

УДК 553.08:549:53/54

DOI: 10.24930/2500-302X-2025-25-5-1161-1175

Влияние условий минералообразования на распределение примесей Ge и Ti в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля

Л. Т. Раков¹, В. Ю. Прокофьев¹, В. А. Коваленкер¹, Е. А. Минервина¹, 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 25.10.2024 г., принята к печати 23.12.2024 г.

Объект исследования. Изучались закономерности распределения примесей Ge и Ti в золоторудном кварце. **Материал и методы.** Материалом для изучения служил кварц месторождений золота Дарасунского рудного поля: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. Определение валовых содержаний примесей германия (C_{Ge}) и титана (C_{Ti}) в кварце проводилось методом LA-ICP-MS, измерение концентраций изоморфных примесей Ge и Ti в кристаллической структуре минерала осуществлялось методом ЭПР. **Результаты.** Обнаружено, что между значениями валовых концентраций C_{Ge} и C_{Ti} в кварце существует корреляционная связь, которая может иметь вид обратного или прямо пропорциональной зависимости. Показано, что в первом случае кварц при кристаллизации захватывает преимущественно ионы Ge^{2+} , а во втором случае – ионы Ge^{4+} . Рассматривается модель, согласно которой вхождение ионов Ge^{2+} в кварц происходит по механизму формирования сложных алюминиевых комплексов $GeAl_2O_4$. Распад таких комплексов при рекристаллизации кварца приводит к выносу из него примеси Ge и захвату примеси Ti. **Выводы.** Выдвигается предположение, что соотношение содержаний ионов Ge^{2+} и Ge^{4+} в кварце отражает их соотношение в минералообразующем растворе и связано с окислительно-восстановительной обстановкой. На этом основании вид зависимости между валовыми содержаниями примесей Ge и Ti в кварце предлагается использовать в качестве индикатора условий минералообразования.

Ключевые слова: золоторудный кварц, примеси Ge и Ti, ЭПР, LA-ICP-MS, окислительно-восстановительная обстановка

Источник финансирования

Исследования проведены в рамках государственного задания ИГЕМ РАН 121041500233-0

Influence of mineral formation conditions on the distribution of Ge and Ti impurities in quartz of Darasun gold deposits

Leonid T. Rakov¹, Vsevolod Yu. Prokofiev¹, Vladimir A. Kovalenker¹, Elena A. Minervina¹, Lidiya D. Zorina²

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

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

Received 25.10.2024, accepted 23.12.2024

Research subject. The distribution regularities of Ge and Ti 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 germanium (C_{Ge}) and titanium (C_{Ti}) impurities in quartz were determined by the LA-ICP-MS method; the contents of substitutional Ge and Ti impurities in the crystal lattice of the mineral were studied by the EPR method. **Results.** A correlation between the gross concentrations of C_{Ge} and C_{Ti} in quartz was determined. This correlation can take the form of an inversely proportional or directly proportional relationship. In the former case, quartz during crystallization captures predominantly Ge^{2+} ions, and, in the latter case, Ge^{4+} ions. A model according to which the entry of Ge^{2+} ions into quartz occurs through the formation of complex aluminum complexes $GeAl_2O_4$ is considered. The disintegration of such complexes during the recrystallization of quartz leads to the removal of Ge impurity and the capture of Ti impurity. **Conclu-**

Для цитирования: Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Коваленкер В.А., Минервина Е.А., Зорина Л.Д. (2025) Влияние условий минералообразования на распределение примесей Ge и Ti в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля. *Литосфера*, 25(5), 1161–1175. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1161-1175>. EDN: IBTXAI

For citation: Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Kovalenker V.A., Minervina E.A., Zorina L.D. (2025) Influence of mineral formation conditions on the distribution of Ge and Ti impurities in quartz of Darasun gold deposits. *Lithosphere (Russia)*, 25(5), 1161–1175. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1161-1175>. EDN: IBTXAI

© Л.Т. Раков, В.Ю. Прокофьев, В.А. Коваленкер, Е.А. Минервина, Л.Д. Зорина, 2025

sions. It is suggested that the ratio of the contents of Ge^{2+} and Ge^{4+} ions in quartz reflects their ratio in the mineral-forming solution and is associated with the oxidation-reduction environment. On this basis, the type of relationship between the gross contents of Ge and Ti impurities in quartz is proposed to be used as an indicator of mineral formation conditions.

Keywords: gold ore quartz, Ge and Ti impurities, EPR, LA-ICP-MS, oxidation-reduction environment

Funding information

The research was carried out within the framework of the state assignment of IGEM RAS 121041500233-0

ВВЕДЕНИЕ

Кварц широко распространен в природе и, являясь сквозным минералом, обладает высокой устойчивостью к воздействию внешних факторов, что делает его особо ценным носителем генетической информации. В качестве генетических индикаторов обычно выбирают структурные характеристики минерала (Юргенсон, 1984).

В последнее время в этих целях часто стали использовать концентрации изоморфных примесей Al, Ge и Ti в кварце. Их образование связано внедрением ионов Al^{3+} , Ge^{4+} и Ti^{4+} в кристаллическую структуру минерала вместо ионов Si^{4+} . При радиационном облучении кварца эти ионы захватывают электроны или дырки, образуя парамагнитные Al–O^{•–}, Ge- и Ti-центры. Регистрация указанных центров может осуществляться методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), что дает возможность количественно оценивать концентрации изоморфных примесей алюминия (N_{Al}), германия (N_{Ge}) и титана (N_{Ti}) в кварце.

В предыдущих исследованиях показано, что значения этих концентраций отражают различные стороны минералообразования. В частности, установлено, что концентрации Ti-центров несут информацию о температурных условиях кристаллизации кварца (Бершов и др., 1975), а сравнительный анализ распределения изоморфных примесей позволяет выделять генетические группы кварца (Раков, Шурига, 2009), определять этапы и стадии формирования рудных месторождений (Раков и др., 2019), оценивать качество кварцевого сырья (Лютюев, Макеев, 2013; Лютюев и др., 2016) и решать другие задачи.

Эффективность использования структурных свойств кварца в геологических исследованиях зависит от изученности процессов внедрения приме-

сей Al, Ge и Ti в минерал и взаимодействия точечных дефектов друг с другом. Для примеси Al подобные вопросы рассматривались в работе (Раков и др., 2023). В ней исследовались образцы кварца золоторудных месторождений Дарасунского рудного поля: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. В этих образцах обнаружено присутствие сложных алюминиеских комплексов, возникновение которых обусловлено высокими содержаниями ионов металлов в минералообразующем растворе. Новые сведения о примеси Al в указанной работе получены благодаря комплексному изучению кварца методами ЭПР и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS).

Для примесей Ge и Ti в кварце золоторудных месторождений Дарасунского рудного поля аналогичных исследований не проводилось. Между тем эти примеси способны нести не менее ценную генетическую информацию. В настоящей работе методами ЭПР и LA-ICP-MS исследуются закономерности их распределения в образцах кварца месторождений золота Дарасун, Теремкинское и Талатуй и оценивается генетическая значимость полученных результатов.

ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАРАСУН, ТЕРЕМКИНСКОЕ И ТАЛАТУЙ

Месторождения Дарасун, Теремкинское и Талатуй, где отбирались образцы кварца для исследований, локализованы в непосредственной близости друг от друга и являются основными золоторудными месторождениями Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье). Они приурочены к блоку палеозойских магматических пород и расположены на пересечении разломов северо-восточного и северо-западного простирания. Форми-

рование месторождений происходило в результате деятельности единой магматогенно-флюидной минеральной системы юрского возраста, связанной с внедрением гранодиорит-порфиров Амуджикано-Сретенского комплекса (Тимофеевский, 1972; Прокофьев и др., 2000). Тем не менее каждое из них характеризуется рядом геолого-минералогических особенностей.

Месторождение Дарасун образует сульфидно-кварцевые жилы с турмалином и сульфидами, содержащими самородное золото. Рудные жилы и минерализованные зоны сконцентрированы вокруг субвулканической интрузии высококальциевых гранодиорит-порфиров амуджиканского комплекса юрского возраста. В периферийных областях интрузива располагаются тела эксплозивных брекчий, где кварц сцементирован с турмалином и сульфидной минерализацией.

В формировании минеральных ассоциаций рудных жил месторождения Дарасун, как и других месторождений Дарасунского рудного поля, можно выделить три основные стадии (Ляхов, Дмитриев, 1975). На месторождения Дарасун проявляются стадии: ранняя (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–козалин–тетрадимит–золото) и пострудная (кварц–карбонат).

На Теремкинском месторождении отмечается наличие крутопадающих и пологих золотоносных сульфидно-турмалин-кварцевых жил, а также минерализованных зон. Выделяются следующие стадии формирования минеральных ассоциаций рудных жил: 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–козалин–тетрадимит–золото) и пострудная (кварц–карбонат) (Прокофьев и др., 2004).

В работе (Раков и др., 2019) для месторождений Дарасун и Теремкинское выделены два этапа минералообразования, протекающие в разное время и на разных глубинах.

Месторождение Талатуй представлено метасоматическими рудными телами с прожилково-вкрапленной минерализацией, которые группируются в основном в двух залежах – рудных зонах № 2 и 3. Последовательность кристаллизации минералов на месторождении носит сложный характер. На ранней стадии по реликтовым минералам

габброидов, вмещающих оруденение, развивались ортоклаз и магнетит, часто в ассоциации с пиритом, вольфрамитом, шеелитом, эпидотом, актинолитом, тремолитом, флогопитом, турмалином, рутилом, кварцем и небольшим количеством высокопробного самородного золота. На продуктивной стадии образовывались пирит, гематит, калиевый полевой шпат, мусковит, титанит, турмалин, барит, ангидрит в ассоциации с высокопробным золотом и ранним халькопиритом с молибденитом. При трещинообразовании на этой стадии формировалась халькопиритовая ассоциация с пирротинитом, сфалеритом, зигенитом, глаукоцитом, мусковитом (серицитом), кварцем, хлоритом и менее высокопробным золотом, а позднее – минералов висмута и серебра: матильдита, гессита, пильзенита, виттихенита и других с кварцем, гидромусковитом и карбонатом. На поздней стадии происходило обрастание халькопирита борнитом (иногда с пиритом), отложение карбонатов, халцедона, редко – гипса и уранинита (Прокофьев и др., 2007).

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ

Исследовался кварц, представляющий основные этапы рудообразования и рудные тела рассматриваемых месторождений. Геологическое описание изученных образцов кварца приведено в табл. 1. Для простоты каждому из них присвоен лабораторный номер, который использовался при построении графиков и анализе полученных данных.

Для месторождения Дарасун в перечень образцов для изучения включены пробы кварца из кварцевых жил и тел эксплозивных брекчий. Учитывалось, что на месторождении имели место две стадии рекристаллизации кварца, происходившие при разных температурах (Раков и др., 2023). По этой причине отобранные из него образцы кварца разбиты на две выборки (А и В), соответствующие разным стадиям рекристаллизации. Выборку А составляли образцы 1, 5, 11, 13 и 18, ко второй выборке относились обр. 4, 9, 12, 15, 17 и 21 (см. табл. 1). Кварц выборки А формировался при более высоких температурах и содержал повышенные концентрации сложных алюминиевых комплексов.

На две выборки были разбиты и образцы кварца из месторождения Талатуй. Одна из них отвечала рудной зоне № 3, а другая – рудной зоне № 2 месторождения. Учитывалось, что формирование кварца в этих зонах также проходило при различных термодинамических и геохимических условиях (Прокофьев и др., 2007; Раков и др., 2023).

Напротив, для месторождения Теремкинское принципиальных различий в условиях формирования кварца не выявлено (Раков и др., 2023). В соответствии с этим данное месторождение в исследованиях представлено одной выборкой кварца.

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

Проба	Лаб. №	Местоположение	Краткое описание
Месторождение Дарасун (жилы)			
75др85	1	Ж. Разведочная, гор. 160 м	Ранний кварц с пиритом и арсенопиритом
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
101/05	9	Ж. Юго-Западная 2, гор. 667 м	Ранний кварц с 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
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		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		
Месторождение Теремкинское			
106	22	Ж. Горняцкая, гор. 155 м.	Прожилки кварца с пиритом в слабоизмененных габбро с зеркалами скольжения
5/01	23	Жила № 2, гор. 205 м	Кварц-турмалиновая жила с сульфидами и золотом
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
878т82	28	Ж. Горняцкая, гор. 155 м	Карбонат-кварц-турмалин-пиритовая жила. Вмещающие породы – измененное габбро
2424шт82	29	Ж. № 2, гор. 205 м	Брекчия: обломки кварца, сцементированного раздробленным измененным габбро
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
165т82	34	Ж. Горняцкая, гор. 105 м	Кварц с пиритом и халькопиритом
1239т82	35	Ж. Горняцкая, гор. 255 м	Кварц-турмалин-пирит-халькопиритовая жила
Месторождение Талатуй (рудная зона № 2)			
154/05	39	Рудная зона № 2, канава 9	Кварц продуктивный с халькопиритом и борнитом
15/10	45	Рудная зона № 2, карьер	Кварц с халькопиритом
15/10в	45в		Кварц
67/07	46		Кварцевая жила
Месторождение Талатуй (рудная зона № 3)			
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
4211тл	40	Шахта, гор. 660 м, рудная зона № 3	Кварцевые прожилки с пиритом, турмалином и видимым золотом
30/01	42	Рудная зона № 3, карьер	Кварц-турмалиновая жила с пиритом
28/10	48		Кварцевый прожилок с халькопиритом и пиритом

ПОДХОДЫ К ПРОВЕДЕНИЮ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКА АНАЛИЗА

При решении поставленной задачи главное внимание уделялось изучению взаимосвязи между концентрациями примесей Ge и Ti в кварце, способной нести важную информацию об условиях минералообразования (Раков, Шурига, 2009). Считалось, что решающее влияние на распределение примесей Ge и Ti может оказывать рекристаллизация кварца (Раков и др., 2023). Ранее отмечалось, что она протекает после кристаллизации минерала и приводит к замене дефектных микроблоков кварца на более совершенные (Григорьев, Жабин, 1975).

Исследование взаимосвязи между концентрациями примесей проводилось отдельно – сначала для валовых содержаний C_{Ge} и C_{Ti} , а затем для концентраций изоморфных примесей N_{Ge} и N_{Ti} , локализованных в зонах совершенной кристаллической структуры.

Валовые содержания примесей Ge и Ti в каждом исследованном образце измерялись методом LA-ICP-MS на масс-спектрометре X-Series II. Препарат исследуемой пробы вводился в масс-спектрометр в потоке смеси аргона в виде аэрозоля, ионизация препарата осуществлялась в индуктивно-связанной плазме. Лазерная абляция выполнялась с помощью лазерной приставки NWR-213, диаметр кратера выжигания – 80 мкм, глубина выжигания – 35 мкм. Для расчета концентраций элементов использовалась калибровка, рассчитанная по стандартным образцам NIST-610, NIST-612, NIST-614. Порог обнаружения элементов составлял 0.1 нг/г, относительная ошибка измерений не превышала 10%.

Оценка концентраций изоморфных примесей Ge и Ti проводилась методом ЭПР с использованием навесок поликристаллического кварца, облученных электронами с энергией 7 МэВ на ускорителе. Для перевода максимального количества изоморфных примесей Ge и Ti парамагнитное состояние выбрана доза облучения, равная 10 кГр.

Спектры ЭПР Ge- и Ti-центров в исследуемых образцах кварца регистрировались на спектрометре ER-420 (“Bruker”) в диапазоне $\lambda = 3$ см при температурах 300 и 77 К соответственно. Концентрации центров в кварце оценивались с применением образцов сравнения с известным их содержанием. Значения концентраций изоморфных примесей Ge и Ti рассчитывались по методике (Экспрессное определение..., 1991) с ошибкой не более 15%.

Исследование взаимосвязи между концентрациями примесей Ge и Ti заключалось в рассмотрении графиков зависимостей между их значениями. Таким же образом изучалось и взаимоотношение содержаний Ge- и Ti-центров. Вид графиков обоих типов определялся по линиям тренда, построенным в Excel в режиме линейной аппроксимации. При

их построении учитывался характер исследуемых процессов и выбирались случаи максимального соответствия трендовой модели исходным данным.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Вариации валовых содержаний примесей Ge и Ti в кварце

При определении валовых содержаний примесей Ge и Ti в кварце методом LA-ICP-MS выявлен значительный разброс результатов измерений.

Для приближения полученных результатов к истинным значениям измеряемых величин использовались данные анализа нескольких зерен кварца (от 3 до 6). Оценка величин C_{Ge} и C_{Ti} проводилась по средним значениям результатов измерений. При усреднении результаты измерений, многократно превышающие другие значения, исключались из рассмотрения. Границей отсеечения служило трехкратное превышение над средним значением среди остальных содержаний. Считалось, что появление подобных выбросов обусловлено присутствием в кварце примесей Ge и Ti в форме минеральных микровключений. Число таких проб составляло не более 15% общего количества исследованных образцов кварца.

Кроме того, для повышения достоверности измерений анализ содержания Ti в кварце проводился с использованием сигналов двух его изотопов – ^{47}Ti и ^{49}Ti .

Принятые меры позволили уменьшить разброс результатов измерений. Так, для примеси Ge коэффициенты вариации данных анализа не превышали значения 0.33 почти в 90% случаев. Однако для примеси Ti достигнуть такого показателя не удалось. Большая часть результатов ее анализа характеризовалась коэффициентами вариации выше 0.33. Это указывало на неравномерное, зональное распределение примеси Ti в образцах кварца.

Результаты оценки значений C_{Ge} и C_{Ti} в кварце методом LA-ICP-MS даны в табл. 2.

Спектры ЭПР и оценка концентраций изоморфных примесей Ge и Ti

Изучение спектров ЭПР показало присутствие в них различных типов парамагнитных центров, связанных с изоморфными примесями Ge и Ti в кварце. Ввиду этого при оценке значений N_{Ge} и N_{Ti} учитывался их состав и в первую очередь принимались во внимание парамагнитные дефекты с наиболее высокими концентрациями.

Обнаружено, что изоморфная примесь Ge образует преимущественно парамагнитные центры, известные как $[Ge^{3+}(C)/Li]$ с ионами-компенсаторами Li^+ (Maskey, 1963). Поэтому они использованы для количественного измерения concentra-

Таблица 2. Результаты измерений валовых содержаний (C_{Ge} , C_{Ti}) и концентраций изоморфных (N_{Ge} , N_{Ti}) примесей Ge и Ti в образцах кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля, проведенных методами LA-ICP-MS и ЭПР, г/т

Table 2. Results of joint determinations of gross contents (C_{Ge} , C_{Ti}) and substitutional Ge and Ti impurities concentrations (N_{Ge} , N_{Ti}) in the studied quartz samples of Darasun ore field gold deposits by LA-ICP-MS and EPR methods, ppm

Проба	Лаб. №	C_{Ge}	C_{Ti}	N_{Ge}	N_{Ti}
Месторождение Дарасун (жила)					
75др85	1	7.3	17	0.14	0.6
1141др86	4	7.0	11	0.11	0.4
3908	5	13	10	0.07	0.9
101/05	9	6.0	15	0.05	0.5
4074	11	3.0	26	0.07	0.9
ДВ10	12	13	<п/о.	0.05	<0.1
1188др86	13	6.0	14	0.10	0.6
1139/85	15	12	10	0.07	0.4
3019	16	8.3	49	0.09	1.0
931др	17	5.7	14	0.10	0.5
36/01	18	6.7	14	0.13	0.7
5ВД/94	21	5.0	9.0	0.13	0.3
Месторождение Дарасун (эксплозивная брекчия)					
65/01	19	5.7	41	0.19	3.9
72/07	20	8.0	158	0.17	4.8
Месторождение Теремкинское					
106	22	2.0	26	0.02	0.3
5/01	23	2.3	16	0.03	0.2
1107/т82	25	5.0	13	0.10	0.5
14шт87	26	1.7	12	0.04	0.2
878т82	28	2.0	13	0.02	0.1
2484шт82	29	4.7	11	0.04	<0.1
11/01	31	3.0	15	0.06	0.4
724шт87	32	2.0	16	0.06	0.5
165т82	34	3.0	13	0.09	0.4
1239т82	35	6.0	10	0.12	1.3
Месторождение Талатуй (рудная зона № 2)					
154/05	39	5.0	45	0.91	3.1
15/10	45	7.0	42	0.92	1.6
15/10в	45в	3.0	47	0.50	5.5
67/07	46	2.0	52	0.40	6.2
Месторождение Талатуй (рудная зона № 3)					
33/10	37	2.0	9.0	0.07	0.5
58тл84	38	4.3	61	0.17	1.7
4211тл	40	2.0	8.0	0.13	0.5
30/01	42	2.3	13	0.05	0.3
28/10	48	4.7	69	0.32	3.2

ций изоморфной примеси Ge. Спектр ЭПР центров $[\text{Ge}^{3+}(\text{C})/\text{Li}]$ приведен на рис. 1а.

Изоморфная примесь Ti в исследованных образцах кварца представлена парамагнитными центрами $[\text{TiO}_4/\text{Li}^{+}]^0$ и в меньшей степени $[\text{TiO}_4/\text{H}^{+}]^0$ (Wright et al., 1963). Для первого из них ионом-компенсатором

служит Li^{+} , а для второго – H^{+} . Содержание изоморфной примеси Ti оценивалось по их суммарной концентрации. Спектры ЭПР этих центров, часто обозначаемых как Ti(Li) и Ti(H), демонстрируются на рис. 1б.

Значения концентраций N_{Ge} и N_{Ti} в образцах кварца приводятся в табл. 2.

Взаимосвязь между валовыми содержаниями примесей Ge и Ti в кварце

Установлено, что валовые содержания примесей Ge и Ti в образцах исследованного кварца изменяются закономерным образом. Характер этой взаимосвязи различен для образцов кварца разных выборок.

Для кварца рудной зоны № 3 месторождения Талатуй наблюдается линейная зависимость величин C_{Ge} от значений C_{Ti} . На графике $C_{Ge}(C_{Ti})$ она описывается прямой линией 1 с положительным углом наклона (рис. 2). Для всех других выборок кварца зависимости между концентрациями примесей обратно пропорциональны.

В случаях образцов кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй и кварца месторождения Дарасун графику зависимости $C_{Ge}(C_{Ti})$ отвечают прямые линии с близкими отрицательными углами наклона (линии 2–4 на рис. 2). Причем выборкам А и В кварца из месторождения Дарасун соответствуют разные прямые линии (линии 3 и 4).

Для кварца месторождения Теремкинское, представленного наибольшим числом образцов, график зависимости $C_{Ge}(C_{Ti})$ также может быть описан прямой линией практически с тем же углом наклона (линия 5 на рис. 2).

При построении графиков зависимости $C_{Ge}(C_{Ti})$ не учитывались образцы кварца 19, 20 и 16, отобранные на месторождении Дарасун, и обр. 22 из месторождения Теремкинское. В работе (Раков и др., 2023) указывалось, что они имеют особую природу образования.

Образцами 19 и 20 (ромбы на рис. 2) представлены эксплозивные брекчии месторождения Дарасун. Ранее показано, что им свойственна генетическая двойственность (Раков и др., 2019). По характеру распределения изоморфных примесей Ge и Ti эти образцы могут быть отнесены к первичному магматогенному кварцу, сформированному при внедрении интрузии (Раков и др., 2024), а по распределению валовых содержаний примесей Al и Li проявляют близость к кварцу месторождения Талатуй (Раков и др., 2023).

Образцы 16 и 22 содержат аномально высокие валовые содержания Al и Li (Раков и др., 2023). Причиной обогащения образцов 16 и 22 примесями является перекристаллизация кварца. Об этом свидетельствуют изменения в породах и рудах, из которых выбраны образцы. Механизмы столь стремительного обогащения кварца примесями при перекристаллизации требуют отдельного рассмотрения.

Взаимосвязь между концентрациями изоморфных примесей Ge и Ti

Существование корреляционной связи для концентраций изоморфных примесей Ge и Ti в квар-

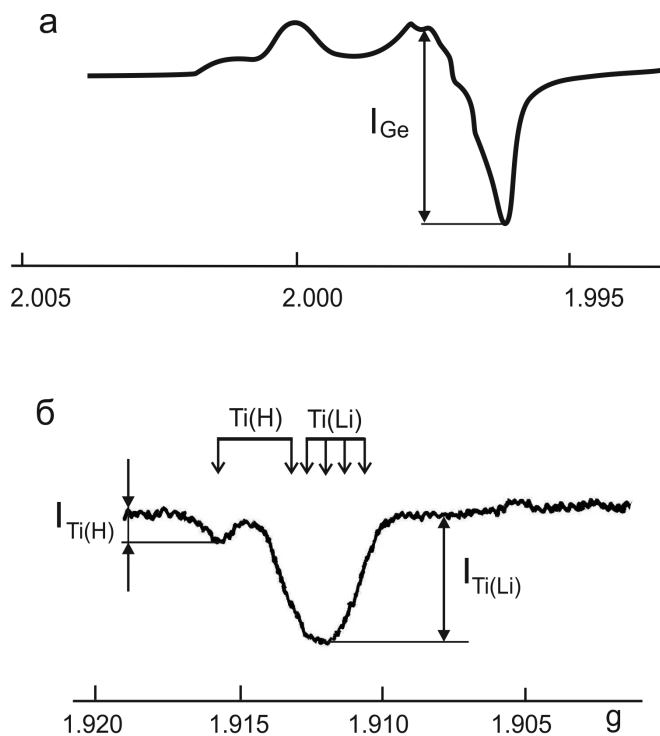


Рис. 1. Спектры ЭПР парамагнитных центров, связанных с изоморфными примесями Ge (а) и Ti (б), в поликристаллических образцах исследованного кварца.

Стрелками указаны положения линий сверхтонкой структуры спектров ЭПР центров Ti(Li) и Ti(H).

Fig. 1. EPR spectrum of paramagnetic centers associated with substitutional Ge (a) and Ti (б) impurities in polycrystalline samples of the studied quartz.

The arrows indicate EPR hyperfine structure of the centers Ti (Li) and Ti (H).

це отмечалось ранее (Раков, Шурига, 2009). Для месторождений Дарасун и Теремкинское она наблюдается для каждого из этапов минералообразования, а для месторождения Талатуй может носить сравнительно сложный характер (Раков и др., 2019). В настоящей работе изучение этой связи продолжено и главное внимание уделялось выяснению положения графиков зависимостей $N_{Ge}(N_{Ti})$ относительно осей координат.

Установлено, что для кварца месторождений Дарасун и Теремкинское графики зависимости $N_{Ge}(N_{Ti})$ пересекают начало координат. Об их виде можно судить по графику для месторождения Теремкинское, построенному по результатам настоящих и предыдущих исследований (Раков и др., 2019) (рис. 3). Результатам, полученным ранее, отвечают точки, номера которых отсутствуют в списке лабораторных номеров (см. табл. 1 и 2). Одновременно с этим график зависимости $N_{Ge}(N_{Ti})$ для

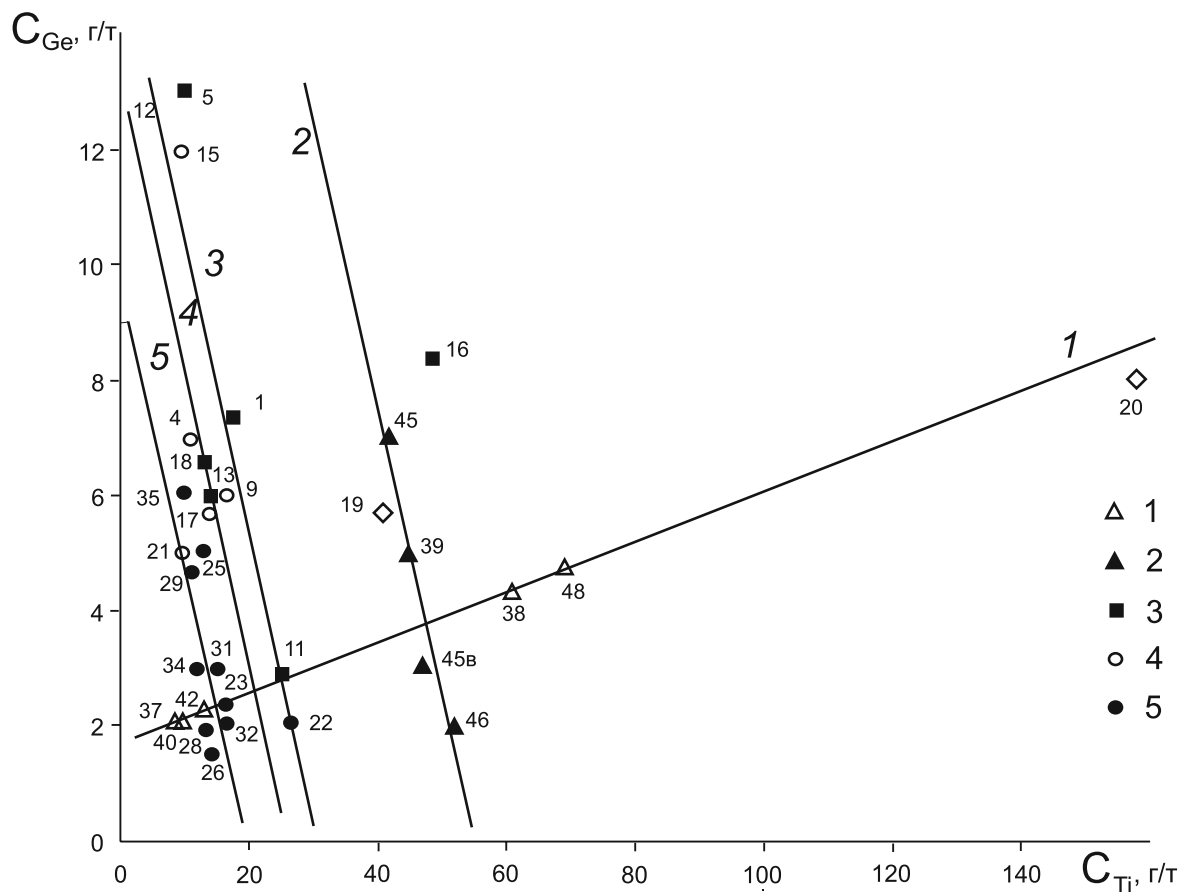


Рис. 2. График зависимости $C_{Ge}(C_{Ti})$ для образцов кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля. 1 – Талатуй, рудное поле № 3; 2 – Талатуй, рудное поле № 2; 3 – Дарасун, выборка А; 4 – Дарасун, выборка В; 5 – Теремкинское.

Fig. 2. Graph of the dependence $C_{Ge}(C_{Ti})$ for quartz samples from gold deposits of the Darasun ore field.

1 – Talatui, ore zone No. 3; 2 – Talatui, ore zone No. 2; 3 – Darasun, sample group A; 4 – Darasun, sample group B; 5 – Teremkinskoe.

кварца рудной зоны № 3 месторождения Талатуй не проходит через начало координат, а отсекает от оси ординат некоторый отрезок (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физический смысл графиков $N_{Ge}(N_{Ti})$ и $C_{Ge}(C_{Ti})$. Графики $N_{Ge}(N_{Ti})$ и $C_{Ge}(C_{Ti})$ дают возможность исследовать поведение примеси Ge при рекристаллизации кварца.

Действительно, главным фактором, влияющим на развитие рекристаллизации, является температура (Urai et al., 1986). Чем она выше, тем более глубокие структурные преобразования происходят в кварце и тем выше степень его рекристаллизации. Но значение температуры может оцениваться по содержанию изоморфной примеси титана N_{Ti} в минерале (Бершов и др., 1975). Поэтому график $N_{Ge}(N_{Ti})$ по существу описывает поведение концен-

трации изоморфной примеси Ge при повышении степени рекристаллизации кварца.

Близкий физический смысл имеет график функции $C_{Ge}(C_{Ti})$. Здесь в качестве аргумента выступает валовое содержание Ti в кварце, которое также увеличивается с ростом температуры его образования (Wark, Watson, 2006). Вследствие этого график зависимости $C_{Ge}(C_{Ti})$ демонстрирует изменение валового содержания примеси Ge с ростом степени рекристаллизации кварца.

Совместное использование зависимостей $N_{Ge}(N_{Ti})$ и $C_{Ge}(C_{Ti})$ позволяет сравнить поведение концентрации изоморфной примеси Ge и всего германия в кварце при рекристаллизации, что важно для выяснения характера структурных преобразований.

Причина появления графиков $C_{Ge}(C_{Ti})$ с отрицательным углом наклона. Угол наклона графиков зависимости $C_{Ge}(C_{Ti})$ отражает специфику процессов, протекающих в кварце при рекристаллизации.

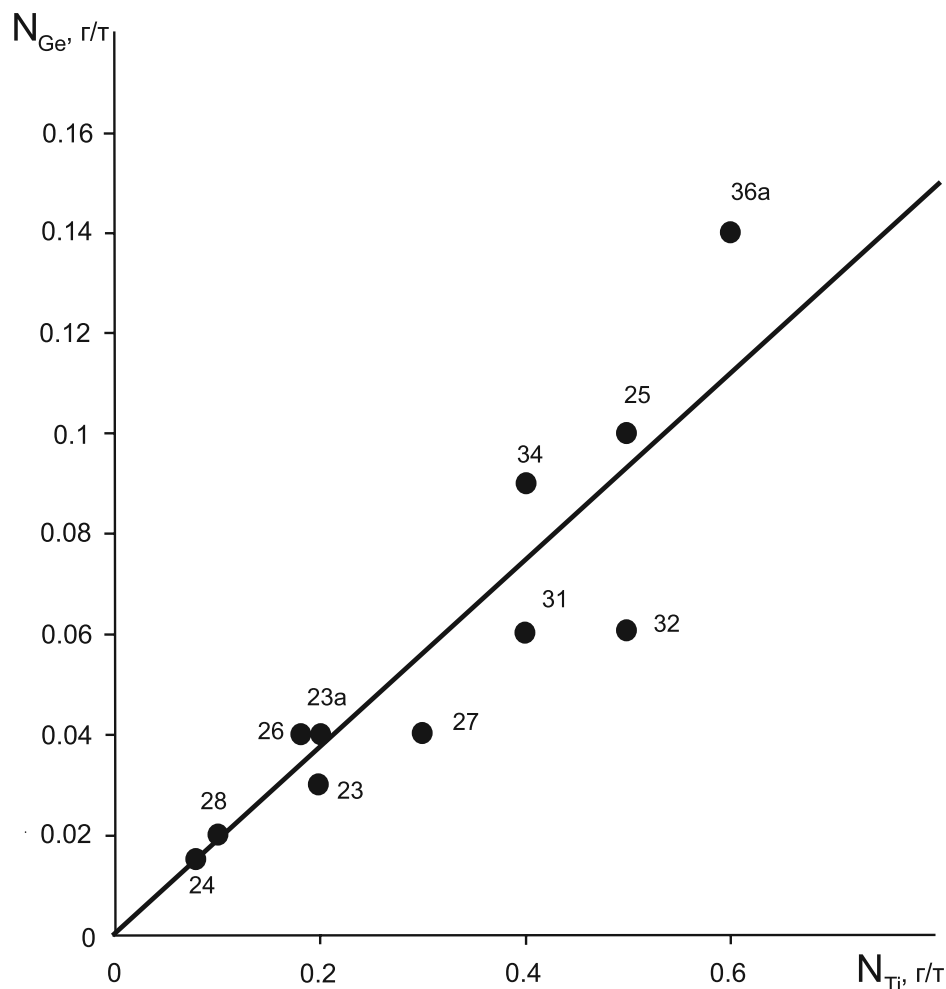


Рис. 3. График зависимости между содержаниями изоморфных примесей Ge и Ti в кварце месторождения Теремкинское (поздний этап минералообразования).

Fig. 3. Graph of the relationship between the contents of substitutional Ge and Ti impurities in quartz from the Teremkinskoye deposit (late stage of mineral formation).

Положительный угол наклона свидетельствует о поступлении в кварц при рекристаллизации примесей Ge и Ti и формировании ими неких структурных дефектов. Иллюстрацией подобного случая выступает прямая линия 1 на рис. 2.

Отрицательный угол наклона графика $C_{Ge}(C_{Ti})$ показывает, что структурные дефекты с участием Ge формировались еще при кристаллизации кварца, а при последующей рекристаллизации претерпевали трансформацию. Поэтому можно считать, что прямые линии 2–5 на рис. 2 соответствуют процессу преобразования уже имеющихся структурных дефектов, в котором за счет уменьшения содержания Ge увеличивается содержание Ti. Так как соотношение атомных масс Ge и Ti равно 1.5, то при наблюдаемом тангенсе угла наклона прямых, в среднем равном -0.5 , каждый структурный дефект при трансформации должен был приобре-

тать три атома титана взамен каждого утерянного атома германия.

Отсюда следует вывод, что исходный структурный дефект содержал атом германия, а дефект, образованный после трансформации, имеет в своем составе три атома титана.

Возникает вопрос о валентности ионов Ge, входящих в состав исходных структурных дефектов. Известно, что Ge в соединениях проявляет переменную валентность. Наиболее распространенными из них являются валентности II и IV. Валентность IV имеют изоморфные ионы Ge, содержание которых в кварце оценивается значениями N_{Ge} . Учитывая, что N_{Ge} во много раз меньше валовых концентраций германия C_{Ge} (см. табл. 2), разумно предположить, что ионы Ge, принадлежащие исходным структурным дефектам, имеют валентность II. Видимо, поэтому атомы Ge, освобожда-

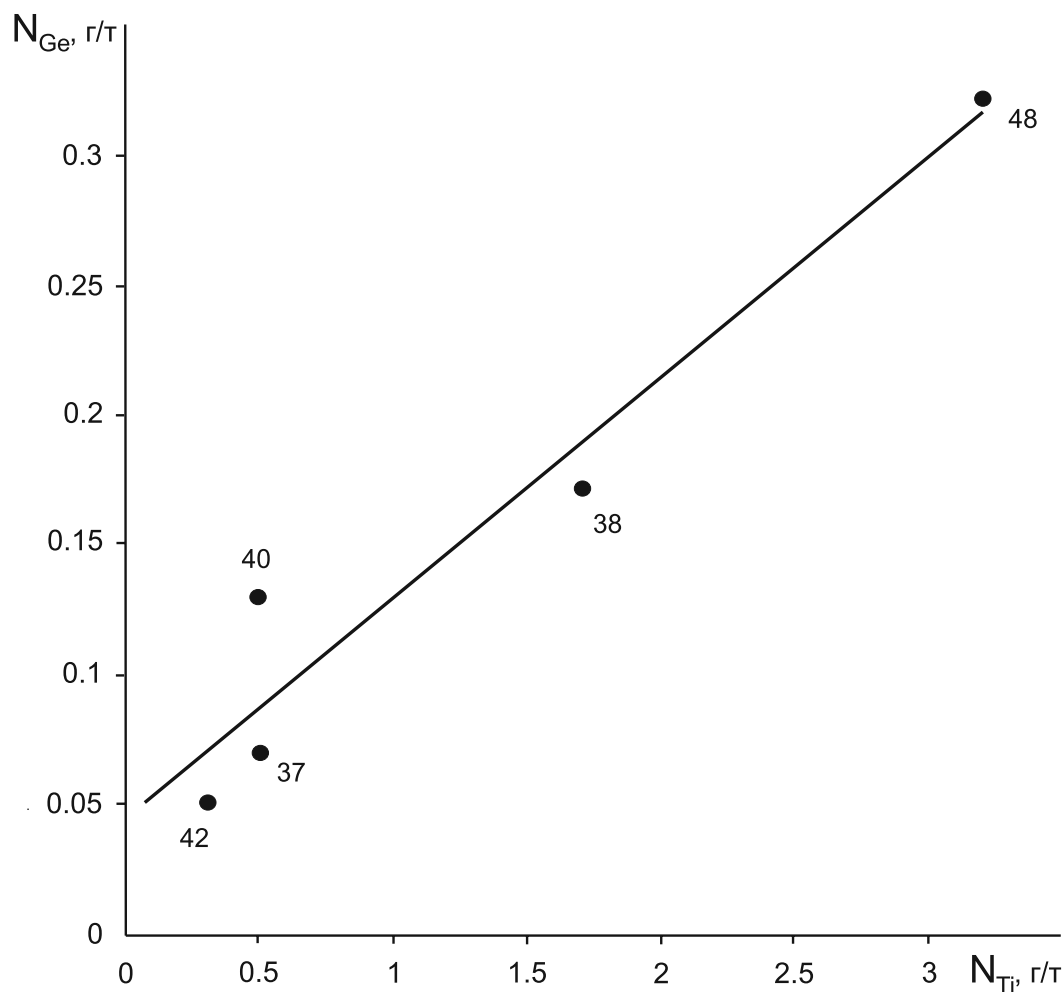


Рис. 4. График зависимости между содержаниями изоморфных примесей Ge и Ti в кварце рудной зоны № 3 месторождения Талатуй.

Fig. 4. Graph of the relationship between the contents of substitutional Ge and Ti impurities in quartz from the Talatui deposit, ore zone No. 3.

ющиеся при трансформации, не могут внедряться в кристаллическую структуру кварца и способствовать росту значений N_{Ge} .

Получение более полной информации об исходных структурных дефектах не представляется возможным. Однако можно допустить, что их основу составляет примесь Al, наиболее распространенная в кварце. Как показывают исследования, практически все сложные структурные дефекты в кварце связаны с этой примесью (Машковцев, 2009). Чтобы понять суть процесса обмена атомов Ge на атомы Ti при распаде таких дефектов, необходимо рассмотреть основную форму нахождения примеси Al в кварце.

Сложные алюминиевые комплексы в кварце. В работе (Раков и др., 2023) отмечалось, что преобладающая часть примеси Al в кварце обусловлена сложными алюминиевыми комплексами, образующимися при кристаллизации минерала. Предложе-

на гипотеза, согласно которой каждый из комплексов состоит из трех ионов Al^{3+} и одного иона-компенсатора H^+ или Li^+ , т. е. может рассматриваться как кластер HA_3O_5 или LiA_3O_5 в структуре кварца. Присутствие комплексов HA_3O_5 обнаружено практически во всех образцах кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля, а комплексов LiA_3O_5 – только в образцах кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй.

Ввиду широкого распространения сложных алюминиевых комплексов в исследованных образцах кварца можно полагать, что именно с ними могут быть связаны структурные дефекты, в преобразовании которых участвуют примеси Ge и Ti. Строение сложных алюминиевых комплексов до сих пор неизвестно. Однако полученные в настоящей работе результаты позволяют высказать на этот счет некоторые соображения.

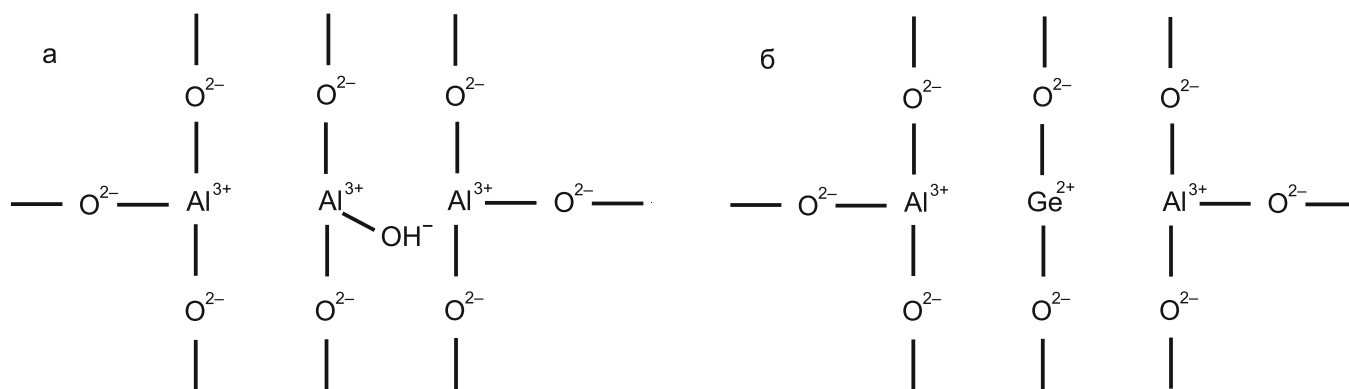


Рис. 5. Предполагаемая схема строения сложных алюминиевых комплексов $HA1_3O_5$ (a) и $GeAl_2O_4$ (б) в кварце.

Fig. 5. Probable models of compound aluminum complexes $HA1_3O_5$ (a) and $GeAl_2O_4$ (б) in quartz.

Возможное строение сложных алюминиевых комплексов. Результаты проведенных исследований получают объяснение, если считать, что сложный алюминиевый комплекс представляет собой цепочку из трех кремнекислородных тетраэдров, в которых ионы Si^{4+} замещены ионами Al^{3+} . При этом в среднем тетраэдре ион Al^{3+} имеет валентные связи с двумя мостиковыми кислородами и гидроксильной группой OH (рис. 5a). При высоком содержании лития в кварце средний дефектный тетраэдр может захватывать ион Li^+ и тогда валентную связь с ионом Al^{3+} образует группа O(Li).

Не исключено, что именно колебания OH и O(Li) групп, связанных с комплексами $HA1_3O_5$ и $LiAl_3O_5$, регистрируются методом инфракрасной Фурье спектроскопии (Штенберг, 2014). Поскольку с этими комплексами связана основная часть Al в кварце, то они могут вносить доминирующий вклад в ИК спектр, отвечающий группировкам Al–OH и Al–O(Li).

Если изложенные суждения верны, то возможна третья модификация сложных алюминиевых комплексов. Она реализуется, когда вместо ионов Al^{3+} , расположенных в середине цепочек, захватываются ионы Ge^{2+} , не требующие присутствия гидроксильных групп. Вероятность подобного замещения подтверждается результатами работы (Weil, 1971). В ней показано, что при наличии двух некомпенсированных валентных связей атомов кислорода ионы Ge^{2+} способны занимать место ионов Si^{4+} в структуре кварца.

Предполагаемую модификацию сложных алюминиевых комплексов можно обозначить как $GeAl_2O_4$. Их вероятное строение иллюстрируется на рис. 5б. Как и другие сложные алюминиевые комплексы, они образуются при кристаллизации кварца, а при последующей рекристаллизации претерпевают распад.

Из сказанного следует, что вместо одного разрушенного комплекса $GeAl_2O_4$ в кристаллической решетке кварца появляется цепочка из трех изоморфных ионов Ti^{4+} . Видимо, такая последовательность событий и отвечает процессу, описываемому линиями 2–5 на графике зависимости $C_{Ge}(C_{Ti})$ (см. рис. 2).

Вероятно, в этом кроется причина неравномерного распределения примеси Ti в кварце. Она обусловлена внедрением Ti в кварц лишь в зонах локализации комплексов $GeAl_2O_4$, количество которых ограничено. Для примеси Ge связь с этими зонами носит временный характер. После распада комплексов $GeAl_2O_4$ ионы германия покидают их и диффундируют в минерале. Очевидно, поэтому примесь Ge имеет более равномерное распределение в кварце, чем примесь Ti.

Стабильность и распространенность комплексов $GeAl_2O_4$. Анализ полученных данных указывает на то, что сложные алюминиевые комплексы $GeAl_2O_4$ в кварце при рекристаллизации распадаются быстрее, чем комплексы $HA1_3O_5$. Об этом свидетельствует частичное разрушение комплексов $GeAl_2O_4$ в образцах низкотемпературного кварца месторождения Дарасун (выборка В) и кварца месторождения Теремкинское (линии 4 и 5 на рис. 2), в то время как распада комплексов $HA1_3O_5$ в них не происходит (Раков и др., 2023).

О первоначальном содержании примеси Ge, захваченной образцами кварца при кристаллизации, можно судить по длине отрезков, отсекаемых прямыми 2–5 от оси ординат. В самом деле, значение $N_{Ti} \approx 0$ отвечает кварцу, образованному при достаточно низких температурах, когда рекристаллизация проявлена слабо. Поэтому положение графиков на рис. 2 показывает, что для кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй первоначальное содержание примеси Ge достигало значения 28 г/т, для кварца выборки А и В месторождения Дара-

сун – 15 и 13 г/т соответственно, а для кварца месторождения Теремкинское – 10 г/т.

Из исследованных образцов кварца значение $N_{Ti} \approx 0$ имеет только обр. 12 из месторождения Дарасун (см. табл. 2). Все остальные образцы подвергались рекристаллизации, и в них наблюдается многократное уменьшение первоначального содержания примеси Ge. Как видно из рассмотрения графика $C_{Ge}(C_{Ti})$ на рис. 2, точки на правом краю прямых линий 2, 3 и 5 опускаются до значений, близких к величине $C_{Ge} \leq 2$ г/т. Это намного меньше первоначальных содержаний примеси Ge в этих образцах кварца. Отсюда ясно, что почти вся примесь Ge в них связана с комплексами $GeAl_2O_4$, распад которых описывает указанный график.

Исходя из полученной оценки, можно найти долю комплексов $GeAl_2O_4$ в общем содержании сложных алюминиевых комплексов в кварце. Для этого необходимо учитывать следующее. Так как со сложными алюминиевыми комплексами связана почти вся примесь Ge, то количество атомов Ge в изученном кварце примерно равно числу комплексов $GeAl_2O_4$. Далее ввиду того, что в комплексах $GeAl_2O_4$ содержится по два атома Al, а в комплексах $NaAl_3O_5$ – по три, полное количество атомов Al в кварце приблизительно равно сумме удвоенного числа комплексов $GeAl_2O_4$ и утроенного числа комплексов $NaAl_3O_5$.

С учетом сказанного по значениям C_{Ge} (см. табл. 2) и валовым содержаниям алюминия C_{Al} , приведенным в работе (Раков и др., 2023), легко рассчитать соотношение концентраций комплексов $GeAl_2O_4$ и $NaAl_3O_5$ для каждого из образцов. Результаты расчетов показывают, что это отношение приблизительно равно 8% для обр. 12 и не превышает 1–2% для образцов кварца с $C_{Ge} \leq 2$ г/т. Таким образом, концентрации комплексов $GeAl_2O_4$ в изученных образцах кварца на 1–2 порядка ниже содержания комплексов $NaAl_3O_5$.

Как видим, концентрация комплексов $GeAl_2O_4$ слишком мала, чтобы примесь Al, входящая в их состав, могла повлиять на закономерности образования и распада комплексов $NaAl_3O_5$, установленные в работе (Раков и др., 2023). Вместе с тем количество комплексов $GeAl_2O_4$ оказывается достаточно большим, чтобы содержания примесей Ge и Ti, возникающих при их образовании и распаде, доминировали в кварце. Все другие формы нахождения примесей Ge и Ti в кварце менее распространены и не способны оказать влияние на характер зависимости $C_{Ge}(C_{Ti})$ (линии 2–5 на рис. 2).

Условия, необходимые для образования комплексов $GeAl_2O_4$ в кварце. Сложные алюминиевые комплексы $GeAl_2O_4$ могут возникать в кварце, если в минералообразующем растворе содержались ионы Ge^{2+} . Поэтому связь основной части примеси Ge с комплексами $GeAl_2O_4$ является признаком того, что концентрация ионов Ge^{2+} ($C_{Ge^{2+}}$) в рас-

творе намного превышало содержание ионов Ge^{4+} ($C_{Ge^{4+}}$), т. е. $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \gg 1$.

При соблюдении указанного условия в кварц при кристаллизации не могут в заметных количествах внедряться ионы Ge^{4+} , концентрация которых в растворе мала. В результате в кварце исчезает возможность формирования изоморфной примеси Ge, регистрируемой методом ЭПР. Очевидно, этими обстоятельствами объясняется прохождение графиков зависимости $N_{Ge}(N_{Ti})$ через начало координат (см. рис. 3). Оно демонстрирует, что при отсутствии рекристаллизации, когда $N_{Ti} \approx 0$, концентрация изоморфной примеси $N_{Ge} \approx 0$.

Вхождение ионов Ge^{4+} в кварц при кристаллизации. Если минералообразующая среда способствует переходу ионов германия в более устойчивое четырехвалентное состояние, то наблюдается обратное соотношение: $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \ll 1$. Вследствие этого образование комплексов $GeAl_2O_4$ при кристаллизации кварца прекращается.

Вместо него открывается другой канал внедрения примеси германия в кварц при кристаллизации. Он обусловлен прямым вхождением ионов Ge^{4+} в упорядоченную кристаллическую структуру минерала вместо Si^{4+} и образованием изоморфной примеси Ge, регистрируемой методом ЭПР. Этому способствует меньший, по сравнению с Ge^{2+} , ионный радиус (0.44 вместо 0.65 Å) (Бокий, 1960) и одинаковая с ионами Si^{4+} валентность.

С учетом сказанного логично предположить, что линия 1 на графике $C_{Ge}(C_{Ti})$ (см. рис. 2) отвечает процессу кристаллизации кварца в минералообразующей среде с $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \ll 1$.

Действительно, линия 1 описывает поведение примеси Ge в кварце рудной зоны № 3 месторождения Талатуй, для которого при $N_{Ti} \approx 0$ наблюдается концентрация изоморфной примеси $N_{Ge} = 0.05$ г/т (см. рис. 4). Но эта примесь может образоваться, если кристаллизация кварца осуществлялась из раствора, характеризующегося соотношением $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \ll 1$.

Более того, положительный угол наклона линии 1 свидетельствует о процессе дальнейшего обогащения кварца изоморфной примесью Ge при рекристаллизации. Преимущественное участие в нем должно принадлежать ионам Ge^{4+} , так как ионы Ge^{2+} не совместимы с упорядоченной кристаллической структурой и при рекристаллизации выносятся из кварца.

Обращает на себя внимание малая длина отрезка, отсекаемого линией 1 на рис. 2 от оси ординат. Она отвечает значению $C_{Ge} \approx 1.7$ г/т, что многократно меньше длин отрезков, отсекаемых линиями 2–5 на том же рисунке. Это означает, что при кристаллизации в минералообразующей среде с $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \gg 1$ в кварц Дарасунского рудного поля входит гораздо больше примеси Ge, чем при кристаллизации из раствора с $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \ll 1$.

Генетическое значение примесей Ge и Ti в кварце. Полученные данные позволяют оценить влияние геохимической обстановки на формирования комплексов GeAl_2O_4 в кварце.

Известно, что для германия переход от валентности IV к II легче протекает в восстановительной среде, а обратный переход – в окислительной (Химия элементов...). Это дает основание предполагать, что присутствие в минералообразующем растворе ионов Ge^{2+} , как и ионов других металлов в низшей валентности (Fe^{2+} , Mn^{2+} и др.), можно рассматривать в качестве критерия восстановительной обстановки. В целом же валентность ионов германия в растворе определяется кислотностью–щелочностью и окислительно-восстановительным потенциалом среды минералообразования.

Поэтому закономерно допустить, что наличие в кварце комплексов GeAl_2O_4 и, соответственно, появление графиков $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$ с отрицательным углом наклона являются следствиями кристаллизации кварца в восстановительной среде. Только в этом случае ионы Ge^{2+} могут доминировать в минералообразующем растворе и будет выполняться соотношение $C_{\text{Ge}^{2+}}/C_{\text{Ge}^{4+}} \gg 1$. Стоит отметить, что для эндогенных процессов кристаллизация в восстановительной среде является характерной, потому как кварц обычно входит в состав кислых магматических пород.

Из тех же соображений следует заключить, что отсутствие комплексов GeAl_2O_4 в кварце и возникновение графиков $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$ с положительным углом наклона могут рассматриваться как свидетельство кристаллизации минерала в окислительной среде. Данный случай характеризуется преобладающей ролью ионов Ge^{4+} в минералообразующем растворе и справедливостью соотношения $C_{\text{Ge}^{2+}}/C_{\text{Ge}^{4+}} \ll 1$.

На основе изложенного допущения проводилась оценка окислительно-восстановительных условий кристаллизации кварца на золоторудных месторождениях Дарасунского рудного поля. Из анализа углов наклона графиков $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$ на рис. 2 получено, что кварц рудной зоны № 3 месторождения Талатуй формировался в окислительной среде, а кварц месторождений Дарасун, Теремкинское и рудной зоны № 2 месторождения Талатуй кристаллизовался в восстановительной обстановке.

Существование различных окислительно-восстановительных обстановок на месторождении Талатуй подтверждается образованием магнетита на ранней стадии формирования минеральных ассоциаций рудных жил и гематита – на продуктивной стадии. Как известно, гематит образуется в окислительной среде, а магнетит формируется в более восстановительных условиях.

Миграция германия из кварца. Способность кварца, образованного в восстановительной среде, сбрасывать примесь Ge при рекристаллизации имеет геохимическое значение. Дело в том, что гер-

маний является рассеянным элементом, а его распространенность в горных породах обычно не превышает $1.5 \cdot 10^{-4} \%$ (Краткий справочник..., 1970). В кварце, как следует из полученных результатов, могут накапливаться концентрации Ge, в десятки раз превышающие фоновые значения. Поэтому вынос таких количеств Ge из кварца может создавать аномалии в распределении этого элемента в горных породах.

Неструктурные атомы Ge, появившиеся в результате распада комплексов GeAl_2O_4 , скорее всего, накапливаются в демпферных зонах кварца, где концентрируются другие избыточные примеси (Раков и др., 2016). Поскольку при повышенных температурах такие зоны переходят в вязкотекучее состояние, то атомы Ge в них приобретают высокую подвижность, способствующую выносу примеси из кварца.

Таким образом, при взаимодействии горных пород с метеорными водами примесь германия может покидать демпферные зоны кварца и участвовать в миграции химических элементов в подземной гидросфере. Данная схема миграции подтверждается аномально высокими содержаниями примеси Ge в демпферных зонах кварца (Раков и др., 2016), а также связью повышенных содержаний Ge в термальных водах с присутствием кварца во вмещающих породах (Dobrzyński et al., 2023).

ВЫВОДЫ

1. При исследовании кварца месторождений золотодарасунского рудного поля методом LA-ICP-MS установлен сложный характер взаимосвязи между валовыми содержаниями Ge и Ti. Обнаружено, что зависимость $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$ может быть прямо и обратно пропорциональной. Результаты изучения кварца методом ЭПР показывают, что в первом случае кварц при кристаллизации захватывает главным образом ионы Ge^{4+} , а во втором – ионы Ge^{2+} .

2. Предложена модель внедрения ионов Ge^{2+} в кварц при кристаллизации. Показано, что они способны внедряться в кристаллическую структуру кварца в виде фрагментов сложных алюминиевых комплексов GeAl_2O_4 . Последние обладают меньшей стабильностью, чем известные комплексы NaAl_3O_5 и LiAl_3O_5 , и во много раз уступает им по степени распространенности.

3. Анализ полученных данных свидетельствует, что обратно пропорциональная зависимость $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$ обусловлена замещением атомов Ge, захваченных кварцем при кристаллизации, атомами Ti, поступающими в минерал на стадии рекристаллизации. Прямо пропорциональная зависимость $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$ вызвана синхронным внедрением атомов Ge и Ti в кварц при рекристаллизации.

4. С учетом того, что ионы Ge^{2+} обладают повышенной стабильностью в восстановительной сре-

де, а ионы Ge^{4+} устойчивы в окислительной обстановке, делается предположение, что соотношение $\text{C}_{\text{Ge}^{2+}}/\text{C}_{\text{Ge}^{4+}}$ в растворе может использоваться для оценки окислительно-восстановительных свойств среды кристаллизации кварца. Исходя из этого, появление обратно пропорциональной зависимости $\text{C}_{\text{Ge}}(\text{C}_{\text{Ti}})$ для кварца следует считать признаком восстановительных условий минералообразования, а наличие прямо пропорциональной зависимости может служить показателем окислительных условий.

Реализация первого случая может быть также установлена по пересечению графиком $\text{N}_{\text{Ge}}(\text{N}_{\text{Ti}})$ начала координат, а второго случая – по отсутствию такого пересечения.

5. Применение разработанных критериев на исследуемых геологических объектах позволило выяснить, что формирование кварца месторождений Дарасун, Теремкинское и рудной зоны № 2 месторождения Талатуй проходило в восстановительной обстановке, а кварц рудной зоны № 3 месторождения Талатуй образован в окислительной среде.

6. Установлено, что в кварце золоторудных месторождений Дарасунского рудного поля могут присутствовать значительные количества германия. После разрушения сложных алюминиевых комплексов GeAl_2O_4 эта примесь вытесняется из минерала в окружающее пространство. Миграция германия из кварца должна учитываться при исследованиях закономерностей распределения рассеянных элементов в земной коре.

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.
- Бокий Г.В. (1960) Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 367 с.
- Григорьев Д.П., Жабин А.Г. (1975) Онтогения минералов. М.: Наука, 339 с.
- Краткий справочник по геохимии. Г.В. Войткевич и др. (1970) М.: Недра, 280 с.
- Лютюев В.П., Макеев А.Б. (2013) Структурные элементы-примеси в кварце песчаников Пижемской депрессии (Средний Тиман). *Литосфера*, (4), 110-120.
- Лютюев В.П., Терехов Е.Н., Макеев А.Б., Лысюк А.Ю. (2016). Первые данные о составе и спектроскопии кварцосодержащих пород острова Большой Тютерс. *Изв. высших учебных заведений. Геология и разведка*, (3), 19-27.
- Ляхов Ю.В., Дмитриев Л.К. (1975) Физико-химические условия минералообразования на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) по включениям в минералах. *Минерал. сб. Львов. ун-та*, (29), вып. 4, 17-22.
- Машковцев Р. И. (2009). Структура и электронное состояние собственных дефектов и примесей в кристаллах кварца, берилла и КТА по данным электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии. Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т геологии и минералогии СО РАН, 320 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 золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). *Геология руд. 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 руд. 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 руд. месторождений*, **49**(1), 37-76.
- Раков Л.Т., Дубинчук В.Т., Сканническая 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>
- Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. (2019) Элементы-примеси в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия): данные электронного парамагнитного резонанса. *Геология руд. месторождений*, **61**(2), 72-92. <https://doi.org/10.31857/S0016-777061272-92>
- 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>
- 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>
- Раков Л.Т., Шурига Т.Н. (2009) Структурно-динамическое состояние как генетический критерий кварца. *Геохимия*, (10), 1086-1102.
- Тимофеевский Д.А. (1972) Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, 260 с.
- Химия элементов. Учебное пособие. Федеральное агентство по образованию. 104 с. https://hti.urfu.ru/fileadmin/user_upload/site_15078/dokumenty/zaochniki/KHimija_ehlementov_Uchebno-metodicheskoe_posobie.pdf
- Штенберг М.В. (2014) Вода и водородсодержащие группировки в жильном кварце Уральских месторождений кварцевого сырья. *Литосфера*, (3), 102-111.
- Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. (1991) Методические рекомендации. М.: ВИМС, 16 с.
- Юргенсон Г.А. (1984) Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 149 с.
- Dobrzyński D., Tetfejer K., Stępień M., Karasiński J., Tupys A., Słaby E. (2023) Geochemistry of germanium in thermal waters of the Jelenia Góra geothermal system (Sudetes, Poland): solute relationships and aquifer mineralogy. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, **93**,

- 323-344. <https://doi.org/10.14241/asgp.2023.08>
- Mackey J.H. (1963) ESR study of impurity-related color centers in germanium-doped quartz. *J. Chem. Phys.*, **39**(1), 74-84.
- Urai J.L., Means W.D., Lister G.S. (1986) Dynamic recrystallization of minerals. *Mineral and Rock Deformation: Laboratory Studies. V. 36.* (Eds B.E. Hobbs, H.C. Heard). Washington: American Geophysical Union, 161-199. <https://doi.org/10.1029/GM036p0161>
- Wark D.A., Watson E.B. (2006) TitanitQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **152**(6), 743-754. DOI 10.1007/s00410-006-0132-1
- Weil J.A. (1971) Germanium-hydrogen-lithium center in α -quartz. *J. Chem. Phys.*, **55**(10), 4685-4698. <https://doi.org/10.1063/1.1675566>
- Wright P.M., Weil J.A., Anderson J.H. (1963) Titanium colour centres in rose quartz. *Nature*, **197**, 246-248.
- ic features of the Darasun gold-sulfide deposit (Eastern Transbaikalia, Russia). *Geol. Ore Depos.*, **42**(6), 474-495 (translated from *Geol. Rud. Mestorozhd.*, **42**(6), 526-548).
- Prokof'ev 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. Rud. Mestorozhd.*, **46**(5), 385-406).
- Prokof'ev 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, Formation Conditions, and Genesis of the Talatui Gold Deposit, the Eastern Transbaikalia Region, Russia. *Geol. Ore Depos.*, **49**(1), 31-68 (translated from *Geol. Rud. Mestorozhd.*, **49**(1), 37-76). <https://doi.org/10.1134/S1075701507010023>
- Rakov L.T., Dubinchuk V.T., Skamnitskaya L.S., Shchiptsov V.V. (2016) Mobile impurities in quartz of the Karelo-Kola region. *Trudy KarNTs. Ser. Geol. Dokembriya*, (10), 100-118. (In Russ.) <https://doi.org/10.17076/geo377>
- Rakov L.T., Prokof'ev 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>
- 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>
- Rakov L.T., Prokof'ev V.Yu., Zorina L.D. (2019) 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. Rud. 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>
- Short guide to geochemistry. G.V. Voitkevich and others. (1970) Moscow, Nedra Publ., 280 p. (In Russ.)
- Shtenberg M.V. (2014) Water and hydrogen-containing groups in veined quartz from several deposits of Urals. *Lithosphere (Russia)*, (3), 102-111. (In Russ.)
- Timofeevskii 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.* (Eds B.E. Hobbs, H.C. Heard). Washington, American Geophysical Union, 161-199. <https://doi.org/10.1029/GM036p0161>
- Wark D.A., Watson E.B. (2006) TitanitQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **152**(6), 743-754. DOI 10.1007/s00410-006-0132-1
- Weil J.A. (1971) Germanium-hydrogen-lithium center in α -quartz. *J. Chem. Phys.*, **55**(10), 4685-4698. <https://doi.org/10.1063/1.1675566>
- Wright P.M., Weil J.A., Anderson J.H. (1963) Titanium colour centres in rose quartz. *Nature*, **197**, 246-248.
- Yurgenson G.A. (1984) Typomorphism and ore bearing of vein quartz. Moscow, Nedra Publ., 149 p. (In Russ.)

REFERENCES

- Bershov L.V., Krylova M.D., Speranskii A.V. (1975) Electron-hole centers of O-Al³⁺ and Ti³⁺ in quartz as an indicator of temperature conditions of regional metamorphism. *Izv. AN SSSR. Ser. Geol.*, (10), 113-117. (In Russ.)
- Bokii G.V. (1960) Crystal chemistry. Moscow, MGU Publ., 367 p. (In Russ.)
- Chemistry of elements. Tutorial. Federal Agency for Education. 104 p. (In Russ.) https://hti.urfu.ru/fileadmin/user_upload/site_15078/dokumenty/zaochniki/KHimija_ehlementov_Uchebno-metodicheskoe_posobie.pdf
- Dobrzyński D., Tettej K., Stepień M., Karasiński J., Tupys A., Słaby E. (2023). Geochemistry of germanium in thermal waters of the Jelenia Góra geothermal system (Sudetes, Poland): solute relationships and aquifer mineralogy. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, **93**, 323-344. <https://doi.org/10.14241/asgp.2023.08>
- Express determination by EPR of the contents of isomorphic impurities in samples of quartz raw materials. (1991) Methodological recommendations. Moscow, VIMS Publ., 16 p. (In Russ.)
- Grigor'ev D.P., Zhabin A.G. (1975) Ontogeny of minerals. Moscow, Nauka Publ., 339 p. (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.)
- Lyutov V.P., Terekhov E.N., Makeev A.B., Lysyuk A.Yu. (2016) The first data on composition and spectroscopy of quartzite-rousrocks from the Big Tyuters island. *Izvesiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Geologiya i Razvedka*, (3), 19-27. (In Russ.)
- 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. Sbornik L'vovskogo Universiteta*, (29), Iss. 4, 17-22. (In Russ.)
- Mackey J.H. (1963) ESR study of impurity-related color centers in germanium-doped quartz. *J. Chem. Phys.*, **39**(1), 74-84.
- Mashkovtsev R. I. (2009) Structure and electronic state of intrinsic defects and impurities in quartz, beryl and KTA crystals according to electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy data. Dr. geol.-min. sci. diss. Novosibirsk, Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 320 p. (In Russ.)
- Prokof'ev V.Yu., Bortnikov N.S., Zorina L.D., Kulikova Z.I., Matel' N.L., Kolpakova N.N., Il'ina G.F. (2000) Genet-