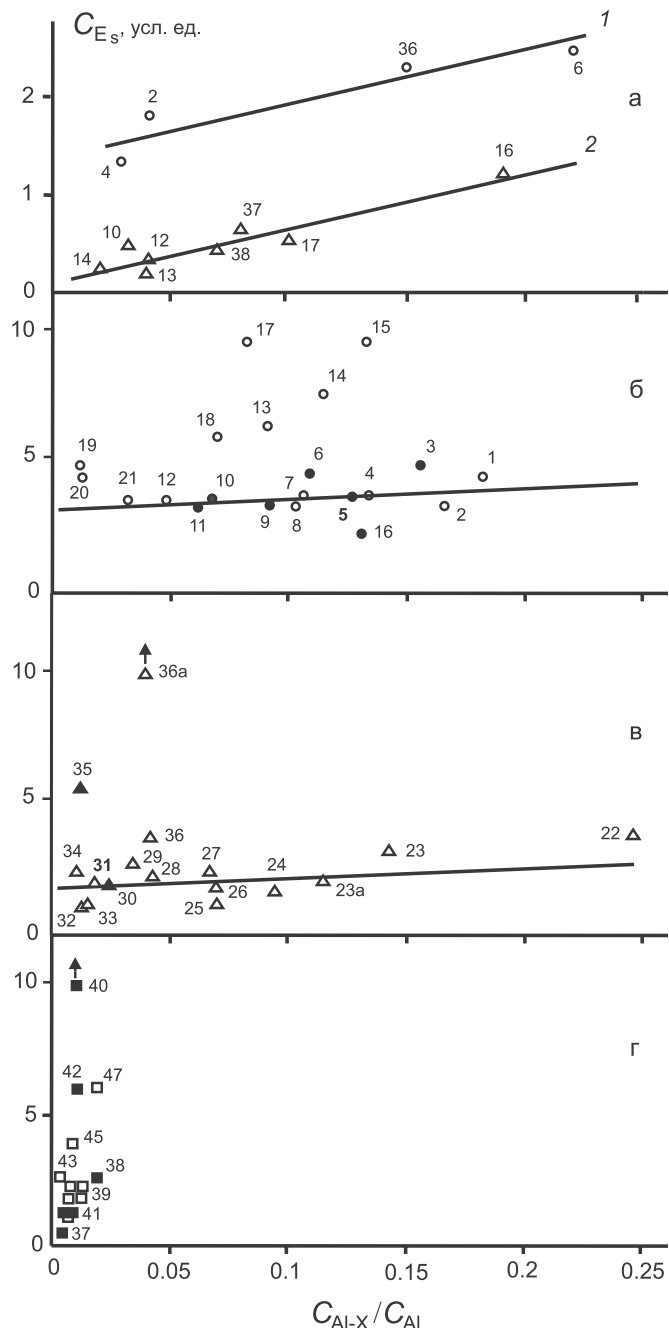


Рис. 5. Взаимосвязь между концентрациями Al-X- и E' -центров в зонах дефектности кварца месторождений золота Степнякской группы Северного Казахстана (а) и месторождений Дарасунского рудного поля: Дарасун (б), Теремкинское (в) и Талатуй (г).

Пояснения см. в тексте.

Fig. 5. The relationship between the concentrations of Al-X- and E' -centers in the quartz defect zones of the gold deposits of the Stepnyak group of Northern Kazakhstan (a) and the deposits of the Darasun ore field: Darasun (b), Teremkinskoye (v) and Talatuy (r). See text for explanations.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
ИССЛЕДОВАНИЙОбщие закономерности поведения точечных
дефектов

Графики на рис. 3, 5 описывают один и тот же процесс – изменение концентраций точечных дефектов при рекристаллизации кварца. В первом случае речь идет об изоморфной примеси Ge, а во втором – о дефектах E_s . При этом в качестве показателей степени рекристаллизации кварца выступают параметры N_{Ti} и C_{Al-X}/C_{Al} соответственно.

Действительно, величина концентрации изоморфного титана является индикатором температуры образования кварца (Бершов и др., 1975) и может использоваться для оценки степени его рекристаллизации (Раков и др., 2019а). Поэтому график зависимости $N_{Ge}(N_{Ti})$ следует рассматривать как иллюстрацию поведения в этом процессе изоморфной примеси Ge, локализованной в областях упорядоченной кристаллической структуры кварца.

Однако величина C_{Al-X}/C_{Al} также отражает степень рекристаллизации кварца (Раков и др., 2019а), только в отличие от значения N_{Ti} она не возрастает с ее повышением, а уменьшается. Поэтому график $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ можно считать демонстрацией поведения при рекристаллизации дефектов E_s в зонах неупорядоченной структуры кварца.

Таким образом, поведение точечных дефектов в зонах неупорядоченной структуры при рекристаллизации кварца имеет общие черты с поведением изоморфных примесей в областях упорядоченной кристаллической структуры, хотя на графике ей отвечает другая направленность. Если развитию процесса рекристаллизации кварца на изогенах $N_{Ge}(N_{Ti})$ соответствует смещение точек слева направо, то на изогенах $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ – наоборот, справа налево. Это связано с тем, что с повышением степени рекристаллизации величина C_{Al-X}/C_{Al} не возрастает, как N_{Ti} , а уменьшается. Исчезновение дефектов Al-X при рекристаллизации подтверждает факт локализации их в зонах неупорядоченной структуры кварца.

Факторы, определяющие взаимосвязь
точечных дефектов в кварце

Несмотря на схожесть поведения точечных дефектов в областях упорядоченной кристаллической структуры кварца и в зонах неупорядоченной структуры, причины корреляционной связи между их концентрациями разные.

Влияние геохимических условий минералообразования на взаимосвязь изоморфных примесей. В областях упорядоченной кристаллической структуры ионы Li^+ и Na^+ для изоморфных

примесей являются важнейшими спарринг-дефектами (Раков, 2007). Они служат ионами-компенсаторами для точечных дефектов, образованных с участием изоморфных примесей, и способствуют их стабильному существованию в кристаллической решетке кварца (Weil, 1984).

Из результатов работы (Раков, Шурига, 2009) следует, что между концентрациями изоморфных примесей устанавливается линейная корреляционная связь, если поступление ионов-компенсаторов из внешней среды в кварц осуществляется с постоянной скоростью. Данное условие выполняется при контакте кварца с флюидом постоянного состава. Поэтому точки, расположенные на изогенах $N_{Ge}(N_{Ti})$ (см. рис. 3), отвечают кварцу, сформированному в закрытой системе минералообразования при стабильных геохимических условиях. В этой ситуации изогены $N_{Ge}(N_{Ti})$ приобретают вид прямых линий с положительным углом наклона. Исключение составляет изогена II для месторождения Талатуй, природа которой не ясна.

Дрейф точек на графиках зависимости $N_{Ge}(N_{Ti})$ связан с изменением геохимических условий минералообразования. В таком случае из-за воздействия гидротермального раствора другого состава скорость поступления ионов-компенсаторов в кварц меняется. В результате нарушается баланс между концентрациями изоморфных примесей, образующихся в кварце при рекристаллизации, и происходит отклонение точек от изоген $N_{Ge}(N_{Ti})$. Вероятно, этим можно объяснить смещение точек 33, 36 и 29 вверх от изогены II на рис. 3б. Тем более что отвечающие им образцы кварца были отобраны из измененных пород, а изучение одного из них методом LA-ICP-MS показало присутствие аномально высокого количества лития.

Влияние термодинамических условий минералообразования на взаимосвязь точечных дефектов Al-X и E_s . В зонах неупорядоченной структуры складывается иная ситуация. Анализ графика $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ для кварца месторождений Северного Казахстана (см. рис. 5а) показывает, что линейная корреляционная связь между величинами C_{Es} и C_{Al-X}/C_{Al} слабо зависит от геохимических особенностей месторождений. Первостепенное влияние на нее оказывают термодинамические условия минералообразования.

В самом деле, только так можно объяснить присутствие на одних и тех же изогенах точек, соответствующих образцам кварца разных месторождений. Оно говорит о том, что положение точек на графике зависимости $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ определяется не геохимическими условиями минералообразования, меняющимися от месторождения к месторождению, а термодинамическими условиями. Последние при переходе от одной фации к другой закономерным образом изменяются, что, видимо, и обуславливает появление новых изоген.

Из этого можно заключить, что точки, лежащие на изогенах $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$, соответствуют образцам кварца, сформированным в стабильных термодинамических условиях. Наличие таких изоген для кварца золоторудных месторождений Северного Казахстана указывает, что их образование протекало в схожей обстановке. Данный вывод согласуется с результатами работы (Спиридонов, 2014), в которой отмечается, что формирование золоторудных месторождений Северного Казахстана протекало в условиях относительно закрытой системы минералообразования на фоне постепенного снижения температуры.

Интересно, что изогены $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ для месторождений гипабиссальной и мезоабиссальной фаций параллельны друг другу (см. рис. 5а). Подобное расположение изоген часто наблюдается и для графиков зависимостей между концентрациями изоморфных примесей. Оно объясняется параллельным перемещением изоген в графическом пространстве по мере установления структурно-динамического равновесия между этими примесями (Раков, Шурига, 2009). Перемещение изоген $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$, по всей видимости, вызвано повышением температуры минералообразования с глубиной.

Изменение термодинамических условий минералообразования должно приводить к дрейфу точек на графике зависимости $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$. Видимо, подобный случай реализуется на месторождении Дарасун, для которого наблюдается отклонение большого количества точек вверх от изогены $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ (см. рис. 5б). Оно свидетельствует, что в образцах кварца, отвечающих этим точкам, возникают повышенные концентрации точечных дефектов E_s .

Можно предположить, что появление таких образцов вызвано ускоренной кристаллизацией кварца. На это указывают особенности формирования дефектов E_s .

Формирование точечных дефектов E_s в кварце

Возникновение дефектов E_s в кварце, прогретом при $T = 900^\circ\text{C}$, указывает, что во время отжига кремнезем в зонах неупорядоченной структуры приобретает свойства кварцевого стекла. Здесь, очевидно, сказывается влияние рассеянных примесей, локализованных в виде отдельных атомов или молекул, на свойства кварца. Ранее методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что их присутствие в больших количествах вызывает переход кварца в вязкотекучее состояние уже при $T \geq 400^\circ\text{C}$ (Раков и др., 2016).

Образование зон неупорядоченной структуры, обогащенных рассеянными примесями, связано с малой изоморфной емкостью кристаллической структуры кварца. По нашим оценкам, максимальная концентрация изоморфных примесей в квар-

це не может превышать значения 0.05%. Больше содержание рассеянных примесей тормозит раскристаллизацию кремнезема, т. е. его переход из аморфного состояния в кристаллическое. Чем оно выше, тем более длительным должен быть процесс формирования кварца, чтобы могла произойти дифференциация рассеянных примесей и образовался кремнезем необходимой чистоты. Только тогда возникают монокристаллические зерна кварца, а вытесненные из кремнезема примеси скапливаются на их границах.

В противном случае процесс перехода кремнезема из аморфного состояния в кристаллическое протекает не до конца. В кварце появляются зоны неупорядоченной структуры, где сохраняется значительное количество рассеянных примесей. При $T = 900^\circ\text{C}$ такие зоны преобразовываются в кластеры плавленого кварца, а локализованные в них кислородные вакансии регистрируются методом ЭПР как парамагнитные центры E_s , E_γ и др.

Отсюда следует, что основной вклад в создание условий для образования дефектов E_s вносит неполная раскристаллизация кремнезема. Она может наблюдаться при неравновесной кристаллизации кварца, когда диффузионные процессы реализуются не в полной мере и кремнезем не успевает освободиться от избыточных примесей. Подобные случаи возникают во время скачкообразных изменений PT -условий минералообразования. В частности, это может иметь место при прохождении рудоносного флюида через термодинамический геохимический барьер. Резкое изменение значений PT -параметров способствует не только отложению рудного вещества, но и ускоренной кристаллизации кварца, сопровождающейся неполной раскристаллизацией кремнезема. Поэтому повышенные содержания C_{Es} в кварце могут служить их индикатором.

Не столь значительные концентрации C_{Es} в других образцах кварца связаны с их более медленной кристаллизацией. Тем не менее во всех образцах кварца месторождений Северного Казахстана и Дарасунского рудного поля точечные дефекты E_s присутствуют, что говорит о сохранении в них различных количеств нераскристаллизованного кремнезема. Как видим, он не исчезает полностью даже при кристаллизации кварца, близкой к равновесной. Данный результат подтверждает тот факт, что равновесная кристаллизация отвечает случаю бесконечно малой скорости охлаждения и всецело не может быть реализована в природе.

Случай неравновесной кристаллизации кварца Дарасунского рудного поля

Анализ изоген $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ на рис. 5 и изоген $N_{Ge}(N_{Ti})$ на рис. 3 позволяет обнаружить и объяснить причины неравновесной кристаллизации не-

которых образцов кварца месторождений Дарасунского рудного поля.

Месторождение Дарасун. Здесь ускоренная кристаллизация наблюдается только для образцов 13–15, 17, 18, сформированных на позднем этапе минералообразования (см. рис. 5б). Этот этап проявился главным образом на верхних уровнях рудообразующей системы месторождения, где имелись условия для охлаждения магматического флюида, его расслоения и разбавления метеорными водами (Раков и др., 2019б). Обусловленное ими ускоренное остывание флюида могло приводить к пересыщению раствора и ускорению кристаллизации кварца.

Впрочем, на кристаллизацию большинства образцов кварца позднего этапа (обр. 1, 2, 4, 7, 8, 12, 21) перечисленные факторы не повлияли. Они вместе с образцами раннего этапа (обр. 3, 5, 6, 9–11, 16) образуют на рис. 5б общую изогену $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$. Ранний этап протекал на нижних горизонтах месторождения в условиях относительно закрытой системы минералообразования (Раков и др., 2019а, б). Поэтому можно считать, что эта изогена описывает кварц, образованный в стабильных термодинамических условиях.

Месторождение Теремкинское. Ускоренное охлаждение минералообразующего раствора является причиной неравновесной кристаллизации кварца и на месторождении Теремкинское.

Действительно, от изогены $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ на рис. 5в отклоняются только две точки, отвечающие обр. 35 и 36а. Но эти образцы являются самыми высокотемпературными на месторождении, поскольку расположены на правом краю изоген $N_{Ge}(N_{Ti})$ (см. рис. 3б). Отсюда вытекает, что повышенные содержания точечных дефектов E_s в обр. 35 и 36а вызваны остыванием раствора в начале раннего и позднего этапов минералообразования соответственно. Очевидно, что ускоренная кристаллизация кварца в это время определялась градиентом температур горячего раствора и холодной вмещающей породы.

Сравнение графиков на рис. 5б, в показывает, что изогены $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ для месторождений Теремкинское и Дарасун параллельны. Причем первая из них располагается ниже второй, что подтверждает более высокотемпературные условия образования месторождения Теремкинское, установленные методом термобарогеохимии.

Месторождение Талатуй. Невозможность построения изогены $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ для кварца месторождения Талатуй вызвана термическим разрушением дефектов Al-X. Однако дефекты E_s в нем сохраняются и могут использоваться в генетическом анализе кварца.

Аномально высокие концентрации C_{Es} присутствуют в тех образцах кварца, которые соответствуют точкам на левых краях изоген $N_{Ge}(N_{Ti})$, т. е. в обр. 40, 42, 45 и 47 (см. рис. 3в, 5г). Это означа-

ет, что ускоренная кристаллизация кварца из руд месторождения Талатуй имеет место при наиболее низких температурах. Можно допустить, что она отвечает переотложению кварца в условиях поздних наложенных гидротермально-метасоматических процессов, широко развитых на месторождении (Прокофьев и др., 2007).

Термическая устойчивость точечных дефектов Al-X и E_s

Данные о распределении точечных дефектов Al-X и E_s в кварце месторождения Талатуй позволяют судить об их термической устойчивости. В кварце, образованном при $T > 500^\circ\text{C}$, дефекты Al-X практически отсутствуют. В то же время в таких образцах не обнаруживается резкого спада концентраций дефектов E_s .

Объяснением высокой сохранности дефектов E_s в кварце, похоже, является их связь с рассеянными примесями. Независимо от температуры образования кварца эти примеси способны сохраняться в зонах неупорядоченной структуры. При лабораторном отжиге кварца при $T = 900^\circ\text{C}$ такие зоны переходят в состояние кварцевого стекла, что порождает образование дефектов E_s . Поэтому значения C_{Es} , по сути, отражают количество в кварце избыточных примесей, связанных с неполной кристаллизацией кремнезема.

ВЫВОДЫ

1. В зонах неупорядоченной структуры кварца золоторудных месторождений Дарасунского рудного поля обнаружены генетически значимые точечные дефекты Al-X и E_s . Первые из них связаны с изоморфными ионами Al^{3+} , находящимися в ассоциации с кислородными вакансиями, вторые обусловлены группой кислородных вакансий в зонах кварцевого стекла, появляющихся в кварце после высокотемпературного прогрева.

2. Установлено, что для образцов кварца, сформировавшихся в стабильных термодинамических условиях, существует линейная корреляционная связь между концентрациями точечных дефектов Al-X и E_s . Отклонение точек от графика зависимости $C_{Es}(C_{Al-X}/C_{Al})$ может указывать на неравновесную кристаллизацию кварца. Совместное использование точечных дефектов в областях, отличающихся по степени упорядоченности структуры, расширяют возможности генетического анализа кварца методом ЭПР.

3. Обнаружена различная сохранность дефектов Al-X и E_s в кварце, образованном при $T > 500^\circ\text{C}$. Если дефекты Al-X претерпевают безвозвратное разрушение, то дефекты E_s могут по-прежнему индуцироваться и использоваться в генетическом анализе кварца.

4. Дано объяснение случаям неравновесной кристаллизации кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля. Полученные результаты показывают, что повышенные концентрации точечных дефектов E_s перспективны для практического использования в качестве признака ускоренной кристаллизации 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.
- Григорьев Д.П., Жабин А.Г. (1975) Онтогенез минералов. М.: Наука, 339 с.
- Лютеев В.П., Макеев А.Б. (2013) Структурные элементы-примеси в кварце песчаников Пижемской депрессии (Средний Тиман). *Литосфера*, (4), 110-120.
- Ляхов Ю.В., Дмитриев Л.К. (1975) Физико-химические условия минералообразования на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) по включениям в минералах. *Минерал. сб. Львовского ун-та*, (29), вып. 4, 17-22.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матиль Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф. (2000) Генетические особенности золотосульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). *Геология рудн. месторождений*, **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). *Геология рудн. месторождений*, **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). *Геология рудн. месторождений*, **49**(1), 37-76.
- Раков Л.Т. (2007) Научные основы применения структурных дефектов в кварце в качестве индикатора минералообразования. Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М.: ВИМС, 329 с.
- Раков Л.Т. (2015) Роль германия в изоморфизме в кварце. *Геохимия*, (2), 174-186.
- 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. *Геология рудн. месторождений*, **61**(1), 75-96. <https://doi.org/10.31857/S0016-777061175-96>
- 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. *Геология рудн. месторождений*, **61**(2), 72-92. <https://doi.org/10.31857/S0016-777061272-92>
- Раков Л.Т., Дубинчук В.Т., Скамницкая Л.С., Щипцов В.В. (2016) Подвижные примеси в кварце Карело-Кольского региона. *Тр. КарНЦ. Сер. Геология докембрия*, (10), 100-118. <https://doi.org/10.17076/geo377>
- Спиридонов Э.М. (2014) Новые данные по минералогии месторождений плутогенной золото-кварцевой формации Северного Казахстана. Ч. 1. *Новые данные о минералах*, **49**, 58-75.
- Тимофеевский Д.А. (1972) Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, 260 с.
- Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. (1991) Методические рекомендации. М.: ВИМС, 16 с.
- Юргенсон Г.А. (1996) Зависимость совершенства кристаллического строения жильного кварца от условий его образования. *Докл. АН*, **349**(3), 372-375.
- Юргенсон Г.А. (1984) Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 149 с.
- Buscarino G., Agnello S., Gelardi F.M., Parlato A. (2007) Electron paramagnetic resonance investigation on the hyperfine structure of the E_s center in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*, **353**(5), 518-521. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.019>
- Griscom D.L. (2011) Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis. *J. Non-Cryst. Solids*, **357**(8), 1945-1962. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.011>
- 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. Proceedings of the international symposium*. Novosibirsk, 251-254.
- Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selector S.L. (2010) Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia, Russia). *Econ. Geol.*, **105**(2), 395-416. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.2.395>
- Urai J.L., Means W.D., Lister G.S. (1986) Dynamic recrystallization of minerals. *Mineral and Rock Deformation: Laboratory Studies. V. 36*. (Ed. by B.E. Hobbs, H.C. Heard). Washington: American Geophysical Union, 161-199. <https://doi.org/10.1029/GM036p0161>
- 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.)
- Buscarino G., Agnello S., Gelardi F.M., Parlato A. (2007) Electron paramagnetic resonance investigation on the hyperfine structure of the E_s center in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*, **353**(5), 518-521. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.019>
- Express determination by EPR of the contents of isomorphic impurities in samples of quartz raw materials (1991)

- Methodological recommendations. Moscow, VIMS, 16 p. (In Russ.)
- Grigoriev D.P., Zhabin A.G. (1975) Ontogeny of minerals. Moscow, Nauka Publ., 339 p.
- Griscom D.L. (2011) Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis. *J. Non-Cryst. Solids*, **357**(8), 1945-1962. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2010.11.011>
- Lyakhov Yu.V., Dmitriev L.K. (1975) Physico-chemical conditions of mineral formation at the Darasun gold deposit (Eastern Transbaikalia) by inclusions in minerals. *Mineral. Coll. Lvov University*, (29), iss. 4, 17-22. (In Russ.)
- Lyutov V.P., Makeev A.B. (2013) Structural elements-impurities in quartz sandstones of the Pyzhem depression (Middle Timan). *Lithosphere (Russia)*, (4), 110-120. (In Russ.)
- Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Baksheev I.A., Grichuk D.V., Krasnov A.N., Selektor S.L. (2009) Vertical mineralogical-geochemical zoning of Mesozoic Transbaikalia fluid-magmatic gold systems. *Large igneous Provinces of Asia, Mantle Plumes and Metallogeny. Proceedings of the international symposium*. Novosibirsk, 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., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selektor S.L. (2010) Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia, Russia). *Econ. Geol.*, **105**(2), 395-416. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.2.395>
- Prokofiev V.Yu., Zorina L.D., Baksheev I.A., Plotinskaya O. Yu., Kudryavtseva O.E., Ishkov Yu.M. (2004) Minerals and Formation Conditions of Ores of the Teremkin Gold Deposit (Eastern Transbaikalia Region, 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., Akinfiyev N.N., Baksheev I.A., Krasnov A.N., Yurgenson G.A., Trubkin N.V. (2007) Composition, Formation Conditions, and Genesis of the Talatui Gold Deposit, the Eastern Transbaikalia Region, 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. (2007) Scientific foundations of the use of structural defects in quartz as an indicator of mineral formation. Dr. geol.-min. sci. diss. Moscow, VIMS, 329 p. (In Russ.)
- Rakov L.T. (2015) Role of germanium in isomorphic substitutions in quartz. *Geochem. Int.*, **53**(2), 171-181 (translated from *Geokhimiya*, (2), 174-186). <https://doi.org/10.1134/S0016702914120088>
- 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>
- Rakov L.T., Dubinchuk V.T., Skamnitskaya L.S., Shchiptsov V.V. (2016) Mobile impurities in quartz of the Karelo-Kola region. *Proceedings of the Karelian Scientific Center. Precambrian Geology series*, (10), 100-118. (In Russ.) <https://doi.org/10.17076/geo377>
- 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. (2019b) 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>
- Spiridonov E.M. (2014) New data on mineralogy of deposits of plutogenic gold quartz formation of Northern Kazakhstan. Pt I. *New data on Minerals*, **49**, 57-73 (translated from *Novye dannye o mineralakh*, **49**, 58-75).
- Timofeevsky D.A. (1972) Geology and mineralogy of the Darasun gold ore region. Moscow, Nedra Publ., 260 p. (In Russ.)
- Urai J.L., Means W.D., Lister G.S. (1986) Dynamic recrystallization of minerals. *Mineral and Rock Deformation: Laboratory Studies*. V. 36. (Ed. by B.E. Hobbs, H.C. Heard). Washington, American Geophysical Union, 161-199. <https://doi.org/10.1029/GM036p0161>
- 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.
- Yurgenson G.A. (1984) Typomorphism and ore bearing of vein quartz. Moscow, Nedra Publ., 149 p. (In Russ.)
- Yurgenson G.A. (1996) Dependence of the perfection of the crystalline structure of vein quartz on the conditions of its formation. *Dokl. AN*, **349**(3), 372-375. (In Russ.)