

УДК 553.08:549:53/54

## ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТА ДАРАСУНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ): ДАННЫЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2019 г. Л. Т. Раков<sup>1,\*</sup>, В. Ю. Прокофьев<sup>1</sup>, Л. Д. Зорина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
119017, Москва, Ж-17, Старомонетный пер., 35

<sup>2</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН  
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а

\*E-mail: rakovlt@mail.ru

Поступила в редакцию 18.02.2016 г.

После доработки 18.07.2018 г.

Принята к публикации 06.12.2018 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса исследовано распределение изоморфных примесей Al, Ti и Ge в образцах кварца из месторождений золота Дарасун, Теремкинское и Талатуй, входящих в состав Дарасунского рудного поля. На основе изучения кварца методами оптической и растровой электронной микроскопии рассмотрена связь изоморфизма с процессами динамической рекристаллизации минерала.

Показано, что анализ графиков зависимостей между концентрациями разных изоморфных примесей (изоген) в кварце позволяет проследить закономерности развития изоморфизма. Обнаружены две стадии изоморфизма, одна из которых связана с кристаллизацией минерала, а вторая — с его последующей динамической рекристаллизацией. На первой стадии наблюдается вхождение примеси Al в кристаллическую структуру кварца, а на второй — примеси Ti. Примесь Ge играет роль катализатора изоморфизма, и ее концентрации варьируют в широких пределах. Отмечается, что вторая стадия играет решающую роль, поскольку с ней связано образование основной части изоморфных примесей. Ее реализация осуществляется благодаря динамической рекристаллизации кварца.

На Дарасунском рудном поле обнаружено 4 генетические группы кварца, описываемые индивидуальными изогенами. Две из них отвечают кварцу, образованному из флюида магматического происхождения или переотложенного с его участием, а две другие группы — кварцу, возникшему в среде измененного флюида. Показано, что при переотложении кварца в нем сохраняется концентрация изоморфного Al, но резко уменьшается содержание структурного Ti.

Рассмотрены процессы минералообразования на каждом золоторудном месторождении. На месторождении Дарасун установлены две температурные зональности — прямая и обратная. Каждая из них характеризуется своей генетической группой кварца и степенью закрытости системы минералообразования. На месторождениях Дарасун и Талатуй обнаружены генетически близкие образцы магматогенного кварца, что указывает на единство процесса минералообразования на Дарасунском рудном поле. Выявленные закономерности изоморфизма в кварце могут быть использованы при изучении рудообразования на месторождениях золота и других полезных ископаемых.

**Ключевые слова:** месторождения Дарасун, Теремкинское и Талатуй Дарасунского рудного поля, минералообразование, золоторудный кварц, динамическая рекристаллизация, изоморфные примеси, генетический анализ, изогены, стадии изоморфизма, переотложение кварца, температурная зональность, метод ЭПР, растровая электронная микроскопия.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0016-777061272-92>

### ВВЕДЕНИЕ

Изоморфные примеси в кварце тесно связаны с условиями минералообразования и имеют важное генетическое значение (Доломанова и др., 1972; Щербакова и др., 1976; Юргенсон, 1984).

В настоящей статье рассматривается природа образования изоморфных примесей в кварце

и оцениваются возможности их использования при изучении рудных месторождений. Ранее было показано, что процесс изоморфизма в нем протекает в две стадии (Раков, 2006). Первой стадией является кристаллизация кварца, в ходе которой кристаллическая структура захватывает примеси из минералообразующего флюида. Вторая стадия реализуется после завершения процес-

са кристаллизации, когда внедрение примесей в кристаллическую решетку осуществляется за счет их термической диффузии по зонам дефектности минерала.

Природа явлений, лежащих в основе второй стадии изоморфизма (посткристаллизационного изоморфизма), до конца не ясна. Предполагается, что обогащение кристаллической решетки изоморфными примесями на этой стадии является результатом структурных преобразований в кварце, вызывающих миграцию неструктурных примесей и переход их в изоморфное состояние (Раков, 2006). Однако причины подобных преобразований в минерале до сих пор не установлены.

Для исследования возможной связи изоморфизма с процессами перестройки кристаллической структуры и изучения других сторон этого явления был выбран кварц из основных месторождений золота Дарасунского рудного поля: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. Температура его образования  $T$  может превышать  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Прокофьев, Зорина, 1996), что вполне достаточно для полноценной реализации второй стадии изоморфизма (Раков, 2006). С другой стороны, часть этих образцов характеризуется низкими значениями  $T$  (менее  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ограничивающими ее протекание. Присутствующие в них структурные примеси могут быть обусловлены преимущественно первой стадией изоморфизма. Совместное изучение образцов обоих типов кварца дает возможность оценить вклад каждой из стадий в концентрацию изоморфных примесей в кварце.

Регистрация изоморфных примесей осуществлялась методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющим получать полную и достоверную информацию о деталях кристаллического строения минералов. Особое внимание уделялось ионам примесей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ , изоморфно замещающих  $\text{Si}^{4+}$  в кристаллической решетке кварца и наиболее часто встречающихся в природных образцах. Этими примесями обусловлено появление в кварце различных типов парамагнитных центров (Weil, 1984).

При исследовании процессов посткристаллизационных преобразований в кристаллической структуре кварца использовались результаты изучения его методами оптической и электронной микроскопии.

## ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Месторождения Дарасун, Теремкинское и Талатуй представлены турмалин-кварц-сульфидной золоторудной минерализацией мезозойского возраста, локализованной в пределах блока магматических пород палеозойского возраста. Их изучению посвящен целый ряд работ (Прокофьев

и др., 2000, 2004, 2007, 2008; Prokofiev *et al.*, 2010; и др.).

Месторождение Дарасун образовано скоплением более 200 крутопадающих сульфидно-кварцевых жил с турмалином, пиритом и арсениопиритом, с вкрапленным золотом, ассоциирующим с сульфосолями и теллуридами висмута. Жилы и минерализованные зоны сконцентрированы вокруг субвулканической интрузии высококальциевых гранодиорит-порфиров амуджиканского комплекса. Присутствуют тела взрывных брекчий, которые сцементированы кварцем с турмалином и сульфидной минерализацией и локализованы в краевых частях интрузива. Вмещающие породы сложены габброидами кручининского комплекса ( $\text{PZ}_1$ ) и амфибол-биотитовыми гранитами крестовского комплекса ( $\text{PZ}_2$ ). Основными минералами являются пирит, арсениопирит, халькопирит, пирротин, блеклая руда, сфалерит, галенит, сульфосоли  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ , теллуриды и самородное золото. Жильные минералы составляют кварц, турмалин, карбонаты, гипс, ангидрит и др.

На Теремкинском месторождении наблюдается сочетание пологих и крутопадающих золотоносных сульфидно-турмалин-кварцевых жил и минерализованных зон в габброидах кручининского комплекса ( $\text{PZ}_1$ ). К главным минералам относятся пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, сульфосоли  $\text{Ag}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ , самородное золото, к жильным – кварц, турмалин, карбонаты.

Для месторождения Талатуй характерны метасоматические рудные тела с прожилково-вкрапленной минерализацией, локализованные в габброидах кручининского комплекса ( $\text{PZ}_1$ ). Основными минералами являются пирит, халькопирит, магнетит, гематит, ильменит, самородное золото и шеелит, а жильными – турмалин, эпидот, хлорит, кварц, карбонат, биотит, ортоклаз.

Результаты ранее проведенных исследований показывают, что указанные месторождения представляют собой разные уровни глубинности единой рудообразующей системы (Prokofiev *et al.*, 2009). Руды месторождения Талатуй формировались среди магматических пород основного состава при наиболее высоких температурах и находились ближе всего к материнскому магматическому очагу. Золотоносные карбонат-кварцевые жилы месторождения Дарасун формировались при более низких температурах, на удалении от магматического очага. Богатые золотом кварц-турмалиновые жилы Теремкинского месторождения занимали промежуточное положение.

В табл. 1 приведен перечень образцов, отобранных из месторождений Дарасун, Теремкинское и Талатуй, их краткое описание и список присвоенных им лабораторных номеров.

**Таблица 1.** Описание образцов золоторудного кварца Дарасунского рудного поля

Шифр пробы	Лаб. №	Местоположение	Описание
Месторождение Дарасун (жилы)			
75др85	1	Ж. Разведочная, гор. 160 м	Мощность жилы в раздувах до 46 см. В зальбандах кварц, пирит, арсенопирит, халькопирит, в центральной части розовый карбонат, галенит, сфалерит
Д705	2	Ж. Морозовская, гор. 310 м	Кварц с пиритом
115/05	3	Ж. Юго-Западная 1, гор. 717 м	Кварц с пиритом и сфалеритом
1141др86	4	Ж. Лебедевская-II, гор. 260 м	Крупнозернистый кварц. В центральной части жилы гнезда крупнозернистого пирита, местами турмалин. Вмещающие породы березитизированы
3908	5	Ж. Пирроотиновая, гор. 435 м	Кварц с арсенопиритом
119/05	6	Ж. Улыбка, гор. 717 м	Кварц с пиритом и арсенопиритом
10др94	7	Отвалы Юго-Западной шахты.	Кварц с халькопиритом и карбонатом, пирит и галенит в единичных зернах
1203др86	8	Ж. Юбилейная, гор. 210 м	Мощность жилы 5 см. Кварц с карбонатом с вкрапленностью пирита и халькопирита
101/05	9	Ж. Юго-Западная 2, гор. 667 м	Кварц с пиритом
564/др85	10	Ж. Лебедевская-II, гор. 109 м	Центральная часть выполнена кварцем, в зальбандах сростание турмалина с кварцем и пиритом. Вмещающие породы – граниты с кварц-турмалиновой минерализацией
4074	11	Ж. Пирроотиновая, гор. 435 м	Кварц с турмалином
ДВ10	12	Ж. Главная, поверхность	Кварцевая жила с видимым золотом
1188др86	13	Ж. Лебедевская-II, гор. 210 м.	Прожилки кварц-карбонат-пирит-турмалинового состава мощностью около 1 см в березитизированном, окварцованном, карбонатизированном гранодиорите
1273др86	14	Ж. Юбилейная, гор. 210 м.	Жила мощностью около 5 см кварц-карбонатного состава с вкрапленностью пирита и халькопирита.
1139др85	15	Ж. Лебедевская-II, гор. 260 м.	Жила мощностью 8–10 см, сложена турмалин-пирит-кварцевой, пирит-халькопирит-кварцевой и блеклорудно-галенит-сфалерит-карбонат-кварцевой ассоциациями. Вмещающая порода – березитизированный гранодиорит-порфир
3019	16	Ж. 2 Электрическая, гор. 385 м	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 мощностью 18 см, сложена кварц-пиритовым агрегатом с небольшим количеством турмалина. Вмещающие породы – березиты с обильной вкрапленностью пирита
Месторождение Дарасун (брекчия)			
65/01	19	Юго-восточное тело брекчий	Кварц с пиритом и турмалином
72/07	20	Юго-восточное тело брекчий	Кварц с пиритом и турмалином
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 (прозр)	23 23а	Жила № 2, гор. 205 м	Кварц-турмалиновая жила с сульфидами и золотом

Таблица 1. Окончание

Шифр пробы	Лаб. №	Местоположение	Описание
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. Вмещающие породы – окварцованные, хлоритизированные плагиопорфиры с вкрапленностью и гнездами сульфидов
14шт87	26	Ж. Горняцкая, гор. 295 м	Жила пирит-халькопирит-кварцевого состава с примесью галенита и сульфосолей. Мощностью до 10 см. Вмещающая порода – интенсивно измененное хлоритизированное габбро
1106т82	27	Ж. Горняцкая, гор. 305 м	Кварц с пиритом и турмалином в окварцованных мелкозернистых гранитах с вкрапленными сульфидами
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 хлоритизированным и эпидотизированным габбро
571т82	30	Ж. Вера, гор. 205 м	Кварц-карбонат-турмалин-сульфидная (пирит, халькопирит, блеклые руды) жила с видимым золотом
11/01	31	Жила № 2, гор. 205 м	Кварц с пиритом, халькопиритом и сульфосолями висмута
724/шт87	32	Теремкинское рудное поле, поверхность, канава 70, вскрывающая Теремкинский разлом	Массивный молочно-белый кварц с сульфидной минерализацией
920т82	33	Ж. Горняцкая, гор. 205 м	Жила кварца мощностью 3–10 см с пиритом, халькопиритом, галенитом, сфалеритом. 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 (мол-пр)	36	Ж. Горняцкая, гор. 205 м	Кварц-халькопирит-галенитовая жила в хлоритизированном габбро. Кварц участками ожелезнен.
746т81 (сахар)	36а		

## 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, поверхность	Кварц 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	Рудная зона № 3, карьер	Кварц-турмалиновая жила с пиритом
5/10	43	Рудная зона № 2, карьер	Кварц-турмалиновый прожилок
152/05	44	Рудная зона № 2, канава 9, поверхность	Кварц с пиритом и халькопиритом
15/10	45	Рудная зона № 2, карьер	Кварц с халькопиритом
15/10а	45а		Кварц с молибденитом
15/10в	45в		Кварц
67/07	46	Рудная зона № 2, карьер.	Кварцевая жила
23/01	47	Рудная зона № 3, карьер	Поздний кварц-пиритовый прожилок
28/10	48	Рудная зона № 3, карьер	Кварцевый прожилок с халькопиритом и пиритом

## МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ К ПРОВЕДЕНИЮ ИССЛЕДОВАНИЙ

Перспективность использования генетических свойств изоморфных примесей Al, Ti и Ge в кварце для оценки условий минералообразования неоднократно отмечалась в литературе (Доломанова и др., 1972; Раков и др., 1989; Кошуг, 1998).

В работе (Раков, Шурига, 2009) был предложен новый подход к их применению. В нем учитывается тот факт, что взаимодействие структурных примесей на второй стадии изоморфизма приводит к установлению корреляционных связей между их концентрациями. Как было обнаружено, характер этих связей определяется структурно-динамическим состоянием кристаллической решетки кварца и отражает условия минералообразования.

Последнее обстоятельство позволяет получать генетическую информацию путем построения и анализа графиков зависимостей между концентрациями парамагнитных центров, связанных с изоморфными примесями Al, Ti и Ge (изоген). Подобным образом удается выделять различные генетические группы кварца, изучать стадийность процессов минералообразования и выявлять влияние вторичных процессов (Раков и др., 2013). Этот метод, названный методом изоген, был привлечен нами для изучения процесса изоморфизма в кварце месторождений Дарасунского рудного поля.

При анализе полученных результатов принималась к сведению особая роль примеси Ge в изоморфизме в кварце. Установлено существование двух механизмов участия ионов  $Ge^{4+}$  в этом процессе. Первый из них (механизм сохранения) протекает при температурах ниже 500 °C. Он обеспечивает сохранность в кварце кластеров  $\beta$ -фазы, возникающих в результате флуктуаций энергии и способных накапливать ионы структурных примесей (Раков, Крылова, 2001). Последующее разрушение кластеров приводит к обогащению минерала этими примесями (Раков, 2015). Признаком реализации механизма сохранения считается линейная зависимость концентраций изоморфных примесей от содержания структурного Ge.

Второй механизм изоморфизма (механизм замещения) осуществляется в образцах кварца, уже содержащих изоморфную примесь германия. Он приводит к вытеснению ионов  $Ge^{4+}$  из кристаллической решетки и замене их ионами других примесей (Раков, 2011). Однако ионы  $Ge^{4+}$ , обладая высокой подвижностью, могут вновь внедряться в кристаллическую структуру и снова замещаться другими ионами. Тем самым примесь Ge, имея в кварце низкое содержание, способна обеспечить входение в его решетку больших количеств Al и Ti. Свидетельством реализации подобного механизма изоморфизма служит обратная зависимость между содержанием структурного Ge и

концентрациями других изоморфных примесей. Необходимые условия для его протекания не установлены, хотя в лабораторных экспериментах он воспроизводится при температурах  $T \geq 600$  °C в кварце с достаточно совершенной кристаллической структурой.

Учитывая результаты предыдущих исследований, считали, что для образцов, имеющих близкую генетическую природу, изогены должны иметь вид прямых линий (Раков, 2007; Раков, Шурига, 2009). Причем их угол наклона свидетельствует о механизме изоморфизма в кварце. При его положительном значении в минерале доминирует механизм сохранения, а при отрицательном – механизм замещения. Наряду с этим допускалась возможность искривления изоген, связанного с изменением условий реализации изоморфизма в кварце.

Одним из таких условий считалась степень “открытости-закрытости” систем минералообразования. Для ее оценки использовалось значение относительного содержания в структурных каналах кварца ионов  $H^+$  (протонов), принимающих участие в компенсации электрических зарядов Ti- и Ge-центров. Известно, что от других типов ионов-компенсаторов в кварце,  $Li^+$  и  $Na^+$ , протоны отличаются малыми размерами и высокой подвижностью. Поэтому их сохранность в структурных каналах кварца указывает на относительную закрытость системы минералообразования (Гетманская, Раков, 1998). Относительное содержание протонов оценивалось по соотношению  $N_{Ti(H)}/N_{Ti(Li)}$  концентраций Ti-центров с ионами компенсаторами  $H^+$  и  $Li^+$ .

Предполагалось, что наиболее вероятной причиной преобразований в кристаллической структуре кварца является его динамическая рекристаллизация. Она вызывается деформацией зерен кварца при повышенных температурах и приводит к появлению новых, недеформированных зерен (Urai *et al.*, 1986). Известны три механизма динамической рекристаллизации кварца, реализующиеся при разных температурах (Passchier, Trouw, 1996; Hirth, Tullis, 1992). Первый из них осуществляется при  $T = 250-400$  °C и связан с локальным перемещением (выдавливанием) границ дефектных микроблоков кварца и образованием менее деформированных зерен (механизм BLG – от англ. *bulging*). Второй механизм, протекающий при  $T = 400-500$  °C, приводит к повороту одних частей микроблоков кварца относительно других и появлению более совершенных зерен (механизм SGR – “subgrain rotation”). Динамическая рекристаллизация по третьему механизму, наблюдаемая при  $T > 500$  °C, вызывает высокотемпературную миграцию границ зерен. Этот механизм получил в литературе обозначение GBM – “grain boundary migration”.

Динамическая рекристаллизация кварца по каждому из перечисленных механизмов имеет свои характерные признаки, выявляемые методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ). К ним относятся: волнистое погасание кварцевых зерен, форма границ и размеров микроблоков кварца и другие свойства (Stipp et al., 2002).

В целом динамическая рекристаллизация повышает совершенство кристаллических зерен кварца, трансформирующихся в условиях высоких давлений и температур.

Исследования методом РЭМ проводились в образцах, прошедших травление в плавиковой кислоте. Оно позволяло растворять дефектные зерна кварца и оставляло нетронутыми наиболее совершенные из них. Тем самым обеспечивалась дифференциация зерен по степени дефектности, дающая возможность более детально изучать закономерности динамической рекристаллизации кварца.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Концентрации парамагнитных центров, связанных с изоморфными примесями, измерялись в образцах кварца, дробленных до крупности менее 0.1 мм. Использование порошкообразных проб повышало оперативность измерений и воспроизводимость их результатов за счет лучшего усреднения исследуемого материала по объему анализируемой навески.

Для перевода ионов изоморфных примесей в парамагнитное состояние отобранные образцы подвергались специальной радиационной обработке. Она способствовала захвату ионами примесей свободных электронов или дырок, необходимых для регистрации их методом ЭПР. Радиационная обработка заключалась в облучении кварца электронами с энергией 7 МэВ на ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 Центра коллективного пользования физическими методами исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН).

Дозы облучения варьировали в зависимости от вида регистрируемой примеси. Известно, что наблюдение в кварце полных концентраций изоморфного Ge и Ti ( $N_{\text{Ge}}$  и  $N_{\text{Ti}}$ ) требует радиационного облучения дозой  $\sim 10^4$  Гр, а регистрация всей изоморфной примеси Al ( $N_{\text{Al}}$ ) – облучения дозой  $\sim 10^6$  Гр (Раков и др., 1991).

При регистрации изоморфных примесей учитывалось, что структурные ионы  $\text{Al}^{3+}$  в кварце после перехода в парамагнитное состояние образуют, в основном, Al-O<sup>-</sup>-центры, а ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$  – целую группу Ti- и Ge-центров с разными типами ионов-компенсаторов (Weil, 1984).

Регистрацию спектров ЭПР осуществляли на спектрометре ER-420 (Bruker) с длиной волны электромагнитного излучения  $\lambda = 3$  см. Спектры парамагнитных центров, обусловленных изоморфными примесями Al и Ti, записывали при температуре  $T = 77$  К, а центров, связанных со структурным Ge, – при  $T = 300$  К.

Содержание парамагнитных центров в кварце оценивали в абсолютных единицах (сп/г) с помощью контрольных образцов с известными концентрациями исследуемых центров. Аттестация контрольных образцов проводилась на основе результатов интегрирования спектров ЭПР с использованием эталона  $\text{Mn}^{2+} : \text{MgO}$ , сертифицированного ФГУП ВНИИФТРИ. Значения концентраций центров определялись путем сравнения интенсивностей реперных линий в спектрах ЭПР исследуемого и контрольного образцов. Относительная ошибка измерений не превышала 15%.

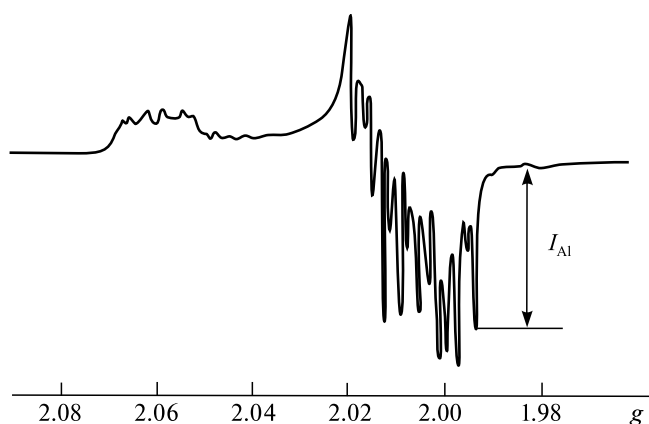
При пересчете концентраций парамагнитных центров в кварце в содержание изоморфных примесей учитывалось, что  $10^{17}$  изоморфных атомов Al в 1 г минерала образуют концентрацию 5 ppm,  $10^{16}$  изоморфных атомов Ti – концентрацию 1 ppm, а  $10^{15}$  изоморфных атомов Ge – концентрацию 0.1 ppm.

Для изучения методом РЭМ образцы кварца подготавливались в форме пластин, имеющих площадь 3–5 см<sup>2</sup> и толщину около 4 мм. Одна из их сторон обрабатывалась в 30-процентной плавиковой кислоте при  $T = 95$  °С в течение 1 часа, а затем исследовалась с помощью электронного микроскопа “Tesla” BS-301 в ФГБУ “ВИМС”.

## ИЗОМОРФНЫЕ ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАРАСУНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

**Спектры ЭПР изоморфных примесей в кварце месторождений Дарасунского рудного поля.** Типичный вид спектров ЭПР дефектов, связанных с изоморфными примесями Al, Ti и Ge, в поликристаллическом кварце месторождений Дарасунского рудного поля приведен на фиг. 1–3. Спектры представляют собой графики, по оси ординат которых отложены интенсивности сигналов ЭПР, а по оси абсцисс – значения магнитного поля, при которых эти сигналы наблюдаются. Положение сигналов в спектре ЭПР определяется фактором спектроскопического расщепления  $g$  (Вертц, Болтон, 1975). Вариации значений  $g$  для одних и тех же центров вызваны наличием в порошке зерен различной ориентации, дающих сигналы в различных частях спектра.

На фигурах указаны реперные линии, используемые при оценке интенсивности каждого из спектров. Например, для Al-O<sup>-</sup>-центров реперной



**Фиг. 1.** Спектр ЭПР Al-O<sup>-</sup>-центров в поликристаллическом кварце. Указана амплитуда  $I_{Al}$  линии спектра, используемой для оценки его интенсивности.

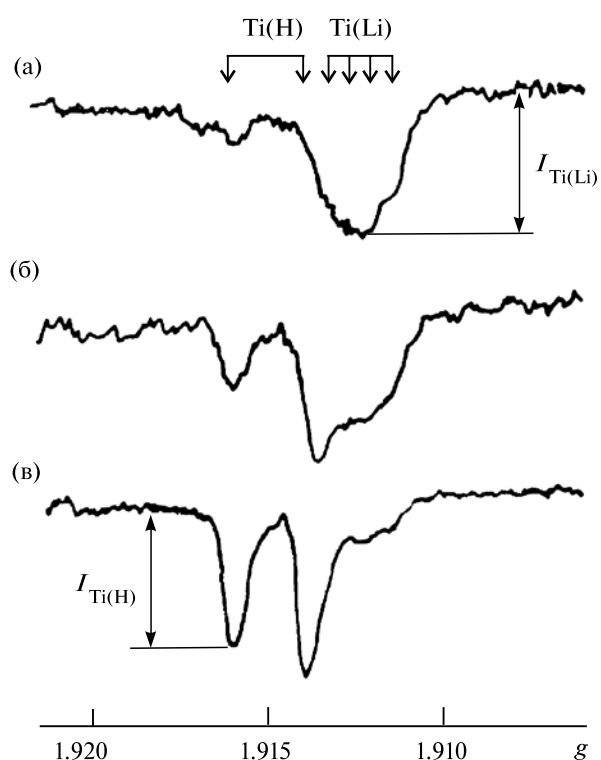
является высокопольная линия спектра ЭПР, расположенная в области значений  $g \approx 1.99$  (фиг. 1).

Для измерения интенсивности сигнала ЭПР Ti-центров в порошковых пробах были выбраны линии спектра, отвечающие значениям  $g = g_x$ . Они обусловлены сигналом от зерен порошка, для которых ось  $X$  симметрии Ti-центров параллельна направлению магнитного поля (Вертц, Болтон, 1975). Эти линии располагаются в области низких значений  $g$ -фактора, не перекрываются сигналами других центров и позволяют проводить раздельную регистрацию Ti-центров с разными компенсаторами электрического заряда. Использование линий, соответствующих  $g_x$ , дает возможность выявить присутствие в образцах поликристаллического кварца Дарасунского рудного поля двух типов титановых центров – Ti(H)- и Ti(Li)-центров с компенсаторами  $H^+$  и  $Li^+$  соответственно. Фиг. 2 демонстрирует взаимное расположение дублета линий с  $g_x = 1.915$  для Ti(H)-центров и слабовыраженного квартета линий  $g_x = 1.912$  для Ti(Li)-центров.

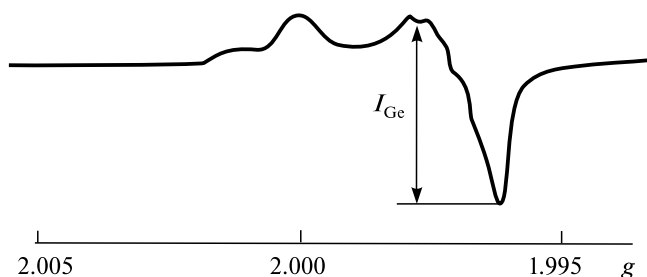
Сигнал с  $g_x = 1.900$ , характерный для Ti(Na)-центров, наблюдался только в образцах кварца 19 и 20 из брекчий месторождения Дарасун после прогрева при  $T = 900$  °С.

Линии Ge-центров с компенсаторами  $H^+$  и  $Li^+$  в спектре ЭПР поликристаллического кварца перекрывают друг друга, и проводить их раздельную регистрацию затруднительно. Поэтому при оценке концентраций этих центров использовался их суммарный сигнал (фиг. 3), обусловленный преимущественно Ge(Li)-центрами (Раков и др., 1993).

**Результаты изучения кварца методом ЭПР.** Результаты измерений концентраций Ge-, Ti(H)-, Ti(Li)- и Al-O<sup>-</sup>-центров ( $N_{Ge}$ ,  $N_{Ti(H)}$ ,  $N_{Ti(Li)}$  и  $N_{Al}$ ) в образцах кварца месторождений Дарасунского рудного поля помещены в табл. 2. В ней приве-



**Фиг. 2.** Линии, отвечающие  $g_x$ , в спектре ЭПР Ti(H)- и Ti(Li)-центров в поликристаллическом кварце Дарасунского рудного поля: (а) – обр. 41 (Талатуй); (б) – обр. 32 (Теремкинское); (в) – обр. 7 (Дарасун).  $I_{Ti(H)}$  и  $I_{Ti(Li)}$  – амплитуды линий, выбранных в качестве реперных при оценке интенсивностей спектров Ti(H)- и Ti(Li)-центров.



**Фиг. 3.** Спектр ЭПР Ge(Li)-центров в образцах кварца Дарасунского рудного поля:  $I_{Ge}$  – амплитуда реперной линии, используемой для оценки интенсивности спектра.

дены значения суммарных содержаний Ti(H)- и Ti(Li)-центров, обозначенные как  $N_{Ti}$ , а также отношения их концентраций  $N_{Ti(H)}/N_{Ti(Li)}$ . Последний показатель, как отмечалось, характеризует соотношение содержаний в структурных каналах кварца ионов  $H^+$  и  $Li^+$ .

Полученные данные были использованы для построения изоген  $N_{Al}(N_{Ti})$ ,  $N_{Ge}(N_{Ti})$  и  $N_{Al}(N_{Ge})$ .

**Изогены  $N_{Al}(N_{Ti})$ .** Для кварца Дарасунского рудного поля наблюдаются 4 изогены  $N_{Al}(N_{Ti})$  (фиг. 4).

**Таблица 2.** Концентрации парамагнитных центров, связанных с изоморфными примесями Ge, Ti и Al, в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля

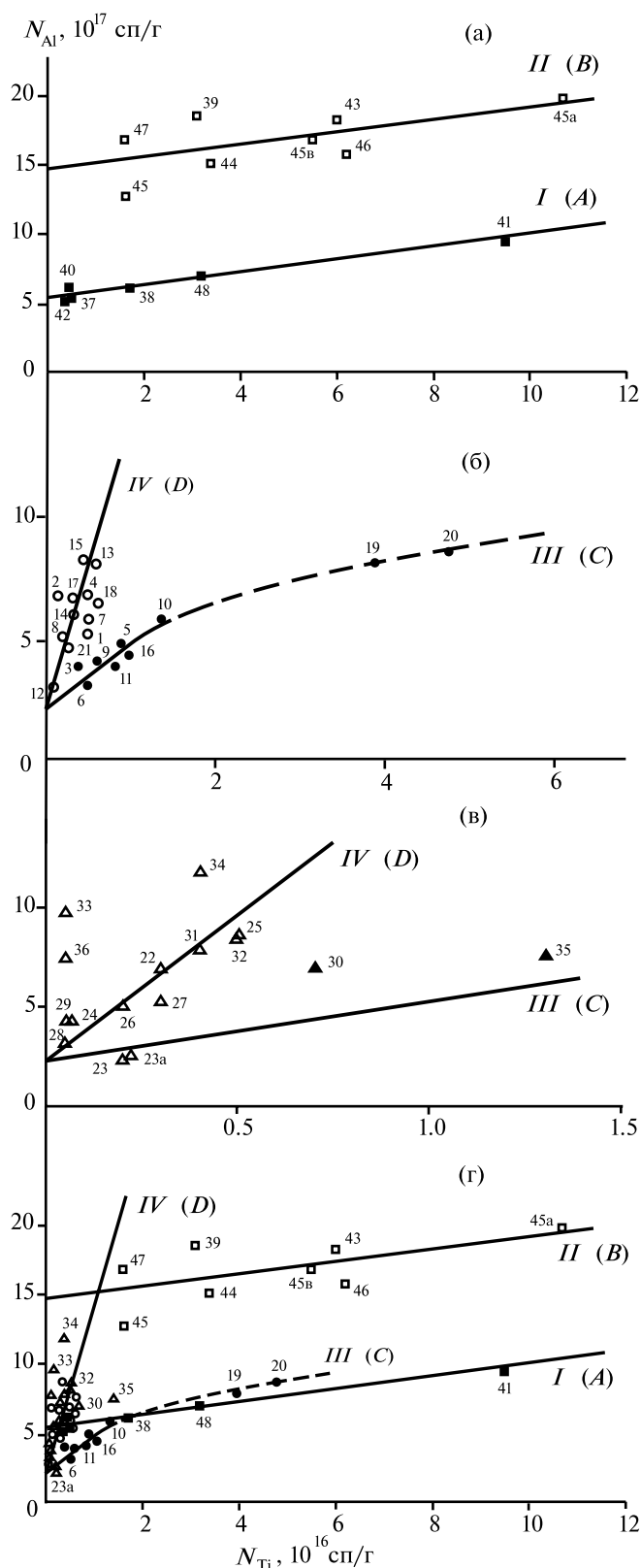
Шифр пробы	Лаб. №	Ge		Ti			Al
		$N_{Ge}^{10^{15}}$ , сп/г	$N_{Ti}^{10^{16}}$ сп/г	$N_{Ti(H)}^{10^{16}}$ сп/г	$N_{Ti(L)}^{10^{16}}$ сп/г	$N_{Ti(H)/N_{Ti(L)}}$	$N_{Al}^{10^{17}}$ , сп/г
Месторождение Дарасун (жилы)							
75др85	1	1.4	0.6	0.4	0.2	2	5.2
Д705	2	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	н/о	6.7
115/05	3	0.2	0.4	0.4	<0.1	>4	4.1
1141др86	4	1.1	0.4	0.3	0.1	3	6.8
3908	5	0.7	0.9	0.5	0.4	1.3	4.4
119/05	6	0.4	0.5	0.5	<0.1	>5	3.4
10др94	7	1.4	0.5	0.3	0.2	1.5	5.8
1203др86	8	0.9	0.2	0.2	<0.1	>2	4.9
101/05	9	0.5	0.5	0.3	0.2	1.5	3.6
564/др85	10	0.7	1.3	0.7	0.6	1.2	5.8
4074	11	0.7	0.9	0.5	0.4	1.3	4.1
ДВ10	12	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	н/о	2.9
1188др86	13	1.0	0.6	0.3	0.3	1.0	7.7
1273др86	14	1.3	0.4	0.3	0.1	3	5.8
1139др85	15	0.7	0.4	0.4	<0.1	>4	7.9
3019	16	0.9	1.0	0.7	0.3	2.3	4.2
931др	17	1.0	0.5	0.3	0.2	1.5	6.6
36/01	18	1.3	0.7	0.3	0.4	0.8	6.6
5ВД/94	21	1.3	0.3	0.2	0.1	2	4.6
Среднее значение		0.8	0.5			>2.2	4.8
Месторождение Дарасун (брекчия)							
65/01	19	1.9	3.9	1.2	2.7	0.4	7.7
72/07	20	1.7	4.8	2.0	2.8	0.7	8.7
Среднее значение		1.8	4.4			0.55	8.2
Месторождение Теремкинское							
106	22	0.2	0.3	0.1	0.2	0.5	7.0
5/01	23	0.3	0.3	0.2	0.1	2	2.1
(молоч)	23а	0.4	0.3	0.2	0.1	2	2.1
5/01 (прозр)							
Месторождение Талатуй							
422т82	24	<0.2	<0.1	н/о	н/о	н/о	4.2
1107т82	25	1.0	0.5	0.2	0.3	0.7	8.4
14шт87	26	0.4	0.2	0.1	0.1	1.0	5.1
1106т82	27	0.4	0.3	0.1	0.2	0.5	5.3
878т82	28	0.2	0.1	0.1	н/о	н/о	3.3
2484шт82	29	0.4	<0.1	н/о	н/о	н/о	4.6
571т82	30	0.6	0.7	0.3	0.4	0.8	7.0
11/01	31	0.6	0.4	0.1	0.3	0.3	7.9
724/шт87	32	0.6	0.5	0.2	0.3	0.7	8.2
920т82	33	0.8	<0.1	<0.1	<0.1	н/о	9.8
165т82	34	0.9	0.4	0.1	0.3	0.3	11.8
1239т82	35	1.2	1.3	0.3	1.0	0.35	7.7
746т81	36	0.8	<0.1	<0.1	<0.1	н/о	7.8
(м-пр)	36а	1.4	0.6	0.2	0.4	0.5	н/о
746т81 (сахар)							
Среднее значение		0.6	0.35			0.8	6.4
Месторождение Талатуй							
33/10	37	0.7	0.5	<0.1	0.5	<0.2	5.4
58тл84	38	1.7	1.7	0.2	1.5	0.1	6.0
154/05	39	9.1	3.1	<0.1	3.1	<0.03	18.5
421тл	40	1.3	0.5	<0.1	0.5	<0.2	6.3
163/05	41	3.6	9.5	0.7	8.8	0.08	9.4
30/01	42	0.5	0.3	0.1	0.2	0.5	4.9
5/10	43	4.7	6.0	0.3	5.7	0.05	18.3
152/05	44	4.9	3.4	0.3	3.1	0.1	15.1
15/10	45	9.2	1.6	<0.1	1.6	<0.06	12.7
15/10а	45а	6.0	10.7	0.8	9.9	0.08	19.8
15/10в	45в	5.0	5.5	0.3	5.2	0.06	16.8
67/07	46	4.0	6.2	0.6	5.6	0.1	15.7
23/01	47	5.5	1.6	0.3	1.3	0.2	16.8
28/10	48	3.2	3.2	0.2	3.0	0.07	7.0
Среднее значение		4.2	3.8			<0.13	12.3

Две из них описывают образцы кварца месторождения Талатуй (изогены I и II на фиг. 4а). Нижней изогене I соответствуют образцы из 3-й рудной зоны (обр. 37, 40, 41, 48), обр. 42 из карьера и обр. 38 из 2-й рудной зоны на контакте с гранитом. Верхней изогене II отвечают образцы, отобранные из 2-й рудной зоны месторождения (обр. 39, 43, 44, 45, 45а, 45в), обр. 47 из карьера и обр. 46 из малого карьера (табл. 1).

Изогену III составляют точки, отвечающие части образцов месторождения Дарасун (обр. 3, 5, 6, 9, 10, 11, 16) и обр. 19 и 20 из юго-восточного тела брекчий (фиг. 4б). Другая часть образцов этого месторождения образует изогену IV.

Образцы кварца из месторождения Теремкинское на графике зависимости  $N_{Al}(N_{Ti})$  характеризуются значительным разбросом точек (фиг. 4в). Однако их основная часть может быть описана





**Фиг. 4.** Графики зависимости  $N_{Al}(N_{Ti})$  для образцов кварца из месторождений Талатуй (а), Дарасун (б), Теремкинское (в) и обобщающий график  $N_{Al}(N_{Ti})$  для всех трех месторождений (г). Залитые и полые маркеры обозначают принадлежность точек к различным изогенам.

изогеной *IV*. Лишь обр. 35 и, возможно, обр. 30 отвечают изогене *III*. Соответствие ей обр. 23 и 23а нельзя установить из-за большой погрешности измерений предельно низких концентраций изоморфных примесей. Из общей закономерности выбиваются обр. 33 и 36.

Изогены *I-II* и *IV* имеют линейный вид. Для изогены *III* линейность сохраняется только на начальном этапе, а на конечном происходит ее искривление. Фиг. 4г демонстрирует взаимное расположение изоген на общем графике зависимости  $N_{Al}(N_{Ti})$  для всех трех месторождений.

**Изогены  $N_{Ge}(N_{Ti})$ .** На графиках зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для месторождений Дарасун, Теремкинское и Талатуй (фиг. 5) выделяются, в основном, те же генетические группы кварца, что и на графике  $N_{Al}(N_{Ti})$ .

Кварц месторождения Дарасун характеризуется двумя изогенами (фиг. 5а). Изогена *I* линейна только при низких значениях  $N_{Ge}$  и  $N_{Ti}$ . При росте содержания изоморфных примесей в кварце она становится нелинейной. Изогена *II* имеет больший угол наклона и линейный вид. Изогены *I* и *II* образуют те самые образцы, что и изогены *III* и *IV* соответственно на фиг. 4б.

График зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для месторождения Теремкинское также содержит две изогены (фиг. 5б). Их положение в графическом пространстве практически не отличается от положения изоген *I* и *II* для месторождения Дарасун. Причем изогене *II* принадлежат практически все точки, а изогене *I* отвечают лишь образцы 30 и 35.

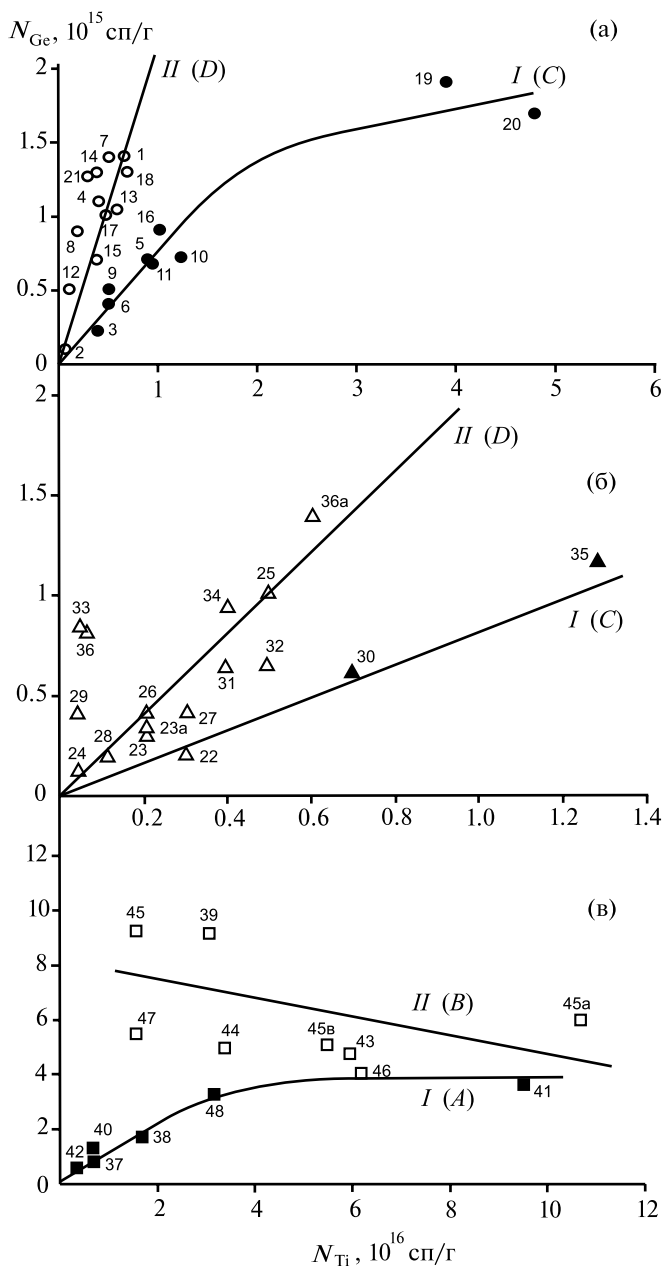
Обращает на себя внимание обособленное положение точек 33, 36, а также обр. 29.

Расположение точек на графике зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для месторождения Талатуй имеет более сложный характер (фиг. 5в). Тем не менее выделяется две изогены, подчиняющиеся разным закономерностям.

Изогену *II* на этом графике и изогену *II* на фиг. 4а образуют одни те же образцы, т. е. обр. 39, 43, 44, 45, 45а, 45в, 46 и 47. Концентрация изоморфного Ge в них уменьшается с увеличением содержания структурного Ti, т. е. изогена *II* имеет форму прямой линии с отрицательным углом наклона.

Изогену *I* на фиг. 5в формируют остальные образцы кварца месторождения Талатуй. Концентрация изоморфного Ge в них линейно возрастает с увеличением содержания структурного Ti, но затем ее рост прекращается, и изогена *I* приобретает нелинейный вид.

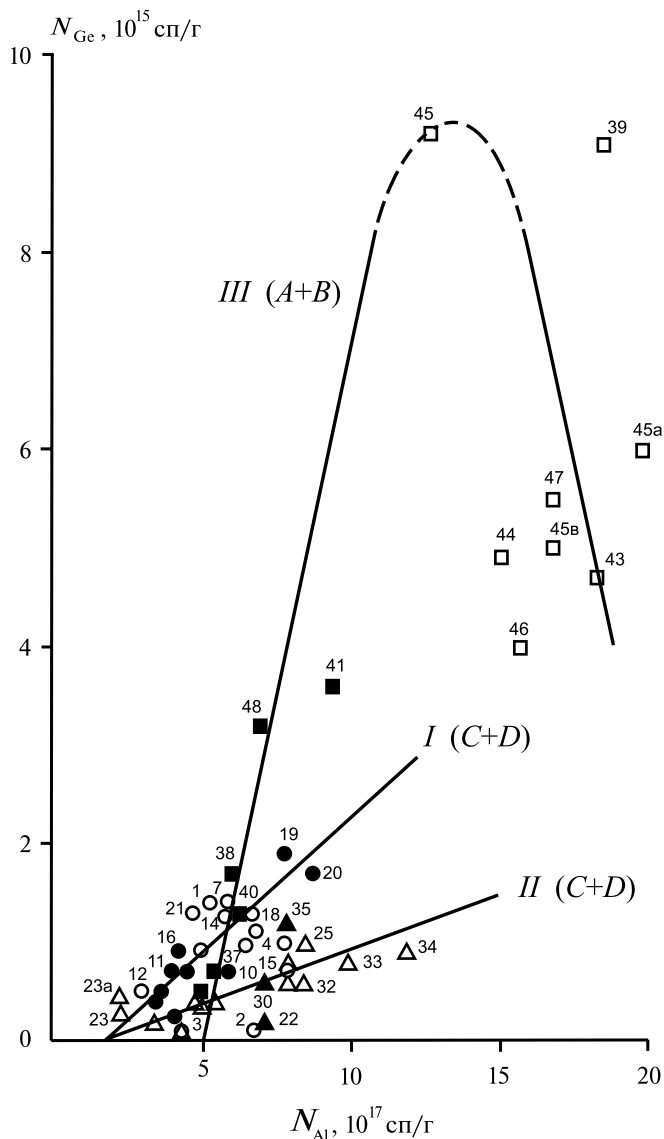
Для идентификации генетических групп кварца, выделяющихся на графиках зависимостей  $N_{Al}(N_{Ti})$  и  $N_{Ge}(N_{Ti})$ , в дальнейшем будем использовать буквенные обозначения. Группы кварца месторождения Талатуй, образующие на графиках  $N_{Al}(N_{Ti})$  и  $N_{Ge}(N_{Ti})$  изогены *I* и *II* (фиг. 4а и



Фиг. 5. Графики зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для образцов кварца из месторождений Дарасун (а), Теремкинское (б) и Талатуй (в).

фиг. 5в), обозначим буквами *A* и *B* соответственно. Образцы из месторождения Дарасун, описываемые изогенами *III* и *IV* на фиг. 4б и изогенами *I* и *II* на фиг. 5а, отнесем к группам *C* и *D*.

Обозначения групп кварца на графиках зависимостей  $N_{Al}(N_{Ti})$ ,  $N_{Ge}(N_{Ti})$ , а далее и  $N_{Ge}(N_{Al})$  помещены рядом с обозначениями изоген. Их рассмотрение показывает, что группа *C* для месторождения Теремкинское на графике  $N_{Ge}(N_{Ti})$  проявлена слабо, а на графике  $N_{Al}(N_{Ti})$  не обнаруживается вообще.

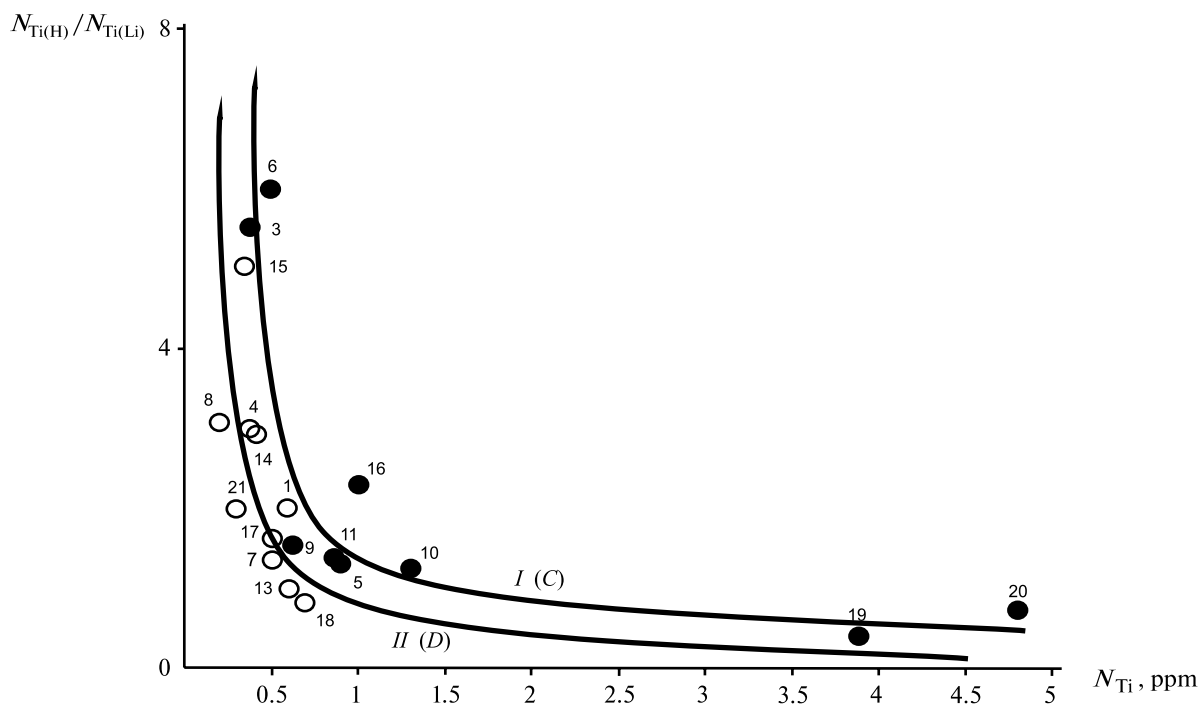


Фиг. 6. Графики зависимости  $N_{Ge}(N_{Al})$  для кварца Дарасунского рудного поля. Прямая *I* описывает образцы из месторождений Дарасун, прямая *II* – образцы из месторождения Теремкинское, а кривая *III* – образцы кварца из месторождения Талатуй.

Для месторождений Дарасун и Талатуй залитые и пустые маркеры отвечают образцам кварца генетических групп *C* и *D* или *A* и *B* соответственно. Пунктиром на кривой *III* обозначено соединение двух линейных прямых в предположении, что они принадлежат одной изогене.

**Изогены  $N_{Ge}(N_{Al})$ .** Графикам зависимости  $N_{Ge}(N_{Al})$  для месторождений Теремкинское и Дарасун свойственен большой разброс точек (фиг. 6). Однако для каждого из них наблюдается устойчивый тренд увеличения концентрации изоморфного Ge с ростом значения  $N_{Al}$ . Отвечающие ему прямые линии *I* и *II* на графике имеют разный угол наклона. Причем образцы кварца групп *C* и *D* описываются одними и теми же изогенами.

Для месторождения Талатуй группам кварца *A* и *B* соответствуют различные области графика



Фиг. 7. Графики зависимости отношения  $N_{Ti(H)}/N_{Ti(Li)}$  от содержания изоморфного Ti в образцах кварца генетических групп C и D месторождения Дарасун (кривые I и II соответственно).

ческого пространства. Содержание изоморфного Ge в них при росте значений  $N_{Al}$  изменяется по-разному. Для образцов группы A оно растет, а для кварца группы B падает. Интересно, что по концентрациям изоморфного Al эти группы не перекрываются, а само расположение точек на графике демонстрирует, что они являются разными частями единой изогены. Поэтому изображенная на графике  $N_{Ge}(N_{Al})$  кривая III рассматривается как общая изогена для месторождения Талатуй.

**Состав ионов-компенсаторов в кварце Дарасунского рудного поля.** Анализ значений  $N_{Ti(H)}/N_{Ti(Li)}$ , приведенных в табл. 2, показывает, что они различны для месторождений. Средняя величина  $N_{Ti(H)}/N_{Ti(Li)}$  для месторождения Дарасун превышает 2.2, для Теремкинского месторождения оно равно 0.8, а для месторождения Талатуй — менее 0.13. Из этого следует, что состав ионов-компенсаторов в образцах кварца изменяется при переходе от одного геологического объекта к другому, что находит отражение в спектрах ЭПР (фиг. 2).

В пределах каждого месторождения отношение  $N_{Ti(H)}/N_{Ti(Li)}$  в кварце не остается постоянным, а уменьшается с повышением содержания изоморфного Ti. Обнаружено, что образцы кварца групп C и D месторождения Дарасун описываются разными кривыми зависимости  $N_{Ti(H)}/N_{Ti(Li)}$  от  $N_{Ti}$  (фиг. 7).

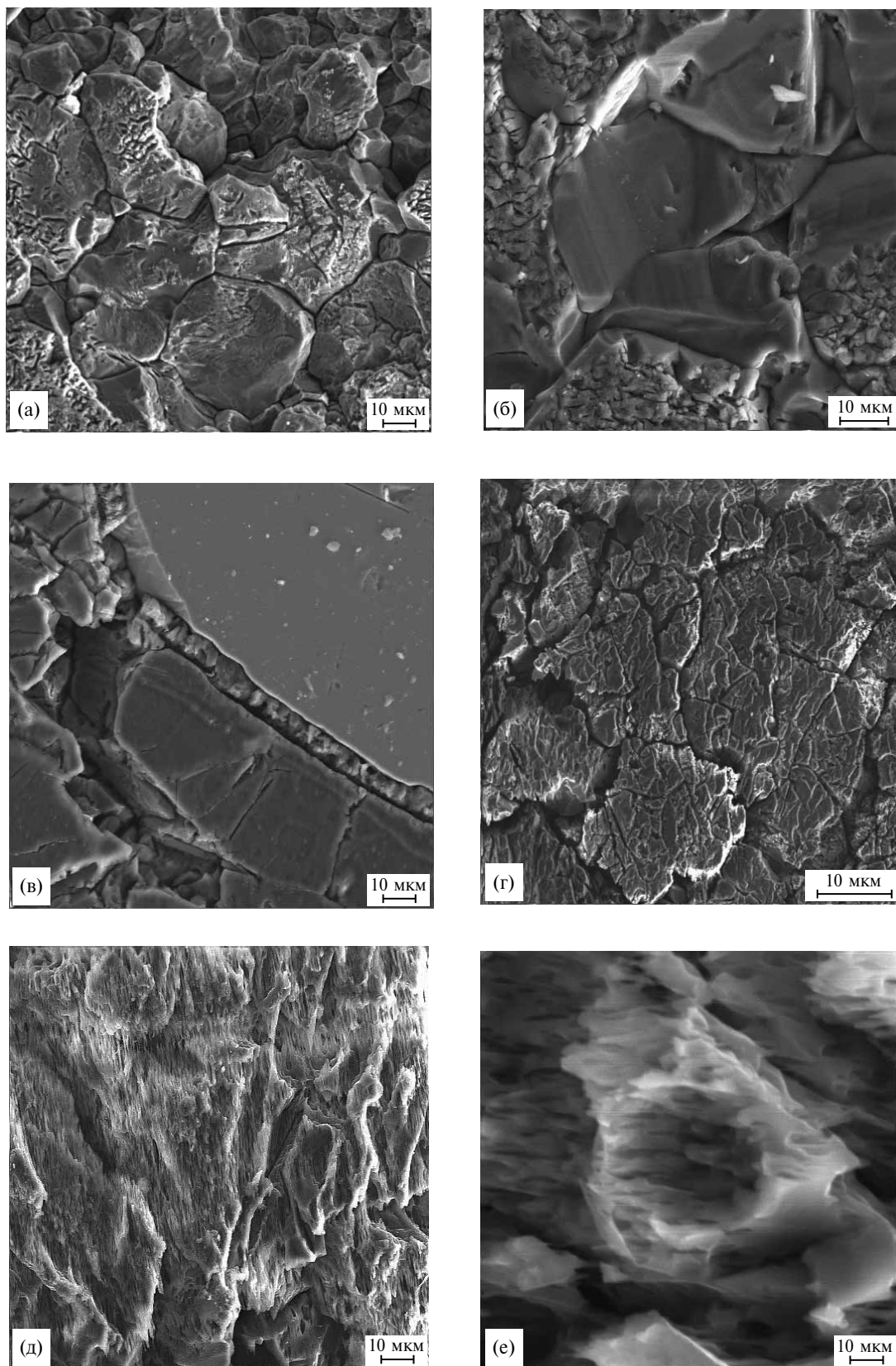
**Результаты изучения кварца методами оптической микроскопии и РЭМ.** Исследование кварца Дарасунского рудного поля методами оптической и растровой электронной микроскопии

показывает присутствие в нем разнообразных микроскопических дефектов.

Под оптическим микроскопом наблюдается “волнистое погасание” зерен кварца, свидетельствующее о пластической деформации его кристаллической структуры, отмечается блочность строения минерала, сложный вид границ между отдельными блоками.

Использование метода РЭМ позволяет обнаружить следы динамической рекристаллизации кварца. Для месторождений Дарасун и Теремкинское они проявляются в виде мелких зерен, локализованных на границах микроблоков и в трещинах, наличия микроблоков разных форм и размеров, хаотично расположенных относительно друг друга (фиг. 8а, 8б, и 8в). Характер обнаруженных структурных нарушений показывает, что на месторождении Дарасун и, в большей степени, на месторождении Теремкинское имеет место динамическая рекристаллизация кварца по механизмам BLG и SGR, реализующаяся при температурах  $T < 500$  °C (Passchier, Trouw, 1996; Hirth, Tullis, 1992).

Свойства микроблоков кварца резко меняются на месторождении Талатуй. Их размеры увеличиваются до нескольких сот микрон и более, а монолитность строения исчезает. Границы микроблоков становятся более изрезанными (фиг. 8г). Обработка в HF вскрывает появление сотовой структуры микроблоков кварца, размеры ячеек которой менее 1 мкм (фиг. 8д и 8е). Столь разительное изменение строения микроблоков указывает на то, что кварц месторождения Талатуй испытал



**Фиг. 8.** Электронная микрофотография угольной реплики со скола кварца Дарасунского рудного поля: (а) — обр. 12 (месторождение Дарасун); (б) — обр. 23 (месторождение Теремкинское); (в) — обр. 34 (месторождение Теремкинское); (г) и (д) — обр. 48 (месторождение Талатуй); (е) — обр. 46 (месторождение Талатуй).

более глубокие структурные преобразования, чем кварц месторождений Дарасун и Теремкинское. Особенности этих изменений свидетельствуют о динамической рекристаллизации минерала по механизму GBM, протекающей при температурах  $T > 500$  °С.

Таким образом, кварц Дарасунского рудного поля испытал различную степень динамической рекристаллизации. Если для месторождений Дарасун и Теремкинское характерна низкотемпературная динамическая рекристаллизация по механизмам BLG и SGR, то в кварце месторождения Талатуй доминировала высокотемпературная динамическая рекристаллизация по механизму GBM.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных результатов позволяет выяснить особенности изоморфизма в кварце месторождений Дарасунского рудного поля и определить его связь с условиями минералообразования.

**Связь изоморфизма с динамической рекристаллизацией кварца.** Данные табл. 2 показывают, что средние концентрации изоморфного Ge и Ti в кварце месторождения Талатуй намного выше, чем на месторождениях Дарасун и Теремкинское. Та же тенденция, хотя и в меньшей степени, наблюдается и для изоморфного Al.

Существование указанной закономерности подтверждает связь между процессами изоморфизма и динамической рекристаллизацией кварца.

Действительно, изоморфные примеси могут быть стабильными только в достаточно совершенной кристаллической решетке кварца (Раков и др., 2010). В этом случае осуществляется нейтрализация избыточного заряда и механических напряжений, возникающих в кристалле при замещении атома решетки чужим атомом. Поэтому процессы, вызывающие упорядочение кристаллической структуры, благоприятствуют протеканию изоморфизма в минерале. Одним из таких процессов, по всей видимости, и является динамическая рекристаллизация кварца.

Ее воздействие на кварц Дарасунского рудного поля проявляется по-разному. Наибольшее влияние на минерал способна оказывать высокотемпературная динамическая рекристаллизация по механизму GBM, протекающая на месторождении Талатуй, а наименьшее – низкотемпературная динамическая рекристаллизация по механизмам BLG и SGR, доминирующая на месторождениях Дарасун и Теремкинское. Видимо, поэтому в образцах кварца Дарасунского рудного поля отмечается разный уровень дефектности кристаллической решетки.

Как показали исследования их методом ЭПР, в образцах наблюдаются различные концентрации структурных дефектов Al-X, характеризующих степень несовершенства кристаллической

структуры (Раков, 2007). Максимальное их количество содержится в кварце месторождения Дарасун, меньшее – в кварце Теремкинского месторождения, и совсем малая концентрация дефектов Al-X зарегистрирована в образцах кварца месторождения Талатуй. В соответствии с этим изменяется уровень изоморфизма в образцах кварца Дарасунского рудного поля.

Вид динамической рекристаллизации влияет на состав внедряемых в кварц изоморфных примесей. Сравнение углов наклона различных изоген  $N_{Al}(N_{Ti})$  (фиг. 4) показывает, что низкотемпературная динамическая рекристаллизация обуславливает накопление преимущественно алюминия, а высокотемпературная – титана.

**Стадийность изоморфизма в кварце.** Изучая расположение точек на изогенах  $N_{Al}(N_{Ti})$ ,  $N_{Ge}(N_{Ti})$  и  $N_{Ge}(N_{Al})$ , можно определить концентрации изоморфных примесей, образованных на разных стадиях изоморфизма. Переходу от первой стадии ко второй соответствуют точки, занимающие на изогенах крайнее левое положение. В образцах, отвечающих этим точкам, изоморфные примеси накоплены преимущественно на первой стадии изоморфизма.

О концентрации изоморфного Ti, появившегося при кристаллизации кварца, позволяют судить изогены  $N_{Ge}(N_{Ti})$  на фиг. 5. Видно, что для многих из них крайние левые точки лежат в области предельно низких значений  $N_{Ti}$ . Отсюда следует, что вторая стадия изоморфизма начинала протекать в кварце при содержаниях Ti, не превышающих порога обнаружения.

В то же время в кварце после кристаллизации всегда отмечается присутствие изоморфной примеси Al. По виду изоген I и II на графике зависимости  $N_{Ge}(N_{Al})$  можно установить, что перед второй стадией изоморфизма кристаллическая структура кварца из месторождений Дарасун и Теремкинское содержала примесь Al в количестве около 10 ppm (фиг. 6). Оно отвечает отрезку, отсекаемому этими изогенами на оси абсцисс. В свою очередь, изогена III на том же графике показывает, что концентрация изоморфного Al в кварце из месторождения Талатуй после кристаллизации достигала значения 25 ppm.

Накопление структурных примесей на второй стадии изоморфизма описывается другими точками на изогенах. Анализ их расположения свидетельствует, что эта стадия является основной, поскольку обуславливает образование большей части изоморфных примесей (фиг. 4–6).

**Генетические группы кварца Дарасунского рудного поля.** Использование метода изоген позволило выявить присутствие четырех генетических групп кварца (A, B, C и D) на Дарасунском рудном поле. Каждая из них на графиках зависимостей  $N_{Al}(N_{Ti})$  и  $N_{Ge}(N_{Ti})$  описывается отдельной

изогеной. Разным месторождениям соответствует различный состав генетических групп.

На месторождении Талатуй установлены две генетические группы *A* и *B*, приуроченные ко 2-й и, соответственно, 3-й рудным зонам. Данный факт может указывать на существенные различия в процессах формирования этих зон.

Две генетические группы кварца *C* и *D* обнаружены на месторождениях Дарасун и Теремкинское. Однако распространенность группы *C* на Теремкинском месторождении весьма ограничена и является только на графике зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  (фиг. 5б). Напротив, на месторождении Дарасун присутствие этой генетической группы кварца выражено более четко. Она представлена достаточным количеством точек как на графике зависимости  $N_{Al}(N_{Ti})$ , так и на графике  $N_{Ge}(N_{Ti})$  (фиг. 4б и 5а).

В меньшей степени генетические свойства кварца влияют на график зависимости  $N_{Ge}(N_{Al})$ . Для всех групп кварца каждого из месторождений наблюдаются единые изогены (фиг. 6).

Результаты исследований показывают, что графики зависимостей  $N_{Ge}(N_{Ti})$  и  $N_{Al}(N_{Ti})$  являются наиболее тонким инструментом генетического анализа кварца. На нем в полной мере проявляются все генетические группы кварца Дарасунского рудного поля.

**Особенности генетических групп кварца *A* и *B*.** Природу появления групп кварца *A* и *B* на месторождении Талатуй трудно установить однозначно. Учитывая, что им отвечает общая изогена  $N_{Ge}(N_{Al})$ , можно предположить, что эти образцы генетически близки друг другу. Возникшее различие между ними может быть связано с воздействием на кварц вторичных процессов.

Действительно, для образцов кварца месторождений Дарасун, Теремкинское и для кварца группы *A* месторождения Талатуй изогены  $N_{Ge}(N_{Ti})$  выходят из начала координат (фиг. 5). Они описывают начальный этап изоморфизма, реализующийся сразу после кристаллизации кварца, когда в нем отсутствуют изоморфные примеси Ge и Ti. И только изогена  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для кварца группы *B* месторождения Талатуй нарушает эту закономерность (кривая II на фиг. 5в). Точкам, лежащим на ее левом краю, отвечают высокие значения  $N_{Ge}$ . По всей видимости, она описывает более поздний процесс, когда кварц уже накопил большие концентрации изоморфного Ge, а судя по изогене  $N_{Ge}(N_{Al})$  – и изоморфного Al. Какие изменения могли произойти в кварце, чтобы вызвать такую трансформацию изоген?

**Вынос изоморфного титана из кварца.** Полученные данные позволяют предположить, что на определенном этапе минералообразования имело место выщелачивание изоморфного титана из образцов кварца группы *A*. При этом оно практически не затронуло изоморфные примеси

Ge и Al. Такие выводы вытекают из анализа изоген для кварца месторождения Талатуй.

Наиболее полно этот кварц характеризует изогена  $N_{Ge}(N_{Al})$  (кривая III на фиг. 6). Она демонстрирует непрерывный рост содержания в нем изоморфного Al на всех этапах развития изоморфизма, в том числе при переходе от кварца группы *A* к кварцу группы *B*. Причем изогены, описывающие обе группы, являются составными частями общей изогены  $N_{Ge}(N_{Al})$  для месторождения Талатуй.

В противоположность вышесказанному, изогены  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для групп кварца *A* и *B* никак не связаны между собой, и их нельзя объединить в одну кривую (фиг. 5в). Подобная ситуация может возникнуть при резком уменьшении в кварце группы *A* содержания изоморфной примеси Ti и сохранении в нем концентрации изоморфного Ge. Повторное накопление структурного Ti в этом кварце будет описываться изогеной, расположенной выше изогены, описывающей процесс его первичного образования. Именно таким образом и располагается изогена  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для кварца группы *B*.

Аналогичная картина наблюдается на графике зависимости  $N_{Al}(N_{Ti})$  (фиг. 4а). Изогена для кварца группы *B* располагается выше, чем изогена для кварца группы *A*, что указывает на выщелачивание из него изоморфной примеси Ti и сохранении структурного Al.

Причины выноса из кварца изоморфных примесей ранее изучались в работе (Раков, 1992). Обнаружено, что в наибольшей мере ему подвержена примесь Ti. Причиной ее выщелачивания является химическое воздействие на кварц в условиях естественного залегания. В отличие от Ti изоморфные примеси Al и Ge более устойчивы к влиянию этого процесса. Их концентрации в кварце могут не только уменьшаться, но и возрастать.

Химическое воздействие на кварц способны оказывать гидротермальные растворы, обуславливающие интенсивное развитие метасоматоза на месторождении Талатуй (Прокофьев и др., 2007). Известно, что одной из стадий постмагматического метасоматоза является стадия кислотного выщелачивания, приводящая к выносу из горных пород высоковалентных элементов, в том числе титана (Коржинский, 1969). Нечто подобное наблюдается и для пороодообразующего кварца.

Выщелачиванию Ti, по всей видимости, способствует специфика переотложения кварца. В самом деле, взаимодействие различных областей кварца с гидротермальными растворами происходит неодинаково. В первую очередь, в химическую реакцию вступают наиболее дефектные зоны минерала, а в последнюю – области совершенной кристаллической структуры. Об этом свидетельствуют результаты экспериментов по

кислотному растворению кварца (Раков и др., 2015). Соответственно, по-разному должны выноситься и изоморфные примеси из минерала. Максимальной скоростью выщелачивания будут характеризоваться те примеси, которые локализованы в дефектных зонах.

Как было установлено, в кварце имеет место дифференциация распределения изоморфных примесей Al, Ti и Ge в объеме кварца (Раков, 1998). В областях несовершенной кристаллической структуры присутствуют в основном изоморфные примеси Ti и Al, а в зонах упорядоченной структуры — преимущественно Ge.

Вследствие этого под влиянием гидротермальных растворов замещаются, прежде всего, области локализации изоморфных примесей Ti и Al. Причем изоморфная примесь Al может вновь войти в новообразованный кварц при кристаллизации, а примесь Ti нет, т. к. ее внедрение осуществляется только на второй стадии изоморфизма. Поэтому замещение кварца под воздействием гидротермальных процессов должно приводить к выносу изоморфного титана из кварца, но не затрагивать примесь Al.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают предположение о возможности выщелачивания изоморфного титана при переотложении кварца. Отсюда можно допустить, что появление кварца группы *B* вызвано воздействием гидротермальных растворов на кварц группы *A*.

**Генетические различия между образцами кварца групп *C* и *D*.** Результаты исследований позволяют судить о различиях в условиях образования кварца генетических групп *C* и *D* на месторождении Дарасун.

Существование генетической группы *C* вызывает определенный интерес. Оказывается, кварцу брекчий (обр. 19 и 20) генетически близко большее количество образцов жильного кварца месторождения Дарасун. Их характерной особенностью является значительная глубина залегания. Все они, за исключением обр. 10, отобраны с глубин более 380 м, в то время как образцы кварца генетической группы *D* — с глубин менее 380 м (табл. 1). Заметим, что с относительно малых глубин был отобран и кварц месторождения Теремкинское.

Весьма примечательно положение кривой зависимости  $N_{\text{Ti(H)}}/N_{\text{Ti(Li)}}$  от  $N_{\text{Ti}}$  для кварца группы *C* на фиг. 7. Она находится выше аналогичной кривой для образцов кварца группы *D* месторождения Дарасун. Это означает, что система минералообразования, в которой кристаллизовался кварц группы *C*, была более закрытой. Как отмечалось выше, ионы  $\text{H}^+$  в кварце, обладающие высокой диффузионной подвижностью, сохраняются лучше в относительно закрытых системах, что приводит к появлению более высоких значений  $N_{\text{Ti(H)}}/N_{\text{Ti(Li)}}$ .

По характеру расположения изоген на графике  $N_{\text{Ge}}(N_{\text{Ti}})$  кварц групп *C* и *D* напоминает кварц групп *A* и *B* (фиг. 5). Изогены для группы *C* располагаются выше изоген для кварца группы *D*. Это обстоятельство дает основание предполагать, что генетические различия между образцами указанных групп также связаны с воздействием гидротермальных процессов. Данный вывод подтверждается следующими фактами.

Во-первых, существует взаимосвязь между процессами переотложения кварца и поведением точек на изогенах. Если переотложение осуществляется за счет материнского раствора, то точки остаются на прежней изогене, а если новообразованный кварц возникает из измененного раствора, то точки переходят на другую изогену (Шурига и др., 2009). Поэтому переотложение кварца может приводить к появлению двух изоген. Одна из них описывает первичный кварц и переотложенный за счет материнского раствора, а другая — кварц, образованный из существенно измененного раствора.

Во-вторых, при выносе изоморфного Ti содержание структурного Al в кварце группы *D* не уменьшается, что свойственно процессу его переотложения. О сохранности этой примеси свидетельствует наличие единой изогены  $N_{\text{Ge}}(N_{\text{Al}})$  для кварца обеих генетических групп месторождения Дарасун (изогена *I* на фиг. 6). В противном случае наблюдалось бы две изогены  $N_{\text{Ge}}(N_{\text{Al}})$ , как и для зависимости  $N_{\text{Ge}}(N_{\text{Ti}})$ .

Кроме того отмечается дифференциация точек на изогене *I*, типичная для процесса переотложения кварца. Основной части образцов кварца группы *C* соответствуют точки на левом крыле изогены, а образцам группы *D* отвечают точки на правом крыле. Та же закономерность наблюдается и для кварца месторождения Талатуй (изогена *III* на фиг. 6). Она показывает, что в переотложенном кварце сохраняется та же концентрация изоморфного Al, что была на стадии кристаллизации. Из общего правила выбиваются лишь обр. 19 и 20, занимающие особое положение и на изогене  $N_{\text{Ge}}(N_{\text{Ti}})$  (фиг. 5а).

Однако степень сохранности изоморфного Al в различных образцах группы *D* при замещении кварца не может быть одинаковой. Видимо, поэтому отвечающие им точки так разбросаны на изогенах  $N_{\text{Ge}}(N_{\text{Al}})$  (фиг. 6).

В-третьих, температура процесса образования кварца группы *D* значительно ниже, чем кварца группы *C*, что может свидетельствовать о его вторичном характере.

Сравнить температуры кристаллизации кварца обеих групп позволяет анализ углов наклона изоген  $N_{\text{Ge}}(N_{\text{Ti}})$ . Для кварца группы *C* он меньше, что указывает на большую концентрацию в нем рассеянной примеси Ti, являющейся индикатором

температуры и давления (Курепин, 1992; Остапенко и др., 2007). Поэтому при одном и том же содержании Ge в нем образуется большее количество изоморфного Ti, чем в кварце группы D, и ему соответствует изогена с меньшим углом наклона.

Следует заметить, что уменьшение угла наклона изогены  $N_{Ge}(N_{Ti})$  отражает и рост совершенства кристаллической структуры кварца (Раков и др., 2013). Оно отвечает увеличению температуры минералообразования, давления и, соответственно, степени динамической рекристаллизации кварца.

В-четвертых, меньшее воздействие измененных гидротермальных растворов на кварц группы C согласуется с большей закрытостью его системы минералообразования. Вероятность изменения состава этих растворов на больших глубинах, в относительно закрытых условиях, существенно ниже, чем в приповерхностных зонах.

Итак, исследование образцов кварца групп C и D показывает, что они различаются по характеру воздействия на них гидротермальных растворов. Группу C составляют образцы первичного магматогенного кварца и переотложенного за счет материнского раствора. Группе D принадлежит новообразованный кварц, возникший из раствора другого состава.

**Кварц, образованный в нестабильной обстановке.** Полученные результаты позволяют объяснить особое положение обр. 33, 36 и 29 из месторождения Теремкинское на графике зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  (фиг. 5б). Очевидно, оно связано с воздействием гидротермальных растворов измененного состава на кварц групп C и D, протекающим в необычной обстановке.

Влияние гидротермы на кварц группы C, по всей видимости, приводит к отклонению точек от изогены I, но их переход на изогену II не происходит из-за отсутствия необходимых для этого условий. В результате точки группируются вблизи оси ординат, причем выше обеих изоген.

При воздействии гидротермальных растворов на кварц группы D точки могут покидать изогену II, но новую изогену не образуют, и также концентрируются вблизи оси ординат. Этот случай отвечает двойному переотложению первичного магматогенного кварца. Его реализация подтверждается присутствием в обр. 36 кварца другой разновидности, занимающего иное положение на графике. Обозначенный в табл. 1 как “сахаровидный” (обр. 36а), он принадлежит генетической группе D (фиг. 5б).

Причины отклонения точек по направлению вверх от изоген  $N_{Ge}(N_{Ti})$  ранее обсуждались в работе (Раков и др., 2013). Было показано, что они связаны с нестабильностью *PT*-условий минералообразования, вызванной тектоническим или другим внешним воздействием.

Анализ описания, приведенного в табл. 1, показывает, что рассматриваемые образцы кварца по условиям образования отличаются от других. Так, обр. 29 отобран из пород, слагающих брекчии, обр. 33 представляет зону тектонических нарушений, а обр. 36 участками ожелезнен, что опять же может быть следствием внешнего воздействия.

**Механизмы изоморфизма в кварце.** Вид изоген на графиках фиг. 4–6 показывает, что вхождение изоморфных примесей в кристаллическую структуру кварца Дарасунского рудного поля осуществлялось с участием двух основных механизмов — сохранения и замещения (Раков, 2011; 2015).

Первый из них наиболее распространен, о чем говорит часто встречающаяся пропорциональная зависимость между концентрациями структурных примесей Ge и Ti (фиг. 5). Решающая роль механизма сохранения установлена для кварца месторождений Дарасун и Теремкинское, а также для образцов группы A месторождения Талатуй.

По мере накопления изоморфной примеси Ge начинает проявляться другой канал изоморфизма — механизм замещения. Его реализация приводит к преобразованию изоген  $N_{Ge}(N_{Ti})$  или  $N_{Ge}(N_{Al})$  в прямые линии с отрицательным углом наклона. Появление таких линий отмечается для кварца группы B месторождения Талатуй (изогена II на фиг. 5в и правое крыло изогены III на фиг. 6).

Факторы, определяющие доминирование того или иного механизма изоморфизма в кварце, до настоящего времени не ясны.

**Генетическая информативность изоморфных примесей.** При накоплении в кварце значительных количеств изоморфных примесей наблюдается обменное взаимодействие между изоморфными и неструктурными ионами  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  (Раков, Шурига, 2009). Благодаря этому процессу может достигаться состояние структурно-динамического равновесия между их концентрациями, вызывающее “стирание” генетической информации. Признаком его достижения является пересечение изогенами  $N_{Al}(N_{Ti})$  начала координат графика.

Для кварца Дарасунского рудного поля этого не происходит, что удостоверяет собой сохранение информации, заложенной в распределении изоморфных примесей Al и Ti. Отсутствие структурно-динамического равновесия позволяет нам различать изогены I, II и III, которые в противном случае слились бы в одну кривую.

**Причины нелинейности изоген.** Теоретический анализ показывает, что изогены имеют линейный вид, если механизм изоморфизма в кварце не меняется, а концентрации неструктурных примесей Al, Ti и Ge в минерале постоянны (Раков, Шурига, 2009). Линейный характер большинства изоген на фиг. 4–6 свидетельствует, что эти условия для кварца Дарасунского рудного



поля в целом соблюдаются. Однако в некоторых случаях наблюдаются отклонения от них.

Наиболее нелинейной является изогена  $N_{Ge}(N_{Al})$  для месторождения Талатуй (кривая III на фиг. 6). Причина ее необычной формы заключается в изменении механизма изоморфизма при переходе от генетической группы А к группе В.

Частичная нелинейность присуща изогенам  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для кварца группы А месторождений Дарасун и Талатуй (кривые I на фиг. 5а и 5в) и изогене  $N_{Al}(N_{Ti})$  для кварца той же группы месторождения Дарасун (кривая III на фиг. 4б). Нелинейность проявляется в выполаживании правой части изоген, указывающем на ускорение образования изоморфного Ti по сравнению с Ge.

Возможно, оно обусловлено непропорционально высоким содержанием в кварце неструктурной примеси Ti. Как известно, концентрация этой примеси увеличивается с ростом температуры, а при  $T > 500$  °С ее рост становится экспоненциальным (Остапенко и др., 2007). В результате возникают условия для внедрения ионов  $Ti^{4+}$  в кристаллическую структуру кварца с аномально высокой скоростью.

**Изоморфные примеси как индикаторы зональности.** Концентрации изоморфных примесей в кварце отражают условия его динамической рекристаллизации и могут использоваться в качестве индикаторов температурной зональности. Об этом свидетельствуют результаты изучения расположения точек на изогенах  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для месторождения Дарасун (фиг. 5а).

На левом крыле изоген обычно локализуются точки, отвечающие низкому уровню развития изоморфизма в кварце, а на правом крыле — его высокому уровню. Рост температуры динамической рекристаллизации приводит к увеличению содержания изоморфных примесей в кварце и, соответственно, к перемещению точек по изогене слева направо.

В этой связи представляется вполне естественным местонахождение точки 12 для образца кварца группы D с поверхности на левом крыле изогены  $N_{Ge}(N_{Ti})$ , а точек 7 и 18, отвечающих образцам рудного кварца с глубины порядка 700 м, — на правом крыле (изогена II на фиг. 5а). Их положение согласуется с общей тенденцией роста температуры динамической рекристаллизации кварца с глубиной его залегания.

В отличие от них кварц генетической группы С подчиняется иной закономерности. Наиболее глубоко залегающим образцам 3 и 6 отвечают точки на левом крыле изогены  $N_{Ge}(N_{Ti})$ , а образцам 19 и 20 с поверхности — точки на правом крыле (изогена I на фиг. 5а).

Мы видим, что в обоих случаях изоморфные примеси в кварце играют роль индикаторов температурной зональности. Но в одном случае они

фиксируют прямую зональность, а в другом — обратную. Обнаруженное противоречие можно объяснить спецификой формирования месторождения Дарасун.

**Особенности минералообразования на месторождении Дарасун.** Наличие для месторождения Дарасун двух изоген, соответствующих различным видам зональности, указывает на сложный характер минералообразования. По всей видимости, оно включает в себя два основных этапа.

Первый этап, названный нами “отложением”, связан с внедрением субвулканической интрузии и последующим автометасоматозом. Доминировавший на нем флюид имел магматическое происхождение и характеризовался постоянным составом. Кварцу, образованному на этом этапе, отвечает изогена I на графике зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  (фиг. 5а). Точки на ней могли перемещаться в разных направлениях в зависимости от физико-химического воздействия на кварц.

При активизации динамической рекристаллизации кварца, обусловленной влиянием температуры и давления, повышался уровень изоморфизма в минерале, и точки смещались вправо по изогене. Воздействие остаточных магматических растворов, наоборот, приводило к снижению концентрации изоморфного Ti в кварце, и точки двигались влево. Причем с увеличением его интенсивности ускорялось выщелачивание этой примеси и, соответственно, возрастала величина смещения точек. В итоге образцам, испытавшим наибольшее влияние гидротермального процесса, должны отвечать точки на левом крыле изогены  $N_{Ge}(N_{Ti})$ , а образцам, подвергнутым его слабому влиянию, — точки на правом крыле.

Из-за магматического происхождения флюида образцы кварца, залегающие на больших глубинах, подвергались его максимальному воздействию, как по интенсивности, так и по длительности. Образцам такого кварца и отвечают точки на левом крыле изогены I на графике зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  (фиг. 5а).

Ближе к поверхности кварц испытывал слабое влияние глубинного флюида и имел возможность сохранить значительные концентрации изоморфного Ti. Типичными его представителями являются обр. 19 и 20.

Такова, видимо, причина появления на месторождении Дарасун обратной температурной зональности для кварца генетической группы С.

Второй этап минералообразования, “переотложения”, протекал при измененном составе магматического флюида, что привело к появлению изогены II на фиг. 5а. С ним связано возникновение кварца генетической группы D, который наиболее распространен на месторождении.

Переотложение кварца, протекающее на втором этапе, приурочено к верхним горизонтам ме-

сторождения. Малая глубина способствовала быстрому остыванию магматического флюида, его расслоению и разбавлению метеорными водами. Динамическая рекристаллизация минерала, напротив, могла активно протекать при повышенной температуре и давлении на глубинах, недоступных для проникновения приповерхностных растворов с измененным составом.

Отсюда ясно, что условия реализации процессов переотложения и динамической рекристаллизации кварца на втором этапе минералообразования противоположны тем, которые существовали на первом этапе. В результате для кварца группы *D* изменяется расположение точек на изогене  $N_{Ge}(N_{Ti})$  и появляется прямая температурная зональность.

Таким образом, существование различных видов зональности на месторождении Дарасун связано с влиянием двух типов флюида, преобладающих на разных глубинах. Их участие в процессе рудообразования было установлено ранее на основе изучения состава расплавных и флюидных включений в кварце (Прокофьев и др., 2000).

**Процессы минералообразования на месторождениях Теремкинское и Талатуй.** Полученные данные позволяют судить об особенностях минералообразования на месторождениях Теремкинское и Талатуй.

Теремкинское месторождение представлено, в основном, пологими золотоносными жилами, простирающимися на глубинах до 300 м. Из-за малого масштаба минерализации сохранность минеральных агрегатов раннего этапа отложения весьма проблематична. Вероятно, поэтому кварц месторождения в основном относится к одной генетической группе *D*, обусловленной этапом переотложения.

На месторождении Талатуй, как и на месторождении Дарасун, обнаружено два типа флюида, участвующих в процессе рудообразования (Прокофьев *et al.*, 2010). Вследствие этого на нем также проявляются оба этапа минералообразования. Причем этап переотложения отличается от аналогичного этапа месторождения Дарасун. Об этом свидетельствует различный характер изоген  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для генетической группы *B* месторождения Талатуй (изогена *II* на фиг. 5в) и группы *D* месторождения Дарасун (изогена *II* на фиг. 5а).

Этап отложения на месторождении Талатуй характеризуется интенсивной перекристаллизацией раннего кварца. Температура, при которой он замещался, варьирует в широких пределах, на что указывает большой диапазон значений  $N_{Ti}$  в изученных образцах. Образующийся при этом кварц описывается точками, концентрирующимися на левом крыле изогены  $N_{Ge}(N_{Ti})$  (изогена *I* на фиг. 5в).

Вместе с тем одна точка, отвечающая обр. 41, отстоит далеко от других на правом крыле изогены. Она соответствует кварцу в наименьшей степени затронутому процессом переотложения, т. е. первичному магматогенному кварцу. Его кристаллизация осуществлялась при самой высокой температуре.

**Единство процесса минералообразования на Дарасунском рудном поле.** Неравномерное распределение точек на изогене  $N_{Ge}(N_{Ti})$  характерно не только для месторождения Талатуй. Аналогичным образом располагаются точки на изогене *I*, описывающей этап отложения на месторождении Дарасун (фиг. 5а). На ней выделяются образцы 19 и 20, отвечающие магматогенному кварцу. Точки, соответствующие им, также находятся далеко от других на правом краю изогены  $N_{Ge}(N_{Ti})$ .

Установлено, что образцы кварца 19 и 20 из месторождения Дарасун и обр. 41 из месторождения Талатуй имеют общую природу образования. Генетическое родство между ними подтверждается следующими экспериментальными данными.

Во-первых, для этих трех образцов можно провести отдельную изогену  $N_{Ge}(N_{Ti})$ , имеющую линейный вид и проходящую через начало координат. Она свидетельствует, что накопление изоморфного  $Ti$  в них осуществлялось в рамках единого процесса минералообразования. Эта изогена имеет меньший угол наклона, чем другие изогены, что указывает на самую высокую температуру образования обр. 41, 19 и 20.

Во-вторых, имеет место наложение изогены *III* на изогену *I* на графике зависимости  $N_{Al}(N_{Ti})$  (фиг. 4г). В результате, обр. 19 и 20 оказываются на одной изогене *I* с обр. 41, что вновь подтверждает их генетическую близость. Поскольку эти образцы представляют собой разные месторождения, можно полагать, что они появились во время единого процесса минералообразования, охватывающего Дарасунское рудное поле.

Таким образом, для обр. 41, 19 и 20 характерна некоторая генетическая двойственность. С одной стороны, они обладают свойствами, типичными для своих генетических групп, а с другой — проявляют черты первичного магматогенного кварца, сформированного при внедрении интрузии. Все остальные исследованные образцы можно рассматривать как продукт переотложения кварца в более поздний период времени.

**Связь изоморфизма с условиями переотложения кварца.** Анализ изоген  $N_{Al}(N_{Ti})$  на фиг. 4 показывает, что изогены *I* и *III* отвечают этапу отложения, а изогены *II* и *IV* — этапу переотложения.

Изогена *I* описывает этап образования магматогенного кварца и последующего его переотложения под влиянием остаточных фракций магмы.

На правом краю изогены располагаются точки, отвечающие образцам, сохранившим черты первичного кварца (обр. 41, 20 и 19), а на левом краю – точки, соответствующие образцам переротложенного кварца. К ним относятся обр. 42, 37, 40, 38 и 48 из месторождения Талатуй и обр. 10 из месторождения Дарасун. Все они переротлагались приблизительно в одинаковых условиях, характерных для месторождения Талатуй.

Вследствие падения температуры и застывания магматического флюида термодинамические условия минералообразования на месторождении Дарасун были другими. Поэтому переротложение кварца этого месторождения на этапе отложения описывается отдельной изогеной *III*, ответвляющейся от изогены *I*. По мере отклонения от изогены *I* она приобретает линейный вид, однако ее форма указывает на значительный вынос рассеянной примеси *Ti* при переротложении кварца.

Распределение изоморфных примесей в кварце начинает качественно меняться на этапе переротложения. Изменение состава флюида магматического происхождения приводит к резким изменениям содержаний в кварце изоморфных примесей. В результате появляются изогены *II* и *IV*, не связанные с изогеной *I*.

Выяснение причин трансформации старых и образования новых изоген при изменении условий переротложения кварца требует более детальных исследований.

**Генетическое значение результатов исследований.** Обнаруженные закономерности изоморфизма в кварце Дарасунского рудного поля представляют интерес для исследований генезиса золоторудных месторождений. Процессы переротложения кварца связаны с переротложением золота и могут играть роль реперов, фиксирующих стадийность рудообразования. Понимание процессов растворения и переноса золота и кварца во вмещающих породах занимает важное место в исследовании гидротермального рудообразования (Петровская, 2012).

Надо сказать, что обнаружить следы переротложения кварца методом оптической микроскопии не всегда удается. Поэтому использование изоморфных примесей в качестве индикаторов процессов замещения минерала имеет определенное преимущество. Оно позволяет получать более достоверную и наглядную картину переротложения кварца при рудообразовании.

## ВЫВОДЫ

1. Изоморфизм в золоторудном кварце месторождений Дарасунского рудного поля характеризуется двумя стадиями развития, одна из которых обусловлена кристаллизацией минерала, а другая – воздействием на него процессов динами-

ческой рекристаллизации. Вторая стадия является основной, поскольку с ней связано образование большей части изоморфных примесей *Al*, *Ti* и *Ge*.

2. Генетический анализ кварца месторождения Дарасунского рудного поля, проведенный на основе использования данных о распределении изоморфных примесей, выявил наличие четырех генетических групп (*A*, *B*, *C* и *D*). Две из них (*A* и *B*) приурочены к месторождению Талатуй, а две другие (*C* и *D*) распространены на месторождениях Дарасун и Теремкинское. Появление различных генетических групп вызвано процессами переротложения кварца, сопровождающимися рудообразованием.

3. Развитие изоморфизма не представляет собой процесс непрерывного накопления структурных примесей в кварце. В ряде случаев их количество может уменьшаться. Как свидетельствуют результаты исследований, переротложение кварца способно приводить к выщелачиванию изоморфного *Ti*. Вынос его из минерала связан с активным влиянием гидротермальных растворов на дефектные зоны кварца, в которых концентрируется изоморфный *Ti*.

4. Распределение изоморфных примесей в кварце месторождения Дарасун указывает на существование двух видов температурной зональности – обратной и прямой. Первая из них отвечает переротложению кварца, протекающему под влиянием магматического флюида на большой глубине, а вторая отражает процесс метасоматоза, реализующийся в условиях измененного флюида на малой глубине. Их результатом стало появление генетических групп кварца *C* и *D* соответственно.

5. Возникновение кварца генетических групп *A* и *B* месторождения Талатуй также связано с влиянием флюидов различных типов. Кварц группы *A* образован в среде магматического флюида, а кварц группы *B* сформирован под воздействием гидротермальных растворов измененного состава.

6. На месторождениях Дарасун, Теремкинское и Талатуй обнаружены группы генетически близких образцов кварца, свидетельствующие о единстве процесса минералообразования на месторождениях Дарасунского рудного поля.

7. Выявление процессов перекристаллизации, растворения и переротложения кварца на основе использования распределения изоморфных примесей является эффективным методом изучения стадийности рудообразования на месторождениях золота.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены в рамках тематического плана НИР ИГЕМ РАН № 0136-2018-0023 “Типоморфные характеристики рудообразующих

систем магматогенных месторождений в геолого-тектонических обстановках с многометальной специализацией (Au, Ag – Cu, Pb, Zn – Mo, Sn, W, TR)”, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-05-00622, № 17-05-00387, № 18-05-00673 и 19-05-00476).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вертиц Д., Болтон Д.* Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
- Гетманская Т.И., Раков Л.Т.* Закономерности распределения парамагнитных центров в кварце вольфрамовых месторождений грейзеновой формации // Геохимия. 1998. № 5. С. 539–542.
- Доломанова Е.И., Бершов Л.В., Гасоян М.С.* Изоморфные элементы-примеси в жильном кварце оловорудных месторождений Забайкалья и их генетическое значение // Изв. АН СССР. 1972. № 6. С. 65–74.
- Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969.
- Кошуг Д.Г.* Структурные примеси и типоморфизм кварца (по данным ЭПР спектроскопии): Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1998.
- Курепин В.А.* Титансодержащий кварц как высокотемпературный геотермометр // Минералогический журнал. 1992. Т. 14. № 3. С. 30–39.
- Остапенко Г.Т., Таращан А.Н., Мицюк Б.М.* Геотермометр рутил–кварц // Геохимия. 2007. № 5. С. 564–567.
- Петровская Н.В.* Переотложение золота и кварца при процессах формирования золоторудных месторождений // Известия Томского политехнического университета. Т. 239. Вопросы геологии месторождений золота. 2012. С. 133–139.
- Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д.* Флюидный режим Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье) по данным исследования флюидных включений // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 5. С. 50–61.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф.* Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 6. С. 526–548.
- Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Бакшеев И.А., Плотинская О.Ю., Кудрявцева О.Е., Ишков Ю.М.* Состав минералов и условия формирования руд Теремкинского месторождения золота (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2004. Т. 46. № 5. С. 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.* Состав, условия формирования руд и генезис месторождения золота Талатуй (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 37–76.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Волков А.В., Бакшеев И.А., Зорина Л.Д.* Вкрапленные руды месторождения золота Дарасун (Восточное Забайкалье) и их генезис // ДАН. 2008. Т. 422. № 2. С. 214–217.
- Раков Л.Т.* Природная диффузия структурных примесей в кварце осадочных пород // ДАН СССР. 1992. Т. 323. № 4. С. 756–760.
- Раков Л.Т.* Исследование процесса накопления низкодозных парамагнитных центров в кварце // Геохимия. 1998. № 4. С. 422–435.
- Раков Л.Т.* Научные основы применения структурных дефектов в кварце в качестве индикатора минералообразования: Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М.: ВИМС, 2007.
- Раков Л.Т.* Роль германия в изоморфизме в кварце // Геохимия. 2015. № 2. С. 174–186.
- Раков Л.Т.* Механизмы изоморфизма в кварце // Геохимия. 2006. № 10. С. 1085–1096.
- Раков Л.Т.* Германий – катализатор изоморфизма в кварце // Минералогические перспективы: Матер. междунар. минерал. семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 138–139.
- Раков Л.Т., Крылова Г.И.* Роль структурных примесей в полиморфных превращениях в кварце // Геохимия. 2001. № 12. С. 1277–1284.
- Раков Л.Т., Кувшинова К.А., Моисеев Б.М., Плескова М.А., Кандинов М.Н.* Типоморфное значение однопиковых Ti-центров в кварце // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 192–194.
- Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М., Огурцов В.Г.* Новый метод оценки качества кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. 1993. № 7. С. 36–38.
- Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М.* Экспрессное определение методом ЭПР содержания изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. М.: ВИМС, 1991.
- Раков Л.Т., Шурига Т.Н.* Структурно-динамическое состояние как генетический критерий кварца // Геохимия. 2009. № 10. С. 1086–1102.
- Раков Л.Т., Дубинчук В.Т., Портнов А.М.* Зарождение изоморфизма в кварце // Федоровская сессия 2010: Матер. XI съезда РМО. Санкт-Петербург: СПГГИ (ТУ). С. 59–61.
- Раков Л.Т., Ткачев А.В., Сахнов А.А.* Генетический анализ кварца пегматитов Мамско-Чуйского слюдоносного йона на основе использования распределения изоморфных примесей // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55. № 1. С. 48–67.
- Раков Л.Т., Щипцов В.В., Дубинчук В.Т., Скамницкая Л.С.* Кварцевое сырье Карело-Кольского региона: о природе образования и генетическом значении субмикроскопических структурных неоднородностей в кварце // Труды Кар. НЦ РАН. 2015. № 7. С. 164–180.
- Щербакова М.Я., Сотников В.И., Проскуряков А.А., Машиковцев Р.И., Солнцев В.П.* Об использовании спектров ЭПР кварца при оценке рудоносной (на примере золоторудной и медно-молибденовой) минерализации // Геология руд. месторождений. 1976. Т. 18. № 5. С. 63–69.
- Шурига Т.Н., Раков Л.Т., Рогачева О.Ю.* Влияние генезиса месторождения на распределение изоморфных примесей и наноразмерных структур в кварце // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Матер. междунар. минерал. семинара. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 270–272.
- Юргенсон Г.А.* Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 1984.

- Griscom D.L.* Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: A review and synthesis // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. V. 357. P. 1945–1962.
- Passchier C.W., Trouw R.A.J.* *Microtectonics*. Berlin. Heidelberg. New York: Springer-Verlag. 1996. P. 289.
- Hirth G., Tullis J.* Dislocation creep regimes in quartz aggregates // *J. of Structural Geology*. 1992. V. 21. P. 145–159.
- Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Baksheev I.A., Grichuk D.V., Krasnov A.N., Selector S.L.* Vertical mineralogical-geochemical zoning of Mesozoic Transbaikalia fluid-magmatic gold systems // *Large igneous Provinces of Asia. Mantle Plumes and Metallogeny. Abstracts of the international symposium*. Novosibirsk, 2009. P. 251–254.
- Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selector S.L.* Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia // *Econ. Geol.* 2010. V. 105. № 2. P. 395–416.
- Stipp M., Stunitz H., Heilbronner R., Schmid S.M.* The eastern Tonale fault zone: a “natural laboratory” for crystal plastic deformation of quartz over a temperature range from 250 to 700 °C // *J. of Structural Geology*. 2002. V. 24. P. 1861–1884.
- Urai J.L., Means W.D., Lister G.S.* Dynamic recrystallization of minerals / In: B.E. Hobbs, H.C. Heard (Eds.). *Mineral and rock deformation: laboratory studies* // *Geophysical monograph*. 1986. V. 36. P. 161–199.
- Weil J.A.* A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // *Phys. and Chem. of Minerals*. 1984. № 10. P. 149–165.

## Impurity Elements in Quartz from Gold Deposits of the Darasun Ore Field (Eastern Transbaikalia, Russia): Electron Paramagnetic Resonance Data

L. T. Rakov<sup>1,\*</sup>, V. Yu. Prokofiev<sup>1</sup>, L. D. Zorina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

\*E-mail: rakovlt@mail.ru

Received February 18, 2016; revised July 18, 2018; accepted December 06, 2018

The distribution of substitutional Al, Ti, and Ge impurities in quartz samples from the Darasun, Teremkinskoe and Talatui gold deposits, located in the Darasun orefield, were studied using the electron paramagnetic resonance method. Relationship between the isomorphic substitution and the dynamic recrystallization of quartz was studied by optical and scanning electron microscopy.

Analysis of the plots of interdependency between the concentrations of various substitutional impurities in quartz (isogens) provided an opportunity to detect isomorphic substitution development trends. Two isomorphic substitution stages were recognized, one associated with mineral crystallization and the other, with its subsequent dynamic recrystallization. The first stage leads to Al impurity incorporation into the quartz crystal lattice, and the second, to Ti impurity incorporation. The Ge impurity is the isomorphic substitution catalyst, and its concentrations vary widely. It is noted that the second stage plays a decisive role, because it accounts for the incorporation of the larger part of substitutional impurities. This process is facilitated by the dynamic recrystallization of quartz.

Four quartz genetic groups, which are described by individual isogens, have been recognized in the Darasun orefield. Two of them correspond to the quartz crystallized from a magmatogenic fluid directly or redeposited with its participation, and the other two correspond to the quartz crystallized from an altered fluid. The facts that substitutional Al concentrations are retained in quartz after redeposition, whereas substitutional Ti impurity concentrations fall dramatically, are demonstrated.

Mineral formation processes at each gold deposit are discussed. Two types of temperature zoning, the normal and the reverse, have been recognized at the Darasun deposit. Each zoning is characterized by an individual quartz genetic group and the extent of mineralization system closedness. The genetically similar magmatogenic quartz samples found at the Darasun and Talatui deposits attest to the uniformity of mineralization process in the Darasun orefield. The established trends of isomorphic substitution in quartz are applicable in the studies of ore formation histories of gold and other ore deposits.

**Keywords:** Darasun, Teremkinskoe, and Talatui deposits of the Darasun orefield; mineral formation; auriferous quartz; dynamic recrystallization; substitutional impurities; genetic analysis; isogens; isomorphic substitution stages; quartz redeposition; temperature zoning; EPR method; scanning electron microscopy.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0016-777061272-92>