

лизованная (15–35 г/л) вода хлоридно-кальциевая с сероводородом слабой и средней концентрации распространена в западной и центральной частях Бухарской ступени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жураев, М.Р. Обоснование перспективных площадей сероводородных вод на выработанных нефтяных месторождениях (на примере структуры Чимион) / М.Р. Жураев, Р.Э. Джурев // Разведка и охрана недр. — 2014. — № 10. — С. 52–57.
2. Жураев, М.Р. Роль геотермического фактора в формировании сероводородсодержащего водонефтяного комплекса палеогена южного борта Ферганской впадины / М.Р. Жураев // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. — 2015. — № 8. — С. 19–22.
3. Жураев, М.Р. Основные группы сероводородных вод, их химический состав и генезис на нефтяных месторождениях Ферганской впадины / М.Р. Жураев, С.А. Бакиев, П.П. Нагевич, М.А. Куличкина // Вестник Воронежского Государственного университета. Геология. — 2015. — Вып. 2. — С. 109–116.
4. Жураев, М.Р. Характерная гидрогеохимическая обстановка сероводородсодержащих нефтегазоносных месторождений южного борта Ферганской впадины / М.Р. Жураев, С.А. Бакиев, Р.А. Турсун-

метов // Новые идеи в науках о Земле: Т. XII: Междунар. науч.-практ. конф. — М.: РГГРУ, 2015. — С. 328–329.

5. Жураев, М.Р. Уточнение геоструктурных и гидродинамических факторов при формировании сероводородных вод в Сурхандарьинской мегасинклинали / М.Р. Жураев // Разведка и охрана недр. — 2016. — № 4. — С. 37–43.
6. Иванов, В.В. Сульфидные воды СССР / В.В. Иванов. — М.: 1-я типография Профиздата, 1977. — 257 с.
7. Плотникова, Г.Н. Сероводородные воды СССР / Г.Н. Плотникова. — М.: Недра, 1981. — 132 с.
8. Ривман, А.И. Минеральные сульфидные воды Востока Средней Азии / О.И. Ривман. — М.: Недра, 1975. — 70 с.
9. Ривман, А.И. Сульфидные воды Афгано-Таджикского и Ферганского артезианских бассейнов Средней Азии / О.И. Ривман // Тр. ЦНИИКИФ, 1977. — Т. XXXIV. — С. 124–143.
10. Carbajo, J.M. Hydrogen sulfide and health. New insights. / J. M. Carbajo, F. Maraver / Proceedings of the IV Congreso Iberoamericano de Peloides (IV CIBAP BOI '15), Caldes de Boi, Spain. — 2015. — PP. 93–105. [Google Scholar].
11. Yunjiao, Fu. Hydrogen sulfide formation, fate, and behavior in anhydrite-sealed carbonate gas reservoirs: A three-dimensional reactive mass transport modeling approach. / Fu. Yunjiao, Wolfgang van Berk, Hans-Martin Schulz. — 2016. — AAPG Bulletin, 100 (5) 843–865.

© Жураев М.Р., 2020

Жураев Музаффар Рахматович // juraevm@inbox.ru

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 553.086

Раков Л.Т., Киселева Г.Д., Коваленкер В.А. (ИГЕМ РАН)

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КВАРЦА ЗОЛОТОНОСНОГО W-МО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БУГДАЙНСКОЕ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ) НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ МЕТОДОМ ЭПР

Методом электронного парамагнитного резонанса проведено изучение распределения структурных дефектов, связанных с изоморфными примесями Al, Ti, Ge и вакансиями кислорода в кварце золотоносного W-Мо-порфирового месторождения. На основе результатов генетического анализа было установлено, что месторождение формировалось в один этап и в несколько стадий. Показано, что процесс рудообразования протекал в нестабильной термодинамической обстановке, в окислительных условиях относительно открытой системы минералообразования. **Ключевые слова:** кварц, ЭПР, генетический анализ, условия рудообразования.

Rakov L.T., Kiseleva G.D., Kovalenker V.A. (IGEM)
GENETIC ANALYSIS OF QUARTZ FROM GOLD-BEARING W-MO-PORPHYRY DEPOSIT BUGDAINSKOYE (EASTERN TRANSBAIKALIA) BASED ON EPR STUDY

The distribution of structural defects associated with isomorphic impurities Al, Ti, Ge and oxygen vacancies in quartz from gold-bearing W-Mo-porphyr deposit Bugdainskoye has been

studied by electron paramagnetic resonance. Based on the results of genetic analysis, it was found that the Deposit was formed in one stage and in several stages. It is shown that the process of ore formation took place in an unstable thermodynamic environment, under oxidative conditions relative to the open system of mineral formation. **Keywords:** quartz, EPR, genetic analysis, ore formation conditions.

Введение

Дефекты кристаллической структуры природного кварца отражают условия его образования и способны играть роль объективных генетических критериев. Предыдущими работами было показано, что генетическая информация, получаемая из анализа структурных особенностей кварца, достаточно разнообразна [1, 9–11, 13]. При этом отмечалась перспективность использования распределений точечных структурных дефектов, связанных с изоморфными примесями, вакансиями и их комплексами. Их регистрация может быть осуществлена методами инфракрасной спектроскопии, люминесценции, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), оптической спектроскопии и др. Среди них метод ЭПР занимает ведущее место, поскольку позволяет проводить раздельную регистрацию различных типов структурных дефектов и количественно оценивать их концентрацию. Использование метода ЭПР при изучении распределения структурных дефектов в кварце месторождений полезных ископаемых выявило их высокую генетическую информативность.

В работе [13] проводилось исследование характера распределения изоморфных примесей Al, Ti и Ge, замещающих ионы кремния в кристаллической решетке

кварца. Полученные результаты свидетельствуют, что концентрации этих примесей в минерале изменяются не случайно, а закономерным образом. Установлено, что для образцов кварца, имеющих общую генетическую природу, наблюдаются линейные зависимости между концентрациями изоморфных примесей. Графики подобных зависимостей были названы изогенами. Анализ углов наклона изоген и их положение в графическом пространстве позволяют выделять на месторождении различные генетические группы кварца и исследовать стадийность рудного процесса.

Обнаружено, что кроме изоморфных примесей генетическое значение имеют другие структурные дефекты в кварце. В частности, было показано, что присутствие дефектов Al-X, представляющих собой комплексы изоморфных атомов Al и кислородных вакансий, указывает на низкую температуру образования кварца и, как следствие, низкую степень его последующей динамической рекристаллизации [9–10]. Кристаллическая структура такого кварца сохраняет высокий уровень дефектности, унаследованной от стадии кристаллизации.

С другой стороны, концентрации дефектов E_6 , E_7 и др., связанных с вакансиями кислорода в зонах дефектности кварца, определяются скоростью его кристаллизации [11]. Их повышенные значения свидетельствуют о высокой скорости формирования минерала и могут быть обусловлены прохождением рудоносных растворов через геохимический барьер. Выяснено, что для кварца, образованного в стабильной термодинамической обстановке, наблюдается линейная взаимосвязь между концентрациями дефектов Al-X и суммарной концентрацией указанных дефектов. При этом принимается в расчет, что в спектре ЭПР сигналы дефектов E_6 , E_7 и других кислородных вакансий в зонах дефектности накладываются друг на друга, а их концентрации имеют близкий генетический смысл. Поэтому для краткости обычно говорят только о дефектах E_6 , хотя подразумевают несколько типов структурных дефектов.

Генетическую информацию несет также и распределение ионов H^+ и Li^+ в структурных каналах кварца. Под влиянием локальных электрических полей, возникающих в кварце, они способны диффундировать по каналам и играть роль ионов-компенсаторов для структурных дефектов. Результаты исследований свидетельствуют, что соотношение концентраций ионов H^+ и Li^+ в кварце зависит от степени открытости-закрытости системы минералообразования [1].

Совместное использование разных структурных дефектов показало свою эффективность в генетическом анализе

кварца ряда месторождений золота, тантала, олова, вольфрама и других полезных ископаемых. В настоящей работе методом ЭПР исследуется картина распределения структурных дефектов в кварце золотоносного W-Mo-порфирирового месторождения Бугдаинское.

Геолого-минералогические особенности месторождения Бугдаинское

W-Mo-порфирировое месторождение Бугдаинское, расположенное в Александровском рудном районе Восточного Забайкалья, по своим характеристикам относится к месторождениям типа Клаймакс [4]. Однако в отличие от других месторождений этого типа оно содержит промышленные запасы золота и ряда других металлов. Бугдаинское месторождение приурочено к узлу пересечения Кличкинско-Дарасунской рудоконцентрирующей структуры, имеющей северо-западное простирание (рис. 1), с субширотной рудоконцентрирующей Шахтаминской структурой [15]. Первая из них обуславливает появление металлогенических зон и возникновение золоторудных, полиметаллических и флюоритовых месторождений. Можно предположить, что она определяет и повышенную золотоносность месторождения Бугдаинское. Со второй рудоконцентрирующей структурой связано образование рудных районов с полиметаллической, молиб-

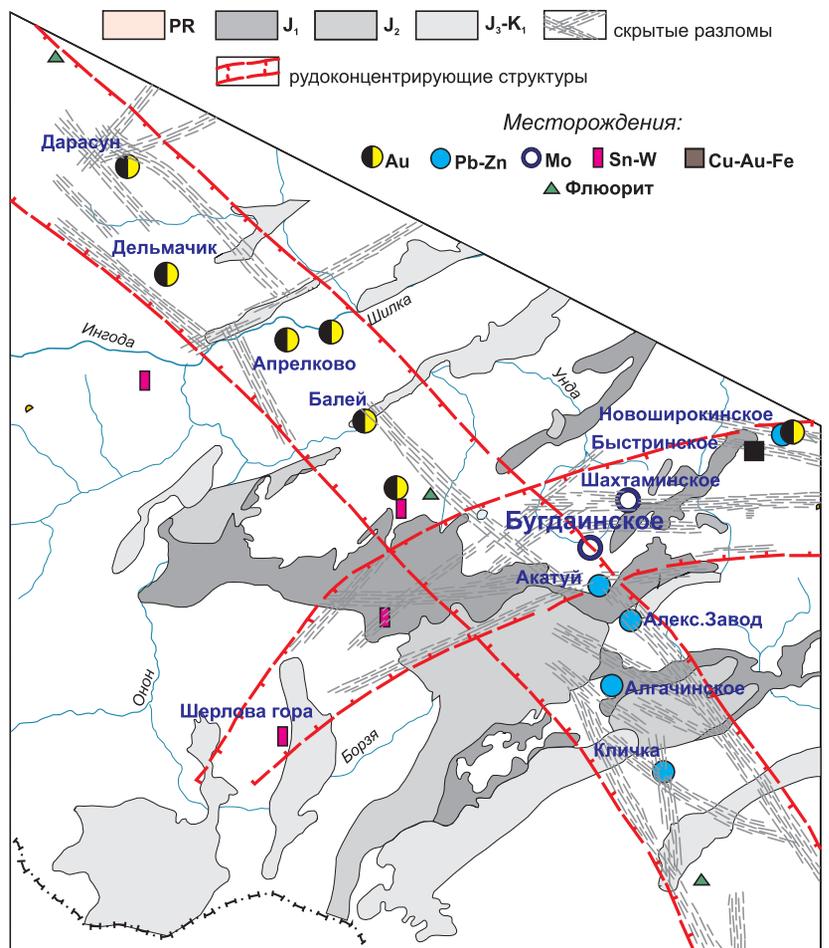


Рис. 1. Региональное геологическое положение золотоносного Мо-порфирирового месторождения Бугдаинское (по материалам работ [13, 14])

деновой и олововольфрамовой минерализацией. На месторождении Бугдаинское наблюдается сочетание штокверковой W-Mo-минерализации порфирирового типа с Au-Pb-Zn- жильно-прожилковым оруденением, локализованным в его юго-восточной части. Месторождение приурочено к штоку риолит(гранит) порфириров в центральной части вулcano-купольной структуры в пределах крупного Ундинского плутона варисских гранитоидов.

Штокверковые и жильные руды месторождения характеризуются минеральным разнообразием. В них обнаружено более 70 минералов, включая самородные элементы, сульфиды, сульфосоли, теллуриды, оксиды, молибдаты, вольфраматы, карбонаты и др. [4].

На месторождении проявлены четыре стадии минералообразования [3]. Наиболее ранней из них является дорудная стадия, связанная с внедрением субвулканического штока риолит(гранит)-порфириров с последующей калишпатизацией и интенсивным окварцеванием. За ней развивалась кварц-молибденитовая стадия, которая обуславливает образование штокверковой и жильно-прожилковой W-Mo-минерализации из флюидов магматического происхождения. Третья, более поздняя золотополиметаллическая стадия определяется изменениями регионального плана тектонических деформаций. Наконец, четвертая, пострудная стадия характеризуется завершением гидротермального процесса и отложением аргиллизитовой (каолинит-сметитовой) ассоциации. Результаты исследований флюидных включений в кварце методами микротермометрии и Рамановской спектроскопии показали, что штокверковое W-Mo-оруденение формировалось при температурах 550–380 °С, а руды золотополиметаллической стадии образовались при температурах 360–140 °С.

Полученные в работе [3] данные позволяют детализировать условия формирования месторождения Бугдаинское. По всей видимости, флюидная фаза, отделившаяся от материнского интрузива, характеризовалась высокой насыщенностью магматическими летучими компонентами, о чем свидетельствует многократное преобладание газовых или существенно газовых флюидных включений над другими их типами. При подъеме к поверхности флюидная фаза претерпевала эволюционные изменения в результате расслоения на низкоплотный пар и гиперсоленную жидкость, а также за счет взаимодействия с окружающими породами и метеорными водами. В данных условиях могли наблюдаться ускоренное продвижение отделившейся флюидной фазы, резкие изменения ее состава и термодинамической обстановки. Перечисленные факторы, свойственные относительно открытым системам минералообразования, способны оказывать серьезное влияние на скорость кристаллизации кварца.

Материал для исследований

Для исследований была использована подготовленная нами коллекция образцов кварца, представляющих основные стадии минералообразования. Достижению поставленной цели способствовали широкая распространенность кварца на месторождении Бугдаинское и

его доступность для качественной отборки. В выделенных под бинолупой монофракциях кварца визуально отсутствовали зерна или вроски посторонних минералов.

Установлено, что кварц на месторождении представлен несколькими типами, которые отвечают разным участкам временного интервала, простирающегося от начала процесса минералообразования до его завершающей стадии. Температура формирования каждого из типов кварца оценивалась методом микротермометрии [3].

Наиболее ранним является серый скрытозернистый кварц *I*, встречающийся в штоке риолит-порфириров в виде плейчатых прослоев, а также в виде штокверковых прожилков. Он может быть идентифицирован как дорудный кварц, температура его образования колеблется в пределах 570–415 °С.

Для кварц-молибденитовой стадии обнаружены две генерации кварца, которые были обозначены как кварц *II* и кварц *III*. Оба кварца скрытозернистые, серые или темно-серые за счет большого количества включений тонкого сингенетического или более позднего молибденита, иногда имеют светло-серую окраску. Отличаются тем, что кварц *II* связан с ранней кварц-молибденитовой ассоциацией, а кварц *III* — с поздней. В некоторых случаях на кварц-молибденитовой стадии образуются слабо раскристаллизованные, сахаровидные разновидности кварца. Кристаллизация кварца *II* и кварца *III* осуществляется в диапазоне 550–400 °С и 420–378 °С соответственно.

Золотополиметаллическая стадия представлена кварцем *IV*, образованном при температуре $T=360–200$ °С. Это преимущественно тонко- или мелкопризматический кварц, обычно прозрачный или имеющий белую окраску, местами зональный.

На пострудной стадии образуется халцедоновидный кварц *V*.

В табл. 1 приведен перечень отобранных для исследования образцов кварца. В ней дано краткое описание образцов и список присвоенных им лабораторных номеров. Каждая из стадий минералообразования представлена достаточным для изучения количеством образцов. Исключением является пострудная стадия, к которой относится лишь один из исследованных образцов (обр. 35).

Методика анализа

Изучение распределения структурных дефектов методом ЭПР осуществлялось в навесках кварца фракции менее 0.25 мм, полученных путем измельчения отобранных кварцевых проб в халцедоновой ступе. Применение порошкообразных проб обеспечивало усреднение исследуемого материала по объему анализируемой навески и высокую воспроизводимость результатов измерений.

Регистрация структурных дефектов проводилась после перевода их в состояние парамагнитных центров, доступных для наблюдения методом ЭПР. Этот переход достигался путем радиационного облучения кварца электронами с энергией 7 МэВ на ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70. Доза облучения выбиралась из

Таблица 1

Краткая характеристика исследованных образцов кварца золотоносного W-Мо-порфирового месторождения Бугдаинское

№ п/п	Шифр образца	Лабор. №	Описание образцов кварца
1	К-1/Буг	1 и 1а	Кварц-I сливной в фельзит-порфире в виде непротяженных фестончатых и сплошных субпараллельных прожилков, есть и округлые включения — вкрапленники кварца. Представлен обр. 1 молочного кварца и обр. 1а прозрачного кварца.
2	Бу-98	2	Кварц-I серый скрытозернистый, сливной с раковистым изломом, рассекающий выветрелый гранит в виде штокверка.
3	Бу-109	3	Кварц-II светло-серый скрытозернистый, в 3 см от пробы — разноориентированные просечки молибденита с примесью тонкого пирита.
4	Бу- 42	4	Кварц-I серый скрытозернистый, сливной с раковистым изломом, рассекающий гранитоид в виде штокверка. Взят из нелинейного прожилка.
5	263/93Б	5 и 5а	Кварц-II рассекающий гранитоид в виде штокверка скрытозернистый светло-серый, сливной с раковистым изломом, в 3-х см от этого кварца присутствует полосчатый агрегат кварц II+молибденит. Представлен обр. 5 светло-серого кварца и обр. 5а темно-серого кварца, насыщенного молибденитом.
6	Бу-47	6	Кварц-I скрытозернистый серый, сливной с раковистым изломом, рассекающий выветрелый гранитоид в виде штокверка, рассечен тонкими просечками карбоната.
7	Бу-55	7	Кварц-III скрытозернистый, содержит тонкий, но видимый пирит и немного чешуек молибденита.
8	Отв-2	8	Кварц-I рассекающий выветрелый гранитоид в виде штокверка, с тенденцией к ориентированности, серый скрытозернистый сливной с раковистым изломом.
9	Бу-РК-1	9	Кварц-I серый, сливной, не содержит сульфидов.
10	273/91Б	10	Кварц-I светлый, почти белый сахаровидный, рассечен разноориентированными просечками молибденита. Возможно присутствие других генераций кварца.
11	Отв-1	11	Кварц-II-III темно-серый образует полосчатые агрегаты с молибденитом.
12	49/91Б	12	Кварц-II образует полосчатые агрегаты с молибденитом.
13	К-2	13	Кварц-II-III серый монолитный, скрытозернистый, большая часть штуфа выполнена полосчатыми кварц-молибденитовыми агрегатами, не вошедшими в пробу.
14	Бу-99	14	Кварц-II молибденитовый агрегат, молибденит распределен неправильными округлыми гнездами с извилистыми размытыми очертаниями. На контакте с этим кварцем — массивный крупный агрегат пирита.
15	Бу-100	15	Кварц-II сахаровидный, почти белый, без раковистого излома, слабо гетитизирован, содержит немного молибденита.
16	Бу-84	16	Кварц-III образует полосчатые агрегаты с молибденитом, состоит из темно-серой и более светлой части.
17	Бу-84А	17	Кварц-III светлая часть предыдущего образца.
18	Бу-РК-М	18	Кварц-II-III молибденитовый серый полосчатый агрегат.
19	114-92Б	19	Кварц-IV светло-серого ближе к белому цвета в прожилке, рассекающем метасоматит с молибденитом. Кварц содержит хорошо образованные пентагондодекаэдры пирита, местами со сглаженными вершинами. В одном случае в пирите содержится включение раннего сфалерита, есть в кварце микровключение халькопирита. Кварц раскристаллизован в средней степени, намечаются призмы.
20	Бу-32	20	Кварц-IV почти белый раскристаллизован в средней степени (редкие призмы) из прожилка с включениями коричневого сфалерита с темно-медовыми рефlekсами и подчиненного галенита.
21	Бу-32А	21	Кварц-IV взят из другой части предыдущего образца — тот же, призмоподобный с включениями хорошо образованного коричневого сфалерита, немного галенита.
22	Бу-32Б	22	Кварц-IV призмоподобный с включениями преимущественно пирита и халькопирита, возможно, есть гетит.
23	Бу-31	23	Кварц-IV светло-серый, почти белый, удлиненнозернистый, по всей видимости тот же, что и в предыдущем образце, но почти без сульфидов.
24	Отв-4 Шт.4	24	Кварц-IV белый крупнозернистый, призмоподобный, слабо окристаллизованный, содержит пирит, халькопирит, галенит, немного блеклой руды, ковеллин, гетит, возможно, немного сфалерита.

Окончание табл. 1

25	Бу-17	25	Кварц-IV по всей видимости тот же, что и в предыдущем образце, но в виде щетки.
26	Отв-3 Шт4	26	Кварц-IV белый в щетке с пиритом, нарастающей на мощную богатую полиметаллическую жилу, в кварце немного блеклой руды и, возможно, халькопирита.
27	201-100	27	Кварц-IV раскристаллизованный с пиритом по зальбандам жилы, в кварце в центре жилы зерно галенита, пирит сростается и прорастается сульфосолями Вi с единичными золотиными в пирите и айкините, немного идиоморфного тонкого халькопирита.
28	Бу-18	28	Кварц-IV аналог образца Отв-4, из сложной жилы — совмещение прожилков с пиритом и халькопиритом и прожилка с темным сфалеритом и галенитом, золотоносный, содержит сульфосоли.
29	Бу-18А	29	Кварц -IV аналог предыдущего образца из золотоносной полиметаллической жилы, отборка с бромформом.
30	Бу-отвIII ^а	30	Кварц-IV из золотоносной полиметаллической жилы, отборка с бромформом.
31	15/91Бу	31	Кварц-IV кристаллический, содержит только галенит и сфалерит 1 с просечками блеклых руд.
32	198/Бу	32	Кварц-IV светлый, содержит преобладающие пирит+халькопирит, кроме того халькозин, теннантит и золотины.
33	159/93Бу	33	Кварц-III серый, молибденит в нем короткопризматический, а не тонкочешуйчатый. Слабо выраженная полосчатость жилы обусловлена цепочками мягких минералов (слюд и пр.).
34	Бу-2	34	Кварц-II из кварц-молибденитовой жилы
35	Бу-к-5	35	Кварц-V темно-серый халцедоновидный с тонкими включениями пирита, местами позднего клеофана.

расчета перехода наибольшего количества структурных дефектов исследуемого типа в парамагнитное состояние. С этой целью для регистрации изоморфных примесей Ti и Ge использовалась доза $D=10$ кГр, а для регистрации изоморфной примеси Al — доза $D=1$ МГр. Принималось во внимание, что изоморфная примесь Al после перехода в парамагнитное состояние образует преимущественно Al-O⁻-центры, а изоморфные примеси Ti и Ge вызывают появление группы Ti- и Ge-центров с ионами-компенсаторами H⁺, Li⁺ или Na⁺. Парамагнитные центры, связанные с дефектами Al-X и E_δ, регистрировали после облучения кварца дозой $D=10$ кГр.

Навески кварца, предназначенные для измерения концентраций E_δ-центров, перед радиационным облучением проходили термическую обработку. Она заключалась в прогреве образцов при $T=900$ °С в муфельной печи в атмосфере в течение 20 мин [11].

Анализ кварца методом ЭПР проводился на спектрометре ER-420 («Bruker») с длиной волны электромагнитного излучения $\lambda=3$ см в ФГБУ «ВИМС». Спектры ЭПР Ge- и E_δ-центров записывались при $T=300$ К, а Ti-, Al-O⁻- и Al-X-центров — при $T=77$ К. При количественных определениях концентраций парамагнитных центров применялись контрольные образцы с аттестованными значениями их содержаний.

Концентрации изоморфных примесей Al, Ti и Ge в кварце рассчитывались в весовых единицах, а содержание дефектов E_δ измерялось в деф/г. Особый случай составляли Al-X-центры. На фоне интенсивных сигналов Al-O⁻-центров оказалась невозможной регистрация полного спектра ЭПР Al-X-центров, что необходимо для количественного измерения их содер-

жания. Поэтому для них проводилась качественная оценка концентраций, в которой использовалось соотношение I_{Al-X}/I_{Al} , где I_{Al-X} и I_{Al} — интенсивности реперных линий в спектрах ЭПР Al-X- и Al-O⁻-центров соответственно [9]. Этот параметр характеризует отношение концентрации структурного Al, находящегося в ассоциации с кислородными вакансиями, к концентрации Al, присутствующего в кварце в идеальной изоморфной форме. Отсюда ясно, что значение I_{Al-X}/I_{Al} отражает уровень дефектности кварца и может использоваться в качестве показателя степени его динамической рекристаллизации.

Метод ЭПР привлекался для оценки состава ионов H⁺ и Li⁺ в структурных каналах кварца. Для этого сравнивались содержания тех типов Ti-центров, для которых они являются ионами-компенсаторами, т.е. Ti(H)- и Ti(Li)-центров. Предполагалось, что соотношение их концентраций отражает собой статистическое распределение указанных ионов в структурных каналах. Следует отметить, что Ti-центры здесь имеют преимущество перед Ge-центрами, поскольку оценка соотношения концентраций Ge(H)- и Ge(Li)-центров сопряжена с большими ошибками.

Полученные результаты

Спектры ЭПР кварца месторождения Бугдаинское.

Анализ спектров ЭПР дает возможность выяснить состав присутствующих в кварце месторождения Бугдаинское структурных дефектов. Как было установлено, практически все спектры содержат сигналы Ge-, Ti-, Al-O⁻- и E_δ-центров. Интенсивность каждого из них изменяется при переходе от образца к образцу, но почти всегда превышает уровень шума. При этом изоморфная примесь Ti представлена только Ti(H)- и

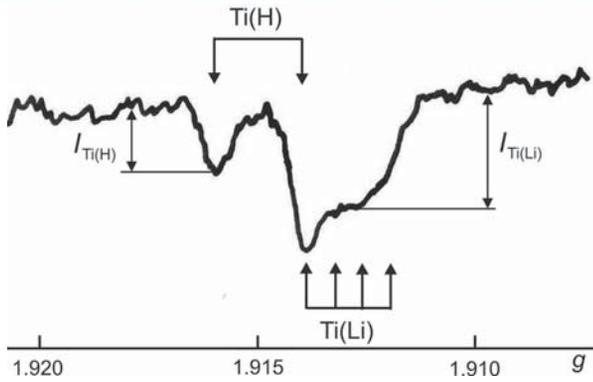


Рис. 2. Линии Ti(H)- и Ti(Li)-центров, отвечающие $g=g_x$ в спектре ЭПР поликристаллического кварца месторождения Бугдаинское. Стрелками указаны положения в спектре дублета линий Ti(H)-центров и квартета неразрешенных линий Ti(Li)-центров. Демонстрируется порядок измерения их интенсивностей $I_{Ti(H)}$ и $I_{Ti(Li)}$

Ti(Li)-центрами, что указывает на отсутствие заметного количества ионов Na^+ в структурных каналах. В спектре ЭПР Ge-центров присутствуют в основном Ge(Li)-центры. Наличие Al-X-центров обнаружено лишь в малой части образцов.

Вид спектров ЭПР Ge-, Ti-, Al-O⁻-, E_δ- и Al-X-центров в образцах порошкообразного кварца Бугдаинского месторождения не отличался от стандартного, описанного в литературе [9–11]. Для иллюстрации на рис. 2 и 3а приведен вид спектров ЭПР Ti- и Ge-центров, которые наблюдались нами в исследованных образцах. На рисунках выделены реперные линии, которые были использованы для оценки интенсивности сигнала ЭПР каждого из центров.

В то же время в образце кварца пострудной стадии обнаружен спектр ЭПР, не имеющий сходства с другими (рис. 3б). Он наблюдался в кварце после радиационного облучения дозой 10 кГр в режиме записи спектра Ge-центров, вид которого представлен на рис. 3а. Однако вместо него в пострудном кварце был зарегистрирован сложный спектр, состоящий из линий ЭПР нескольких центров. Он никогда не наблюдался в кварце и с трудом поддается расшифровке. Тем не менее, один из центров имеет характерную структуру спектра и может быть идентифицирован. Принадлежащие ему дублеты линий в спектре ЭПР пострудного кварца на рис. 3б отмечены стрелками. Известно, что подобной структурой спектра обладает парамагнитный центр с одним неэквивалентным и двумя эквивалентными ионами H^+ [2].

Различия в спектрах ЭПР рудного и пострудного кварца столь велики, что возникают сомнения в принадлежности последнего к кварцу. Тем не менее, данные рентгеноструктурного анализа подтверждают, что он действительно имеет структуру кварца.

Вариации концентраций структурных дефектов. На основе сравнения спектров ЭПР в анализируемых навесках кварца со спектрами контрольных образцов было проведено измерение концентраций Ge-, Ti(H)-, Ti(Li)-, Al-O⁻ и E_δ-центров в исследуемых образцах

кварца. Полученные результаты использовались для определения концентраций соответствующих структурных дефектов (C_{Ge} , $C_{Ti(H)}$, $C_{Ti(Li)}$, C_{Al} и $C_{E\delta}$). Значения C_{Ge} , C_{Al} и $C_{E\delta}$ приведены в табл. 2. Там же даны значения полных концентраций изоморфного титана (C_{Ti}), равные сумме $C_{Ti(H)}$ и $C_{Ti(Li)}$, а также величины их отношений ($C_{Ti(H)}/C_{Ti(Li)}$). Как отмечалось выше последний показатель весьма важен, поскольку характеризует соотношение концентраций ионов H^+ и Li^+ в структурных каналах кварца. В табл. 2 содержатся также значения I_{Al-X}/I_{Al} , позволяющие судить о концентрации Al-X-центров.

Обращает на себя внимание широкий разброс значений концентраций структурных дефектов в образцах кварца Бугдаинского месторождения. Например, содержание изоморфного Ge в них изменяется на порядок, концентрация изоморфного Ti — на два порядка, а вариация значений $C_{E\delta}$ достигает еще больших масштабов. Столь значительный разброс концентраций структурных дефектов указывает на существенные различия в условиях образования кварца.

Данное обстоятельство отражается на степени дефектности кристаллической структуры минерала. Кварц наиболее высокотемпературных стадий, дорудной и кварц-молибденитовой, имеет самое совершенное кристаллическое строение, и содержание дефектов Al-X в них обычно не превышает порога обнаружения ($I_{Al-X}/I_{Al} < 0.02$). Напротив, кварц относительно

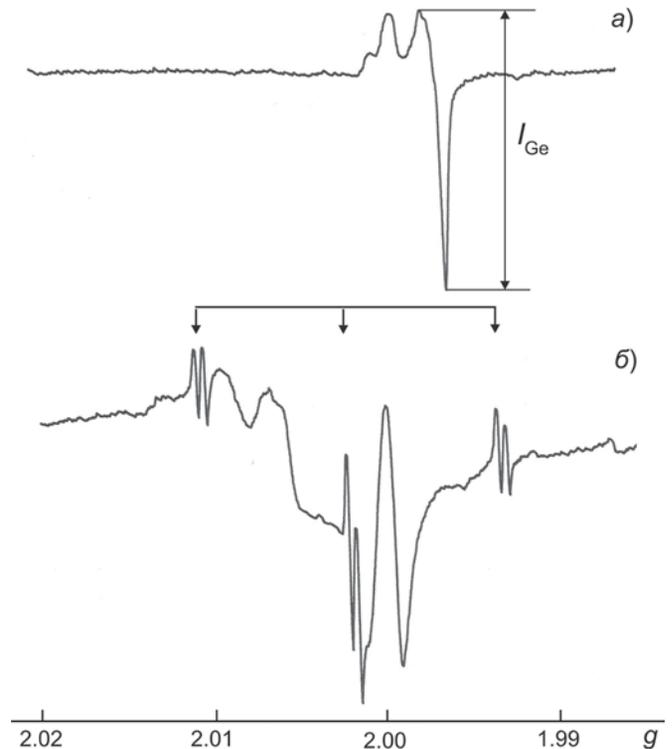


Рис. 3. Спектр ЭПР образцов дорудного и рудного кварца (а) и образца пострудного кварца (б), наблюдаемый в режиме регистрации Ge-центров. На фрагменте (а) этот спектр соответствует сигналу Ge-центров с интенсивностью I_{Ge} . На фрагменте (б) ему отвечает группа сигналов, среди которых выделяются линии парамагнитного центра с одним неэквивалентным и двумя эквивалентными ионами H^+ (обозначены стрелками)

Таблица 2

Значения концентраций структурных дефектов в образцах кварца W-Мо-порфирового месторождения Бугдаинское по данным ЭПР

№ п/п	Шифр образца	Лабор. №	C_{Ge} ppm	C_{Ti} ppm	$C_{Ti(H)}/C_{Ti(L)}$	C_{Al} ppm	C_{E6} 10^{14} деф/г	I_{Al-X}/I_{Al}
1	К-0-1/Буг	1	0.13	2.1	<0.06	33	19	<0.02
		1a	0.42	10.5	<0.05	83	4.8	<0.02
2	Бу-98	2	0.47	7.9	0.12	79	6.8	<0.02
3	Бу-109	3	0.69	8.4	0.06	80	6.0	<0.02
4	Бу-42	4	0.81	13.6	0.04	80	5.2	<0.02
5	263/93Б	5	0.47	6.8	0.13	55	39	<0.02
		5a	0.45	6.7	0.17	61	180	<0.02
6	Бу-47	6	0.83	16.7	0.07	100	6.4	<0.02
7	Бу-55	7	0.78	5.7	0.07	71	15	<0.02
8	Отв-2	8	0.85	2.4	0.07	65	14	<0.02
9	Бу-РК-1	9	0.98	16.7	0.04	116	4.4	<0.02
10	273/91Б	10	1.19	23.2	0.03	116	1.2	<0.02
11	Отв-1	11	1.23	8.5	0.07	68	6.4	<0.02
12	49/91Б	12	0.93	12.2	<0.03	71	13	<0.02
13	К-2	13	0.4	2.7	0.14	46	17	<0.02
14	Бу-99	14	0.4	0.97	0.33	53	7.6	0.187
15	Бу-100	15	0.76	10.3	0.10	75	19	<0.02
16	Бу-84	16	0.52	4.6	0.16	50	160	<0.02
17	Бу-84А	17	0.6	4.9	0.15	54	52	<0.02
18	Бу-РК-М	18	0.24	1.5	0.33	52	56	0.010
19	114-92Б	19	0.16	0.45	0.50	34	<0.8	0.198
20	Бу-32	20	0.2	0.2	—	28	0.8	0.135
21	Бу-32А	21	0.2	0.40	0.67	40	2.0	0.092
22	Бу-32Б	22	0.28	0.80	0.67	32	<0.8	0.222
23	Бу-31	23	0.4	0.97	0.50	41	2.9	0.179
24	Отв-4	24	0.39	1.1	0.67	34	1.2	0.160
25	Бу-17	25	0.37	0.72	0.29	39	4.4	0.152
26	Отв-3	26	0.37	0.67	0.80	41	6.0	0.145
27	201-100	27	0.37	0.70	0.60	38	0.8	0.144
28	Бу-18	28	0.2	0.39	0.67	29	0.8	0.169
29	Бу-18А	29	0.26	0.7	0.29	39	0.8	0.140
30	Бу-отвIIIА	30	0.35	1.5	0.67	32	0.8	0.190
31	15/91Бу	31	0.38	0.82	0.83	35	4.4	0.128
32	198/Бу	32	0.28	0.86	0.60	31	0.8	0.202
33	159/93Бу	33	0.84	5.1	0.08	54	52	<0.02
34	Бу-2	34	0.7	9.5	0.04 C_{E6}	72	92	<0.02

низкотемпературной золотополиметаллической стадии дефектен и характеризуется значениями I_{Al-X}/I_{Al} от 0.092 до 0.222.

Обр. 35 кварца пострудной стадии, имеющего искаженный спектр ЭПР, требует отдельного рассмотрения и в табл. 2 отсутствует.

определенному типу кварца. Наблюдается увеличение угла наклона изоген с уменьшением температуры образования кварца, т.е. при переходе от дорудной (изогена 1) к кварц-молибденитовой (изогены 2 и 3), а затем к золотополиметаллической стадии (изогена 4) рудообразования. Нельзя обойти вниманием наличие

Взаимосвязь концентраций изоморфных примесей. Более детальный анализ вариаций концентраций изоморфных примесей Ge, Al и Ti в исследованных образцах кварца выявил существование корреляционных связей между ними.

График зависимости концентрации изоморфного алюминия от содержания структурного титана $C_{Al}(C_{Ti})$ для Бугдаинского месторождения приведен на рис. 4. На нем разным типам кварца отвечают различные маркеры: кварцу I — заполненные квадратики; кварцу II — пустые кружки; кварцу III — заполненные кружки; кварцу IV — пустые квадратики. Кварц V, который не содержит структурных примесей Al и Ti в идеальной изоморфной форме на графике отсутствует.

Рассмотрение зависимости $C_{Al}(C_{Ti})$ показывает, что точки, отвечающие исследованным образцам, лежат на одной прямой, т.е. образуют общую изогену. Причем образцам кварца I высокотемпературной дорудной стадии соответствуют точки на правом краю изогены, а образцам кварца IV низкотемпературной золотополиметаллической стадии — точки на левом краю. Такое расположение точек согласуется с выводами работы [10] о смещении точек влево по изогене с уменьшением температуры образования кварца.

График зависимости $C_{Ge}(C_{Ti})$ имеет более сложный вид (рис. 5). Он состоит из нескольких изоген, каждая из которых отвечает

двух изоген для кварц-молибденитовой стадии, в пределах которой прослеживается та же закономерность — угол наклона изоген $C_{Ge}(C_{Ti})$ увеличивается при переходе от ранней минеральной ассоциации (изогена 2) к более поздней (изогена 3).

Распределение дефектов E_8 в образцах кварца. Концентрация дефектов E_8 в различных образцах месторождения Бугдаинское неодинакова. Даже беглое ознакомление с табл. 2 показывает, что наивысшие концентрации дефектов E_8 наблюдаются в кварце кварц-молибденитовой стадии, а стабильно низкие — в кварце золотополиметаллической стадии. Ввиду того, что повышенные содержания дефектов E_8 являются индикатором ускоренной кристаллизации

кварца, ставилась задача более подробного изучения их распределения в минерале.

Ранее подобная задача решалась с помощью анализа графика зависимости $C_{E8}(I_{Al-X}/I_{Al})$. Для стабильной термодинамической обстановки он имеет вид прямой линии, а всякое скачкообразное изменение термодинамических параметров приводит к резким отклонениям точек вверх от этой линии. В нашем случае подобный путь неприемлем из-за отсутствия дефектов Al-X во многих образцах кварца. Поэтому вместо них в работе была использована примесь изоморфного Ti, концентрация которого также может служить критерием динамической рекристаллизации кварца [9].

График зависимости $C_{E8}(C_{Ti})$ для кварца месторождения Бугдаинское приведен на рис. 6. Из-за большого разброса значений C_{E8} в образцах кварца он построен отдельно как для дорудной и кварц-молибденитовой стадий (рис. 6а), так и золотополиметаллической стадии (рис. 6б). Видно, что закономерным образом концентрация дефектов E_8 изменяется только в кварце дорудной стадии. Ее поведение описывает кривая 1 на рис. 6а. Она демонстрирует, что с возрастанием степени динамической рекристаллизации кварца в нем увеличивается содержание изоморфного Ti и равномерно падает концентрация дефектов E_8 . Почти все другие точки на графике зависимости $C_{E8}(C_{Ti})$ лежат выше этой кривой и не подчиняются каким-либо закономерностям.

Хаотическое расположение точек на графике зависимости $C_{E8}(C_{Ti})$ наблюдается и для кварца золотополиметаллической стадии (рис. 6б). Одновременно с этим регистрируется многократное снижение уровня концентраций дефектов E_8 . Только в отдельных образцах (25, 26 и 31) их величина сопоставима с концентрацией C_{E8} в кварце кварц-молибденитовой стадии.

Состав ионов-компенсаторов в структурных каналах кварца. Как показывает анализ табл. 2 все значения $C_{Ti(H)}/C_{Ti(Li)}$ в кварце Бугдаинского месторождения не превышают единицы. Из этого следует, что концентрация ионов Li^+ в его структурных каналах выше содержания ионов H^+ . При этом соотношение $C_{Ti(H)}/C_{Ti(Li)}$ варьирует в широких пределах, постепенно уменьшаясь с ростом концентрации в кварце изоморфного титана.

График зависимости $C_{Ti(H)}/C_{Ti(Li)}$ от C_{Ti} для кварца Бугдаинского месторождения изображен на рис. 7. Для сравнения на нем представлен график ана-

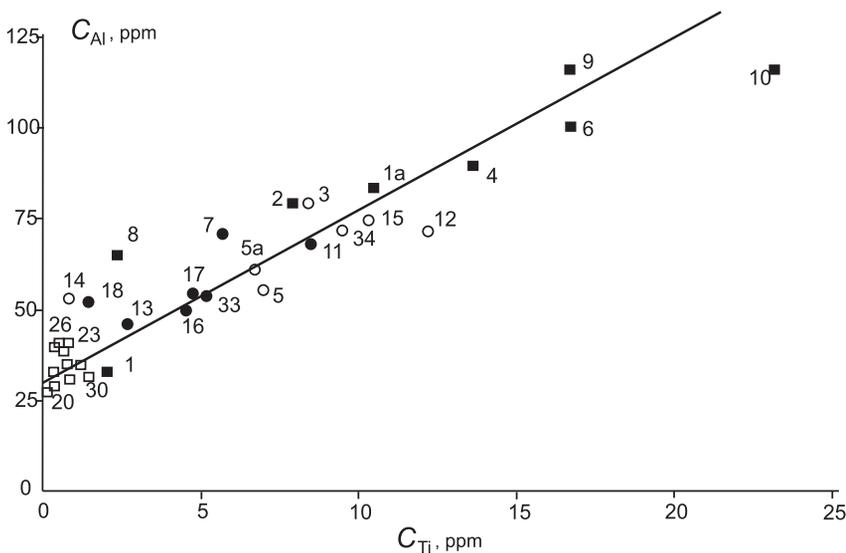


Рис. 4. Зависимость между концентрациями изоморфных примесей Al (C_{Al}) и Ti (C_{Ti}) в образцах кварца различных типов месторождения Бугдаинское. Точки на графике: ■ — кварц I; ○ — кварц II; ● — кварц III; □ — кварц IV

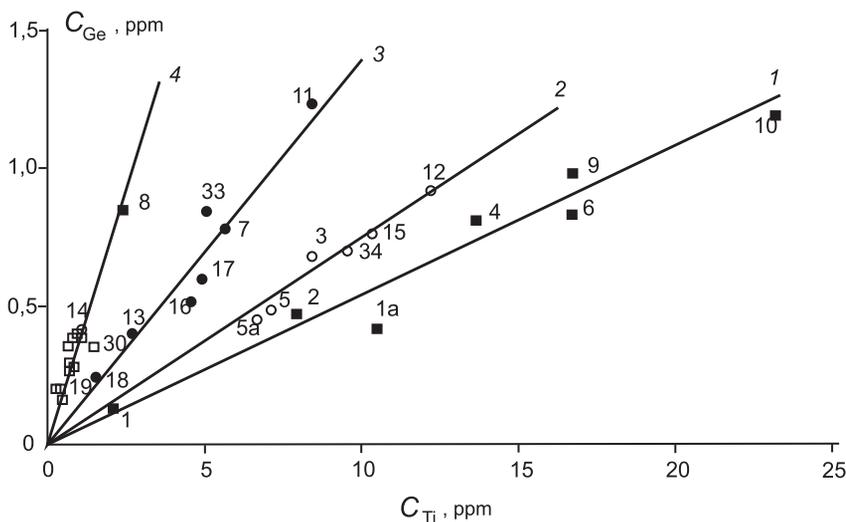


Рис. 5. Зависимость между концентрациями изоморфных примесей Ge (C_{Ge}) и Ti (C_{Ti}) в образцах кварца I–IV месторождения Бугдаинское. Изогены: 1 — кварц I (дорудная стадия); 2 — кварц II (кварц-молибденитовая стадия, ранняя ассоциация); 3 — кварц III (кварц-молибденитовая стадия, поздняя ассоциация); 4 — кварц IV (золотополиметаллическая стадия). Условные обозначения типов кварца см. на рис. 4

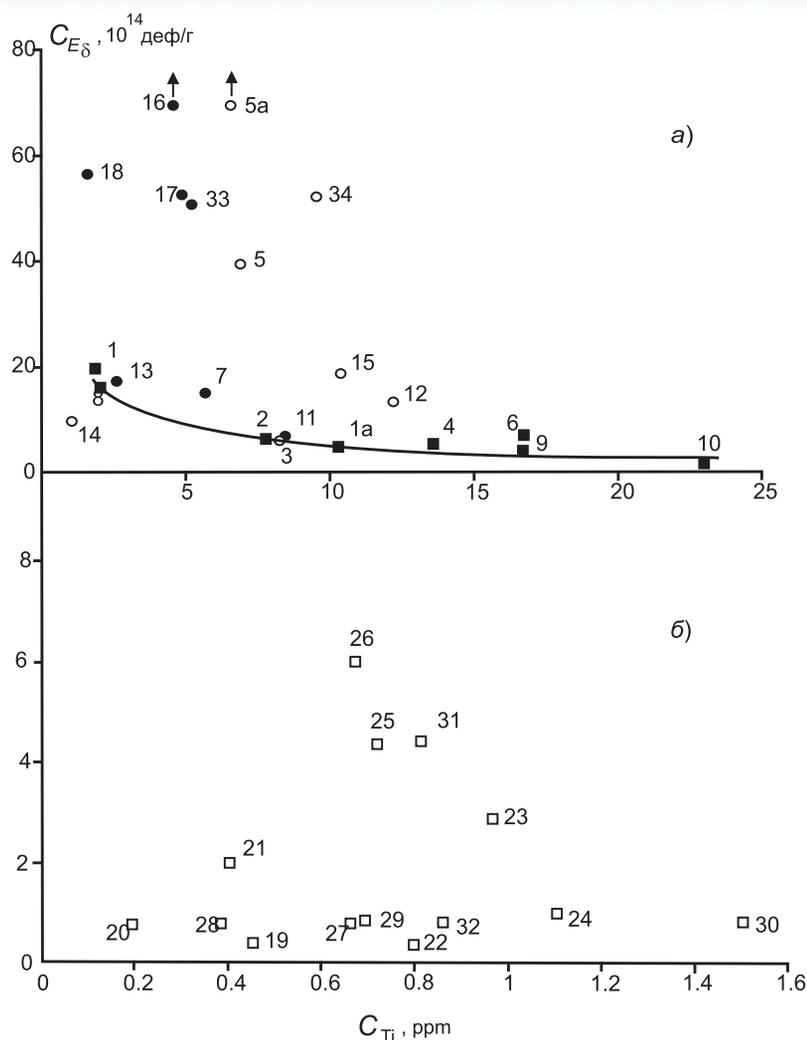


Рис. 6. Распределение точек на графике зависимости $C_{E\delta}(C_{Ti})$ для образцов кварца I–III (а) и кварца IV (б). На фрагменте (а) показана кривая, описывающая зависимость $C_{E\delta}(C_{Ti})$ для кварца I. Условные обозначения типов кварца см. на рис. 4

логичной зависимости для Au–Cu–Fe месторождения Быстринское, расположенного в том же регионе.

Обсуждение результатов исследований

Связь структурных дефектов с условиями образования кварца. Распределение структурных дефектов в кварце способно отражать различные стороны процесса его формирования. При этом чем разнообразнее состав дефектов, используемых при генетическом анализе минерала, тем разностороннее может быть получаемая информация [10].

Вместе с тем, следует учитывать, что процессы, протекающие в кристаллической структуре кварца, носят многофакторный характер [9]. Поэтому необходимо выделять факторы, оказывающие наибольшее влияние на концентрацию и состав дефектов. Иногда их роль может быть определяющей. В этих случаях возникают предпосылки для эффективного использования распределения структурных дефектов в генетическом анализе кварца.

Признаком генетической информативности группы структурных дефектов служит наличие взаимос-

вязи между их концентрациями. Оно свидетельствует о процессе взаимодействия между дефектами, параметры которого определяются условиями минералообразования (Л.Т. Раков, Т.Н. Шурига). Последние находят отражение в характере изоген.

Генетическое значение изоген $C_{Al}(C_{Ti})$.

Информация, получаемая из анализа изоген $C_{Al}(C_{Ti})$, позволяет судить об этапах формирования месторождений. Как было установлено, тангенс угла наклона зависит от соотношения концентраций Li и Na в кварце [7]. Есть основания полагать, что это соотношение способно играть роль важного геохимического индикатора.

Действительно, ранее отмечалось, что для исследований магматического процесса особое значение имеют элементы, принадлежащие первой группе периодической системы Д.И. Менделеева — Li, Na, K, Rb и Cs [14]. Главными из них являются натрий и калий, а другие — редкими. Автором последней работы была показана возможность применения соотношения содержания главных и редких щелочных элементов для изучения генезиса магм. Для этого использовалось соотношение концентраций в кварце калия и рубидия. На основе использования разнообразного геологического материала автором продемонстрирована генетическая информативность этого соотношения. В частности, обнаружено, что оно имеет разные значения для кварца месторождений различных геологических формаций. Тем самым было доказано, что соотношение концентраций в кварце рубидия и калия может служить индикатором глобальных изменений в условиях формирования месторождений, обусловленных переменной геохимической и тектонической обстановок.

Как представляется, соотношение концентраций натрия и лития имеет схожий геохимический смысл. Первый из них является представителем главных щелочных элементов, второй — редких. Поэтому тангенс угла наклона изоген $C_{Al}(C_{Ti})$ может служить аналогом соотношения концентраций в кварце калия и рубидия. Следовательно, принадлежность образцов кварца одной изогене $C_{Al}(C_{Ti})$ свидетельствует о кристаллизации их в близких геохимических и тектонических обстановках. Переход точек на изогену с другим углом наклона указывает на кардинальные изменения в условиях кристаллизации кварца, связанные с новым этапом рудообразования.

Отсюда следует, что каждый этап формирования месторождений характеризуется индивидуальной изогеной $C_{Al}(C_{Ti})$, а их количество соответствует числу этапов.

Для Бугдаинского месторождения график зависимости $C_{Al}(C_{Ti})$ состоит из одной изогены (рис. 4), что

говорит об одном этапе его формирования. Эта изогена описывает все стадии минералообразования, в том числе и дорудную. Данный факт показывает, что образование рудных зон и вмещающих пород на месторождении происходило за счет одного источника.

Генетическая информативность изоген $C_{Ge}(C_{Ti})$. Интерпретация изоген $C_{Ge}(C_{Ti})$ более сложная, поскольку сталкивается с учетом нескольких факторов.

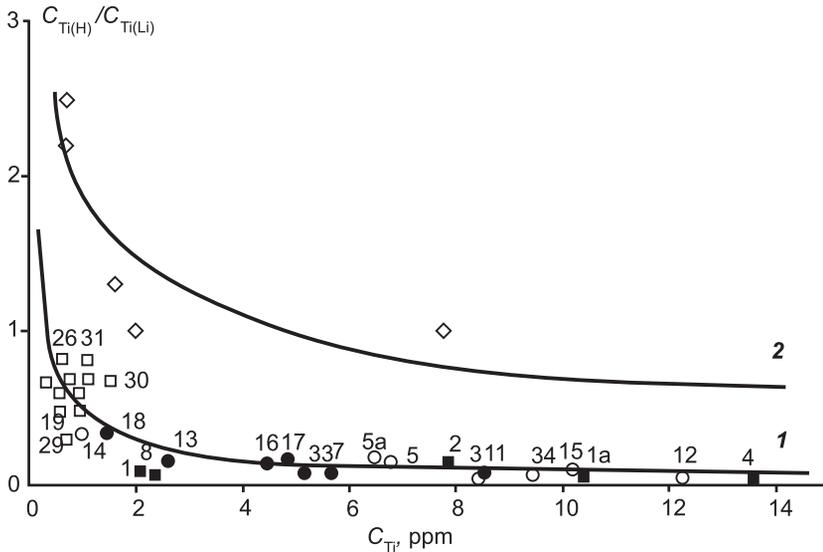


Рис. 7. Зависимость между соотношением концентраций ионов H^+ и Li^+ в структурных каналах кварца ($C_{Ti(H)}/C_{Ti(Li)}$) и содержанием изоморфного Ti (C_{Ti}) для месторождений Бугдаинское (кривая 1) и Быстринское (кривая 2). Условные обозначения типов кварца см. на рис. 4

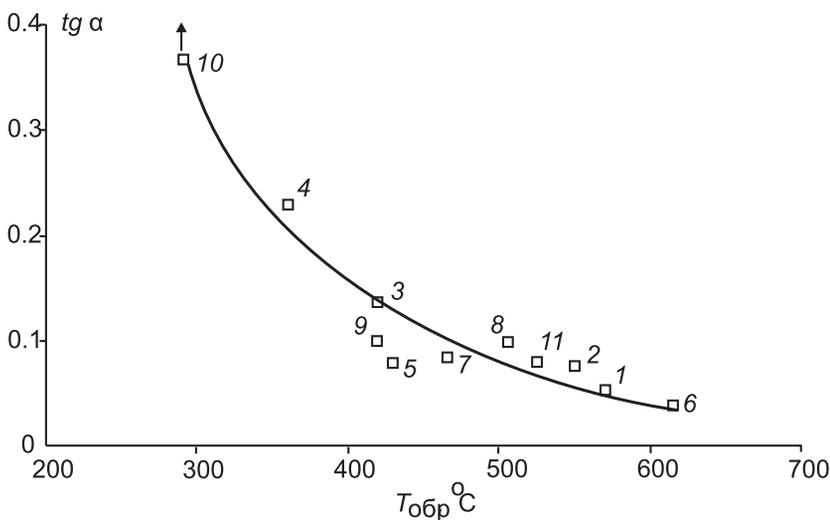


Рис. 8. Зависимость тангенса угла наклона изоген $C_{Ge}(C_{Ti})$ от температуры образования кварца $T_{обр}$ разных стадий минералообразования месторождения Бугдаинское и других месторождений золота Восточного Забайкалья: 1–4 — месторождение Бугдаинское (1 — дорудная стадия; 2 — кварц-молибденитовая стадия, ранняя ассоциация; 3 — кварц-молибденитовая стадия, поздняя ассоциация; 4 — золотополиметаллическая стадия); 5–6 — месторождение Дарасун (5 — рудная стадия; 6 — дорудная стадия); 7 — месторождение Теремкинское, рудная стадия; 8 — месторождение Талатуй, рудная стадия; 9 — месторождение Быстринское, рудная стадия; 10 — месторождение Новоширокинское, рудная стадия. Для сравнения приведены данные по кварцу Кольской сверхглубокой скважины (точка 11)

Прежде всего необходимо принимать во внимание особенности изоморфизма примесей Ti и Ge в кварце.

Известно, что изоморфная примесь Ti возникает уже после образования кварца в ходе его последующей динамической рекристаллизации [8]. С ростом температуры образования кварца увеличивается степень его динамической рекристаллизации, и соответственно растет концентрация изоморфного Ti . Изоморфная примесь Ge , наоборот, гораздо быстрее, чем другие изоморфные примеси, накапливается при низких температурах образования кварца [12]. Из этого можно заключить, что угол наклона изоген $C_{Ge}(C_{Ti})$ должен зависеть от температуры образования кварца. Чем она ниже, тем больше отношение концентрации изоморфного Ge к содержанию изоморфного Ti и больше угол наклона изоген $C_{Ge}(C_{Ti})$. Изогены в этом случае описывают образцы кварца, претерпевшие минимальную степень динамической рекристаллизации и имеющие наиболее дефектную кристаллическую структуру. В частности, в таком кварце должны присутствовать повышенные концентрации $Al-X$ -центров.

Все описанные выше тенденции в распределении структурных дефектов проявляются в кварце Бугдаинского месторождения. Наиболее высокотемпературной дорудной стадии соответствует изогена 1 с минимальным углом наклона, а кварц самой низкотемпературной золотополиметаллической стадии, содержащий концентрации $Al-X$ -центров, описывается изогеной 4 с максимальным углом наклона (рис. 5, табл. 2).

Для детализации характера зависимости угла наклона изоген $C_{Ge}(C_{Ti})$ от температуры образования кварца привлекались данные исследований других образцов кварца. Сопоставление их с данными настоящей работы позволило построить общий график зависимости тангенса угла наклона изоген $C_{Ge}(C_{Ti})$ от температуры образования кварца $T_{обр}$ (рис. 8). Он имеет вид ниспадающей кривой, охватывающей широкий интервал температур.

Левый край кривой лежит в области значений $T_{обр}$, равных 250–300 °С, при которых начинается динамическая рекристаллизация кварца и в нем возникает изоморфная примесь Ti . Эта часть графика представлена образцами кварца $Au-Pb-Zn$ эпitherмального месторождения Новоширокинское (Вост. Забайкалье), находящегося неподалеку от Бугдаинского (рис. 1). Правый край кривой,

достигающий области значений $T_{обр} > 600$ °С, описывает кварц дорудной стадии месторождения золота Дарасун (Вост. Забайкалье). График на рис. 8 показывает, что зависимость $tg\alpha(T_{обр})$ для Бугдаинского месторождения в целом совпадает с аналогичной зависимостью для других месторождений.

В то же время на графике рис. 8 можно заметить иной ход изменения $tg\alpha$ при росте значений $T_{обр}$ для кварца золоторудных месторождений Дарасунского рудного поля (Дарасун, Теремкинское, Талатуй). Возможно здесь играют роль другие факторы, от которых зависит распределение изоморфных примесей Ti и Ge в кварце. Среди них могут быть состав флюида, кислотность-щелочность, влияющая на валентность ионов Ge и др. В пределах каждого из этих месторождений сохраняется тенденция поведения зависимости $tg\alpha(T_{обр})$, демонстрируемая графиком на рис. 8 [9, 10].

Нестабильность условий минералообразования. Отсутствие корреляционной связи между концентрацией дефектов E_8 и содержанием изоморфной примеси Ti для большинства образцов кварца месторождения Бугдаинское свидетельствует о нестабильности термодинамической обстановки при его формировании (рис. 6). Исключение составляет кварц дорудной стадии. В нем обнаруживается корреляция между значениями C_{Ti} и C_{E8} (кривая 1 на рис. 6а), что указывает на относительно плавное изменение термодинамических параметров в процессе развития этой стадии.

Важно подчеркнуть, что подобная нестабильность редко встречается при формировании гидротермальных месторождений. Для них она проявляется в самом начале рудообразования, когда флюид взаимодействует с холодными породами или в момент поступления новых порций горячего флюида [10]. Видимо, нечто похожее мы видим на месторождении Бугдаинское. Прохождение рудоносных флюидов по трещинам сопровождается резким падением температуры и давления, что, очевидно, характерно для порфировых месторождений.

Сравнительная оценка скоростей кристаллизации кварца. График зависимости $C_{E8}(C_{Ti})$ (рис. 6) дает возможность провести сравнение скоростей кристаллизации различных образцов кварца.

Отклонение точек вверх от кривой 1 на рис. 6а означает, что образцы кварца, отвечающие им, претерпели ускоренную кристаллизацию. В этом случае в кварце сохраняются зоны нераскристаллизованного кремнезема, которые приобретают свойства кварцевого стекла при высокотемпературном прогреве [11]. Локализованные в них дефекты E_8 регистрируются методом ЭПР и служат индикатором быстрой кристаллизации минерала. Чем больше в кварце дефектов E_8 , тем быстрее проходила его кристаллизация. Поэтому по местоположению точек на графике $C_{E8}(C_{Ti})$ (рис. 6) можно судить о скорости формирования кварца.

В этой связи представляет интерес сравнить скорости образования различных генераций одного и того же кварца. К числу таких неоднородных образцов от-

носятся полосчатые кварцевые агрегаты с молибденитом, состоящие из светло-серой и темно-серой частей (обр. 5 и 5а, 16 и 17). Согласно расположению точек на графике рис. 6а, их формирование протекало с повышенной скоростью. Однако разная степень отклонения их от кривой 1 показывает, что кристаллизация темно-серых частей этих агрегатов, обогащенных молибденитом, проходила гораздо быстрее, чем светло-серых. Видимо, в этих зонах обстановка изменялась наиболее быстро, что и привело к активному рудообразованию.

С другой стороны, для прозрачной и молочной разновидностей дорудного кварца (обр. 1 и 1а) подобных различий в содержании дефектов E_8 не обнаружено. Каждая из них описывается точкой, лежащей на кривой 1, что свидетельствует о кристаллизации их в стабильной термодинамической обстановке. Данный пример демонстрирует возможности использования концентрации дефектов E_8 в кварце в качестве индикатора рудообразования.

Особенности образования полосчатых агрегатов с молибденитом. Анализ положения точек на изогене $C_{Al}(C_{Ti})$ (рис. 4) дает возможность уточнить последовательность образования темно-серых и светло-серых частей полосчатых агрегатов с молибденитом.

Обращает на себя внимание, что точки, отвечающие разновидностям кварца, отобранные из одного образца, на этой изогене могут занимать разные относительно друг друга положения. В частности, точки, отвечающие обр. 1 и 1а, разнесены на значительные расстояния, а точки, соответствующие темно-серым и светло-серым частям полосчатых агрегатов (обр. 5 и 5а, 16 и 17), близки друг к другу. Такое положение точек связано с различным временным интервалом между моментами образования данных разновидностей кварца.

В самом деле, с течением времени протекания стадии минералообразования температура кристаллизации кварца уменьшается. В соответствии с этим происходит смещение точек влево по изогене $C_{Al}(C_{Ti})$ [10]. Поэтому образцам кварца, сформированным в начале стадии, отвечают точки на правом краю изогены, а образованным в конце стадии — на левом краю. Отсюда ясно, что кристаллизация прозрачного и молочного кварца обр. 1 дорудной стадии (обр. 1а и 1) проходила при различных температурах и в разное время.

Напротив, близость друг к другу точек, отвечающих темно-серым и светло-серым частям полосчатых агрегатов (обр. 5 и 5а, 16 и 17), показывает, что их кристаллизация осуществлялась при одной температуре и практически в одно и то же время. Образованный кварц, очевидно, характеризовался высокой степенью загрязненности примесью молибденита. Однако последующая динамическая рекристаллизация способствовала вытеснению его из кварца, что подтверждается микроскопическими исследованиями.

Причины медленной кристаллизации кварца. Резкое уменьшение концентраций дефектов E_8 в кварце золотополиметаллической стадии указывают на низкую

скорость его кристаллизации. Ее значение даже меньше скорости формирования дорудного кварца, протекающего в стабильной термодинамической обстановке. Причинами столь медленной кристаллизации, по всей видимости, являются низкая температура и замкнутость объема кристаллизации.

Известно, что скорость кристаллизации уменьшается с падением температуры, поскольку повышается вязкость флюида и замедляется диффузия молекул, из которых формируется кристаллическая решетка минерала. Можно предположить, что в этой ситуации большую роль в процессе кристаллизации должно играть перемешивание минералообразующего раствора, которое может осуществляться во внутренних полостях вмещающих горных пород. Оно способствует восстановлению пересыщения раствора на поверхности растущих кристаллов, уменьшающегося при его застое. Тем самым создаются условия для продолжения процесса кристаллизации минералов. В противном случае его развитие затормаживается.

Характер расположения точек на графике рис. 6б подтверждает это предположение. В самом деле, наибольшие концентрации дефектов E_8 наблюдаются в образцах крупнокристаллического кварца, образующего щетки (обр. 25, 26 и 31). Их формирование могло происходить только в свободном пространстве, которое благоприятно и для циркуляции флюида. Для других образцов кварца золотополиметаллической стадии эти условия, очевидно, не выполнялись, и их кристаллизация осуществлялась с меньшей скоростью.

Необходимо подчеркнуть, что рассмотренное явление не было обнаружено при изучении ряда гидротермальных месторождений золота Северного Казахстана и Забайкалья [11]. Их формирование, вероятно, проходило при активном взаимодействии рудоносного флюида с кварцем, исключаящем замедление процесса кристаллизации.

Открытость системы минералообразования. Дефицит ионов H^+ в структурных каналах кварца по сравнению с ионами Li^+ обусловлен относительной открытостью системы минералообразования месторождения Бугдаинское. Несмотря на замкнутость объема, в котором кристаллизовался кварц, наличие многочисленных трещин во вмещающих породах месторождения способствовало потере флюидом части ионов H^+ . Как отмечалось ранее, ионы H^+ , имея размер в 10^5 раз меньший, чем ионы Li^+ , обладают высокой диффузионной подвижностью, позволяющей им при любой возможности покидать систему минералообразования [1, 9].

График зависимости $C_{Ti(H)}/C_{Ti(Li)}(C_{Ti})$ для Бугдаинского месторождения иллюстрирует, как меняется соотношение концентраций ионов H^+ и Li^+ при динамической рекристаллизации кварца, степень которой оценивается значением C_{Ti} (кривая 1 на рис. 7). Он подтверждает установленную ранее закономерность уменьшения величины $C_{Ti(H)}/C_{Ti(Li)}$ в кварце с повышением степени совершенства его кристаллической структуры [9].

Соотношения концентраций ионов H^+ и Li^+ при одних и тех же значениях C_{Ti} в кварце Быстринского месторождения намного выше, чем на месторождении Бугдаинское. Поэтому график зависимости $C_{Ti(H)}/C_{Ti(Li)}$ от C_{Ti} для него смещается вверх от кривой 1. Данный факт свидетельствует о большей закрытости системы минералообразования месторождения Быстринское [1]. Сравнение графика $C_{Ti(H)}/C_{Ti(Li)}(C_{Ti})$ на рис. 7 с подобными графиками для других золоторудных месторождений Восточного Забайкалья [9, 10] также указывает на относительную открытость системы минералообразования Бугдаинского месторождения.

Влияние поздних наложенных процессов. При рассмотрении графика на рис. 5 можно заметить, что некоторые точки отклоняются от изоген, которым должны были принадлежать. Среди них выделяется точка 8, отвечающая кварцу дорудной стадии. Она должна находиться на изогене 1, а расположена на изогене 4. Той же изогене принадлежит точка 14, хотя она соответствует кварцу ранней ассоциации кварц-молибденитовой стадии.

Отклонения точек 8 и 14, скорее всего, вызваны процессами позднего переотложения кварца. Интересно, что обе они лежат на правом краю изогены 4. Из этого следует, что переотложение кварца произошло в самом начале золотополиметаллической стадии, когда флюид имеет максимальную температуру, а его циркуляция не столь ограничена.

Влияние поздних наложенных процессов на кварц обнаружено и на пострудной стадии. В спектре ЭПР обр. 26, формирование которого проходило на золотополиметаллической стадии, установлено присутствие слабых линий радикала в метаноле. Поскольку этот сигнал зарегистрирован только в обр. 35 пострудного кварца, то его появление в кварце золотополиметаллической стадии свидетельствует о его частичном переотложении на пострудной стадии.

В то же время нужно признать, что влияние поздних наложенных процессов на кварц Бугдаинского месторождения сравнительно слабое и проявляется лишь для отдельных образцов.

Окислительные условия минералообразования. Парамагнитный центр с одним неэквивалентным и двумя эквивалентными ионами H^+ , присутствующий в обр. 35 пострудного кварца, по параметрам спектра ЭПР близок к радикалу в метаноле $(CH_2OH)^-$ [2]. Его появление, очевидно, связано с окислением метана, которое при определенных условиях может протекать при температурах около $200^\circ C$ [5]. Поэтому наличие столь необычного сигнала в низкотемпературном пострудном кварце свидетельствует об окислительных условиях минералообразования.

О возможности локализации примеси метана в кварце с несовершенной кристаллической структурой говорилось ранее [6]. Его обнаружение методом ЭПР оказалось возможным благодаря переходу части молекул CH_4 в состояние радикала $(CH_3)^-$ при радиационном облучении кварца. Этому радикалу отвечает пара-

магнитный центр с тремя эквивалентными ионами H^+ [2]. Результаты проведенных исследований указывают на существование в пострудном кварце обширных зон неупорядоченной структуры, где локализуются метиловые группы.

Выводы

1. Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что структурные дефекты в кварце, регистрируемые методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), несут важную генетическую информацию. Особое место среди них занимают изоморфные примеси Al, Ge и Ti в кварце, концентрации которых (C_{Al} , C_{Ge} и C_{Ti}) взаимосвязаны и на графиках зависимостей $C_{Al}(C_{Ti})$ и $C_{Ge}(C_{Ti})$ описываются прямыми линиями (изогенами). Установлено, что количество изоген на графике зависимости $C_{Al}(C_{Ti})$ соответствует числу этапов рудообразования, а количество изоген $C_{Ge}(C_{Ti})$ равно числу стадий.

2. Изучение распределения изоморфных примесей в кварце золотоносного W-Mo-порфирового месторождения Бугдаинское методом ЭПР выявило, что его образование осуществлялось в один этап, причем формирование рудных зон и вмещающих пород на месторождении происходило за счет одного источника. Исследования подтвердили наличие на этом месторождении двух стадий продуктивного рудообразования — кварц-молибденитовой и золотополиметаллической. Для первой из них выделены две минеральные ассоциации — ранняя высокотемпературная и поздняя, более низкотемпературная.

3. Показано, что угол наклона изоген $C_{Ge}(C_{Ti})$ зависит от температуры образования кварца. Установлен общий вид этой зависимости для группы золоторудных месторождений Восточного Забайкалья.

4. Результаты исследований распределения дефектов E_d в кварце свидетельствуют о нестабильности термодинамической обстановки при формировании Бугдаинского месторождения. По всей видимости, она обусловлена резким падением температуры и давления при прохождении рудоносных флюидов по трещинам вмещающих пород. Можно предположить, что нестабильность термодинамических условий рудообразования является особенностью порфировых месторождений.

5. Резкое изменение термодинамических параметров приводит к быстрой кристаллизации кварца и способствует рудообразованию на кварц-молибденитовой стадии. Обнаружена прямая корреляция между скоростью кристаллизации и содержанием молибдена в руде. Напротив, для золотополиметаллической стадии установлена аномально низкая скорость кристаллизации кварца, связанная с низкой температурой флюида и его ограниченной циркуляцией.

6. По соотношению концентраций ионов H^+ и Li^+ в структурных каналах кварца показано, что система минералообразования месторождения Бугдаинское является относительно открытой по сравнению с другими золоторудными месторождениями Восточного Забайкалья.

7. В пострудном кварце Бугдаинского месторождения обнаружено присутствие метанола, свидетельствующее об окислительных условиях минералообразования.

Работы выполнены в рамках исследований по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН №8 (координатор академик РАН Н.С. Бортников) при финансовой поддержке проектов РФФИ № 18-05-00673 и №19-05-00476.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гетманская, Т.И. Закономерности распределения парамагнитных центров в кварце вольфрамовых месторождений грейзеновой формации / Т.И. Гетманская, Л.Т. Раков // Геохимия. — 1998. — № 5. — С. 539–542.
2. Вертц, Д. Теория и практические приложения метода ЭПР / Д. Вертц, Д. Болтон. — М.: Мир, 1975.
3. Коваленкер, В.А. Минералогия и условия формирования руд золотоносного W-Mo-порфирового месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) / В.А. Коваленкер, Г.Д. Киселева, Т.Л. Крылова, О.В. Андреева // Геология рудных месторождений. — 2011. — Т. 53. — № 2. — С. 107–142.
4. Коваленкер, В.А. Условия формирования Au-Mo(W)-Pb-Zn руд Бугдаинского атипичного порфирового месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) / В.А. Коваленкер, Т.Л. Крылова, Г.Д. Киселева, И.Н. Кигаи // ДАН. — 2007. — Т. 416. — № 1. — С. 96–99.
5. Ола, Дж. Метанол и энергетика будущего. Когда закончится нефть и газ / Дж. Ола, А. Гепперт, С. Пракаш. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 419 с.
6. Радиоспектроскопия кварца / И.В. Матяш, А.Б. Брик, А.П. Заяц, В.В. Мазыкин. — Киев: Наукова Думка, 1987. — 168 с.
7. Раков, Л.Т. Влияние щелочных ионов на изоморфизм алюминия и титана в кварце / Л.Т. Раков // Геохимия. — 2009. — № 9. — С. 1000–1005.
8. Раков, Л.Т. Механизмы изоморфизма в кварце / Л.Т. Раков // Геохимия. — 2006. — № 10. — С. 1085–1096.
9. Раков, Л.Т. Ионы-компенсаторы H^+ и Li^+ в структурных каналах кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия): данные электронного парамагнитного резонанса / Л.Т. Раков, В.Ю. Прокофьев, Л.Д. Зорина // Геология рудных месторождений. — 2019. — Т. 61. — № 1. — С. 75–96.
10. Раков, Л.Т. Элементы-примеси в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия): данные электронного парамагнитного резонанса / Л.Т. Раков, В.Ю. Прокофьев, Л.Д. Зорина // Геология руд. месторождений. — 2019. — Т. 61. — № 2. — С. 72–92.
11. Раков, Л.Т. Влияние условий минералообразования на свойства дефектных зон кварца / Л.Т. Раков, В.Ю. Прокофьев, В.А. Коваленкер // XIV Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле»: Тезисы докладов. Т. № 2. «Развитие новых идей и тенденций в науках о Земле — минералогии, минералогии и геммологии, петрологии и геохимии». — М., 2019. — С. 367–370.
12. Раков, Л.Т. Роль германия в изоморфизме в кварце / Л.Т. Раков // Геохимия. — 2015. — № 2. — С. 174–186.
13. Раков, Л.Т. Структурно-динамическое состояние как генетический критерий кварца / Л.Т. Раков, Т.Н. Шурига // Геохимия. — 2009. — № 10. — С. 1086–1102.
14. Ставров, О.Д. Геохимия лития, рубидия, цезия в магматическом процессе / О.Д. Ставров. — М.: Недра, 1978. — 214 с.
15. Томсон, И.Н. О рудоконцентрирующих структурах Восточного Забайкалья / И.Н. Томсон // Новые данные по магматизму и минерализации в рудных районах Востока СССР. — М.: Наука, 1971. — С. 6–13.

© Раков Л.Т., Киселева Г.Д., Коваленкер В.А., 2020

Раков Леонид Тихонович // rakovlt@mail.ru
Киселева Галина Дмитриевна // kis60@rambler.ru
Коваленкер Владимир Александрович // vladkov2007@yandex.ru