

Алюминий в кварце месторождения золота Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия)

Л.Т. Раков^{1*}, В.Ю. Прокофьев¹, Е.А. Минервина¹, Л.Д. Зорина²

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и лазерной абляции (ЛА) изучены образцы кварца, отобранные из рудных жил месторождения золота Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). Цель исследований состояла в выяснении характера поведения примеси Al при кристаллизации кварца и его последующей рекристаллизации. Результаты исследований были использованы для оценки генетической информативности содержания примеси алюминия в рудном кварце.

Проводилось раздельное изучение закономерностей распределения Al в областях совершенной кристаллической структуры и в зонах дефектности кварца. В областях упорядоченной структуры содержание алюминия N_{Al} устанавливалось по концентрации парамагнитных Al–O⁻-центров, связанных с присутствием изоморфных ионов Al³⁺. О содержании примеси Al в зонах дефектности судили по разности между валовыми концентрациями алюминия C_{Al} в кварце и значениями N_{Al} . Принималась во внимание, что на интенсивность и направленность исследуемых процессов могут влиять температура образования кварца и степень его рекристаллизации. Температура образования кварца оценивалась по значениям концентраций изоморфного титана, а степень рекристаллизации – по содержанию лития C_{Li} в минерале.

Обнаружено, что количество Al, локализованное в зонах дефектности кварца, на порядок выше того, который присутствует в зонах совершенной кристаллической структуры. Показано, что данное явление объясняется высокой способностью дефектных зон захватывать примесь Al при кристаллизации кварца. Количество захваченного кварцем алюминия резко возрастает с повышением температуры образования минерала.

В областях совершенной кристаллической структуры наблюдается иная картина – захват примеси при кристаллизации протекает с низкой интенсивностью и не столь критически зависит от температуры. Установлено, что при рекристаллизации кварца примесь Al в рассматриваемых зонах ведет себя по-разному: в областях упорядоченной структуры продолжается захват примеси Al, в зонах дефектности при высоких значениях C_{Al} , наоборот, может происходить вынос Al из кварца.

На основе полученных данных определены области использования содержания примеси алюминия в качестве типоморфного признака рудного кварца. Концентрации изоморфной примеси Al пригодны для применения в случаях низких температур рудообразования, а ее валовые содержания C_{Al} имеют перспективу более широкого использования. Отмечается, что характерным признаком для кварца из зон высокой продуктивности является отрицательный угол наклона графика зависимости $C_{Al}(C_{Li})$.

Ключевые слова: кварц, месторождение золота Дарасун, методы ЭПР и ЛА, примесь алюминия, кристаллизация, рекристаллизация

Для цитирования: Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Минервина Е.А., Зорина Л.Д. (2022). Алюминий в кварце месторождения золота Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). *Георесурсы*, 24(1), с. 51–61. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2022.1.5>

Введение

Концентрации примесей в кварце могут служить индикаторами условий формирования рудных месторождений. Наибольшей информативностью обладают изоморфные примеси Al, Ti и Ge, ионы которых способны замещать ионы Al³⁺ в кристаллической решетке минерала (Weil, 1984). Обнаружено, что между их концентрациями устанавливаются корреляционные зависимости, вид которых позволяет судить об этапах и стадиях рудообразования, о температуре кристаллизации и процессах переотложения кварца, а также о других особенностях

минералообразования (Раков, Шурига, 2009; Раков и др., 2019а).

Указанные изоморфные примеси локализуются в областях совершенной кристаллической структуры кварца и доступны для регистрации методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Однако часто они составляют лишь малую долю примесей этих элементов в минерале (Раков, 2007). Их основная часть концентрируется в дефектных зонах кварца, где примеси Al, Ti и Ge могут находиться в ассоциации с другими дефектами кристаллической решетки. Генетические свойства примесей в таких зонах проявлены в меньшей степени, чем в областях упорядоченной кристаллической структуры. Для их концентраций не обнаружены устойчивые корреляционные связи, которые отражали бы генетическую предысторию кварца.

* Ответственный автор: Раков Леонид Тихонович
e-mail: rakovlt@mail.ru

© 2022 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Тем не менее в работе (Горячев, 1984) установлено, что в качестве важной типоморфной характеристики может выступать общее (валовое) содержание алюминия в кварце. Ее автор на основе изучения кварца методом спектрохимического анализа показал, что высокие валовые содержания примеси Al являются генетической особенностью рудного кварца. Данный вывод был сделан при исследовании жильного кварца месторождений золото-кварцевой малосульфидной формации Верхояно-Колымской складчатой области.

Необходимо сказать, что повышенные содержания примеси Al обнаружены и в областях упорядоченной кристаллической структуры рудного кварца (Костов, 1984). На этом основании предлагалось использовать их значения для отличия рудного кварца от безрудного. Аналогичные результаты получены другими исследователями. Так в работе (Сокерина и др., 2008) сообщается, что для золоторудных кварцевых жил проявления золота Синильга (Приполярный Урал) характерны более высокие концентрации изоморфного Al, чем для незолоторудных. Та же закономерность установлена для кварца месторождения золота Мурунтау, которая была рекомендована для использования при прогнозно-оценочной разбровке рудных тел (Дерский, 2015).

Таким образом, результаты проведенных ранее исследований указывают на существование связи между рудоносностью кварца и содержанием в нем примеси алюминия. В этой связи представляет интерес выяснения причин возникновения в рудном кварце высоких содержания примеси Al и определения механизмов ее вхождения в минерал. Решение поставленной задачи будет способствовать повышению эффективности применения кварца в роли минерала-индикатора условий рудообразования.

Вместе с тем наблюдаемые различия и сходство в поведении примеси Al в областях упорядоченной структуры и областях дефектности кварца свидетельствуют о сложном характере протекающих в них процессов. Поэтому их рассмотрение проводилось для каждой из этих областей в отдельности.

Материал для изучения

Для исследований привлекался жильный кварц золоторудного месторождения Дарасун, детально изученного разными методами (Тимофеевский, 1972; Прокофьев и др., 2000; Prokofiev et al., 2010). Месторождение приурочено к блоку магматических пород палеозойского возраста и представлено турмалин-кварц-сульфидной золоторудной минерализацией мезозойского возраста (Чернышев и др., 2014). На месторождении Дарасун отмечается присутствие более 200 крутопадающих золотосульфидных кварцевых жил, чередующихся с минерализованными зонами и расположенных вокруг субвулканической интрузии высококальциевых гранодиорит-порфиров амуджиканского комплекса (рис. 1). Образование исследуемых рудных жил месторождения Дарасун проходило в интервале температур (429–124) °С и давлениях 2040–65 бар (Прокофьев, Зорина, 1996).

Руды месторождения обогащены сульфидами и могут быть отнесены к сложному сульфидно-сульфосольному минеральному типу. Основными минералами руд являются пирит, арсенопирит, халькопирит, пирротин,

блеклая руда, сфалерит, галенит, сульфосоли Cu, Ag, As, Bi, Pb (сульфиды составляют до 40–60 %), сульфотеллуриды висмута и свинца (тетрадимит, жозеит А, жозеит В, минералы алекситового ряда), теллуриды висмута и серебра, петцит, а также самородное золото. К жильным минералам относятся кварц, турмалин, карбонаты, гипс, ангидрит, барит.

При изучении процесса формирования рудных жил месторождения выделены три основные стадии минералообразования (Ляхов, Дмитриев, 1975): 1) ранняя стадия (кварц, молибденит, турмалин, пирит, сидерит); 2) продуктивная стадия (кварц, арсенопирит, пирротин, ангидрит, барит, халькопирит, самородное золото, пирит, сфалерит, галенит, карбонаты доломит-анкеритового ряда, сульфосоли Cu, Pb, Sb, Bi, Ag, сульфотеллуриды и теллуриды Bi, Pb, Ag, Au, сульфоантимониты свинца, антимонит, кальцит), и 3) поздняя кварц-карбонатная стадия (кварц, халцедон, кальцит, гетит, флюорит, марказит, реальгар, палыгорскит, гипс). При отложении каждой из стадий имеет место частичное переотложение кварца и других минералов, образованных на более ранних стадиях.

Ранние минеральные ассоциации отлагались из гетерогенного флюида, в котором газовая фаза содержала углекислоту. Отложение продуктивных минеральных ассоциаций проходило при температурах ниже 300 °С, когда рудообразующий флюид становился гомогенным. При этом происходила смена тенденций в изменении концентраций, сопровождающаяся уменьшением солёности раствора с падением температуры. Образование пострудной кварц-кальцитовой ассоциации, завершающей гидротермальный процесс, наблюдалось при температурах ниже 200 °С.

Всего на месторождении было изучено 11 образцов рудных жил с кварцем. Геологическое описание отобранных проб дано в табл. 1. Для удобства каждому из исследованных образцов присвоен лабораторный номер, используемый в дальнейшем при построении графиков и обсуждении результатов работы.

Методы и подходы к проведению исследований

Измерение концентраций примеси Al в исследованном кварце проводили методами ЭПР и LA-ICPMS (лазерной абляции).

Первый из них давал возможность определять концентрации Al–O⁻-центров, локализованных в областях совершенной кристаллической структуры. Пересчет их значений в содержания примесей позволял оценивать концентрации изоморфного алюминия (N_{Al}) в кварце.

Методом лазерной абляции в исследуемых образцах измерялось общее содержание этой примеси (C_{Al}) в кварце. Разница между полученными значениями (C_{Al}) и (N_{Al}) считалась равной концентрации примеси Al, расположенной в зонах дефектности минерала. Изучению последней уделялось особое внимание, поскольку эта часть примеси Al является преобладающей.

Принималось во внимание, что вхождение примесей в кварц может осуществляться как при его кристаллизации, так и при последующей рекристаллизации. Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что каждый

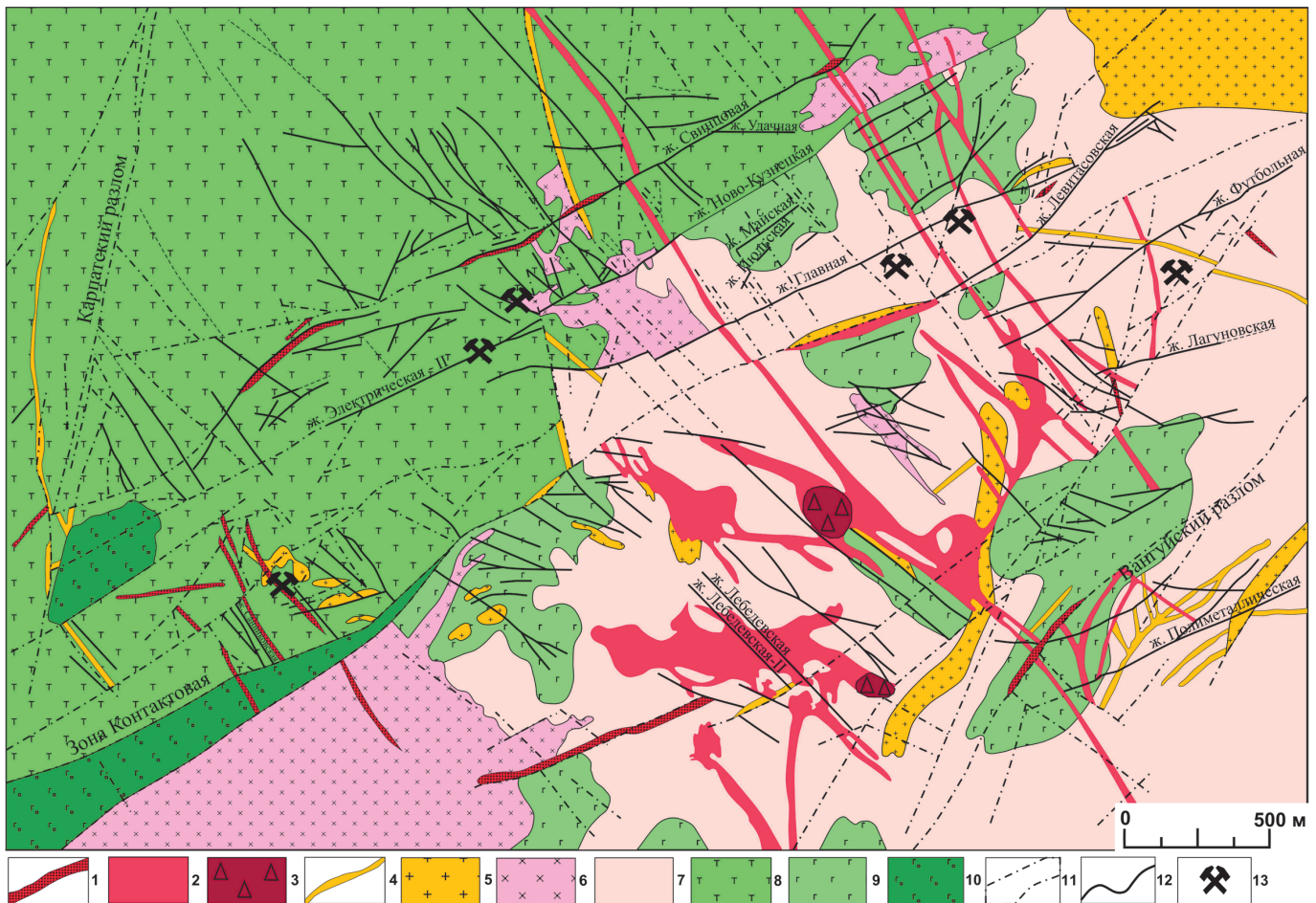


Рис. 1. Геологическая схема месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье), построенная по материалам Дарасунской геолого-разведочной экспедиции и данным работы (Прокофьев и др., 2010), с изменениями: 1–3 амуджиканский комплекс (J_2-K_1): 1 – дайки фельзитов, фельзит-порфиров, кварцевых порфиров; 2 – дарасунская каркасная интрузия (гранодиорит-порфиры, гранит-порфиры, кварцевые диоритовые порфиристы, диоритовые порфиристы); 3 – взрывные брекчи; 4 – дайки меланократовых пород (PZ_3): лампрофиры, диабазы, микрогаббро, габбро-порфиристы; 5 – олекминский комплекс (PZ_2): биотитовые и лейкократовые граниты, сиениты, граносиениты, кварцевые сиениты; 6, 7 – крестовский комплекс (PZ_1): 6 – диориты, кварцевые диориты; 7 – биотит-роговообманковые гранодиориты; 8–10 – кручининский комплекс (PZ_1): 8 – гранитизированное и амфиболитованное габбро, 9 – габбро, габбро-диориты, 10 – оливковое габбро, пироксениты, троктолиты; 11 – тектонические нарушения; 12 – рудные жилы; 13 – шахты. Подписаны крупные жилы.

из этих процессов способен играть решающую роль в их накоплении. Например, изоморфная примесь Ti возникает преимущественно при рекристаллизации кварца, а основная часть изоморфного Al может образоваться при его кристаллизации (Раков, 2006). Для выяснения, каким образом примесь Al внедряется в кварц, изучалась динамика роста концентрации изоморфной примеси Al и ее общего содержания при рекристаллизации минерала. Анализ таких зависимостей позволяет определить влияние кристаллизации и рекристаллизации кварца на процесс внедрения примеси Al в области совершенной кристаллической структуры и зоны дефектности. При этом в расчет принимались следующие соображения.

Предполагалось, что важным фактором, определяющим интенсивность рекристаллизации кварца, является температура. Именно она обуславливает реализацию того или иного механизма рекристаллизации, вызывающего замещение дефектных микроблоков в минерале более совершенными микроблоками (Григорьев, Жабин, 1975; Ugai et al., 1986). В качестве показателя температуры образования кварца выбрано содержание изоморфного титана (N_{Ti}). Его значение оценивалось методом ЭПР по

концентрациям Ti-центров, появление которых контролируется температурными условиями кристаллизации минерала (Бершов и др., 1975).

Помимо того, исходили из предположения, что кроме концентрации изоморфного Ti на интенсивность рекристаллизации кварца влияет содержание примеси лития (C_{Li}). Эта примесь может присутствовать в минерале в виде ионов Li^+ , принимающих участие в нейтрализации электрического заряда структурных дефектов (Weil, 1984). Аналогичную роль в кварце играют протоны H^+ , которые вместе с Li^+ являются наиболее активными ионами-компенсаторами. Их взаимоотношение подчиняется определенной закономерности.

Эта закономерность заключается в том, что соотношение концентраций этих ионов в кварце не остается постоянной, а изменяется с ростом степени его рекристаллизации (Раков и др., 2019b). Если рекристаллизация слабо проявлена, и дефектность кварца высока, то основными ионами-компенсаторами являются протоны. Они обладают наиболее высокой диффузионной подвижностью в дефектной среде минерала, что обеспечивает им высокую конкурентоспособность как ионов-компенсаторов.

Шифр пробы	Лаб. №	Местоположение	Описание	Разновидности кварца
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	Поздний
1141др86	4	Ж. Лебедевская –II, гор. 260 м	Крупнозернистый кварц. В центральной части жилы гнезда крупнозернистого пирита, местами турмалин. Вмещающие породы березитизированы	Поздний
3908	5	Ж. Пирротиновая, 435 м	Кварц с арсенопиритом	Ранний
101/05	9	Ж. Юго-Западная 2, гор. 667 м	Кварц с пиритом	Ранний
4074	11	Ж. Пирротиновая, гор. 435 м	Кварц с турмалином	Ранний
ДВ10	12	Ж. Главная, поверхность	Кварцевая жила с видимым золотом	Поздний
1188др86	13	Ж. Лебедевская-II, гор. 210 м	Прожилки кварц-карбонат-пирит-турмалинового состава и мощностью около 1 см в березитизированном, окварцованном, карбонатизированном гранодиорите	Поздний
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	Поздний
931др	17	Ж. Лебедевская-II, гор. 210 м	Турмалин-кварц-пирит-карбонатный прожилок в измененном граните	Поздний
36/01	18	Отвалы Юго-Западной шахты	Кварц поздний с блеклой рудой	Поздний
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	Поздний

Табл. 1. Описание исследованных образцов жильного кварца месторождения золота Дарасун

По мере упорядочения кристаллической структуры минерала скорость диффузии ионов H^+ уменьшается, а ионов Li^+ возрастает. Это приводит к тому, что с ростом степени рекристаллизации кварца в нем сокращается число протонов, и увеличивается количество ионов Li^+ , постепенно превращающихся в главных ионов-компенсаторов. Отсюда сделан вывод, что концентрация лития в кварце может служить показателем степени его рекристаллизации.

Считается, что в нейтрализации электрического заряда структурных дефектов в кварце могут принимать участие и ионы Na^+ . Однако в кварце месторождения Дарасун ионы Na^+ появляются только после специальной термической обработки (Раков и др., 2019b), которая в настоящей работе не проводилась.

Не исключалась возможность существования различных скоростей рекристаллизации в областях совершенной кристаллической структуры и зонах дефектности кварца. Поэтому полагали, что при оценке степени рекристаллизации областей совершенной кристаллической структуры допустимо использование значений N_{Ti} . Структурный титан локализован в этих областях и несет прямую информацию о температурных условиях их формирования. В отличие от него, ионы Li^+ распределяются по всем зонам кварца. Это дает основание применять значения C_{Li} для выяснения степени рекристаллизации в любых областях минерала.

Методика анализа

Для изучения методом ЭПР использовались образцы кварца, дробленные до крупности менее 0.1 мм и подверженные облучению электронами с энергией 7 МэВ на ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70. Доза облучения выбиралась из расчета перевода в парамагнитное состояние максимального количества регистрируемой примеси в кварце. Для изоморфной примеси Al значение дозы составляла 1 МГр, для структурной примеси Ti – 10 кГр.

Спектры ЭПР парамагнитных центров, связанных с примесями Al и Ti, записывались при температуре $T=77$ К на спектрометре ER-420 (“Bruker”) с длиной волны электромагнитного излучения $\lambda=3$ см. Количественная оценка концентраций примесей в кварце основывалась на использовании контрольных образцов с их известным содержанием. Относительная ошибка измерений концентраций Al и Ti не превышала 15 %.

Анализ общих содержаний Al и Li в кварце методом лазерной абляции проводился на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме X-Series II. Препарат пробы вводился в масс-спектрометр в потоке смеси аргона в виде аэрозоля и ионизировался в индуктивно-связанной плазме. Лазерная абляция выполнялась на лазерной приставке NWR-213. Значения Al и Li определялись путем усреднения результатов измерений 3 зерен кварца. При наличии существенных различий между этими результатами количество анализируемых зерен увеличивалось до 6.

Результаты исследований

Состав парамагнитных центров, связанных с изоморфными примесями Al и Ti. Анализ спектров ЭПР изучаемых образцов кварца выявил присутствие в них линий разных типов парамагнитных центров, обусловленных изоморфизмом Al и Ti. Их состав оказался типичным для природного кварца.

Наиболее высокую интенсивность имеют линии Al–O⁻-центров, парамагнетизм которых связан с захватом дырки одним из ионов кислорода в тетраэдре, где ион Si⁴⁺ замещается ионом Al³⁺ (O'Brien, 1955). Центры Al–O⁻ отвечают случаю идеального изоморфизма Al в кварце. Он характеризуется минимальным искажением кристаллической структуры при вхождении в нее ионов Al³⁺, что обеспечивает возможность регистрировать их методом ЭПР.

Появление Ti-центров в кварце вызвано захватом изоморфными ионами Ti⁴⁺ свободных электронов при радиационном облучении кварца, а также ионов-компенсаторов, необходимых для нейтрализации избыточного электрического заряда. В зависимости от типа захваченного иона-компенсатора могут возникать разные виды Ti-центров (Wright et al., 1963). В кварце месторождения Дарасун обнаружено два таких вида – центры Ti–H и Ti–Li, для которых ионами-компенсаторами являются H⁺ и Li⁺, соответственно.

Вид спектров ЭПР парамагнитных центров Al–O⁻, Ti–H и Ti–Li в природном поликристаллическом кварце и методика измерения их концентраций неоднократно описывались в литературе (Раков, 2007; Лютоев, Макеев, 2013).

Результаты измерения концентраций примесей в кварце. Проведенная оценка концентраций обнаруженных парамагнитных центров дала возможность определить содержание изоморфных примесей Al и Ti в областях совершенной кристаллической структуры исследованного кварца. При ее расчете учитывалось, что если изоморфная примесь Al представлена в кварце только Al–O⁻-центрами, то примесь Ti – двумя видами парамагнитных центров. Поэтому величина N_{Ti} определялась как сумма концентраций примесей, связанных с Ti–H- и Ti–Li-центрами. Результаты измерений концентраций изоморфных примесей алюминия N_{Al} и титана N_{Ti}

Лаб. №	N_{Ti} , ppm	N_{Al} , ppm	C_{Al} , ppm	C_{Li} , ppm
1	0.6	26	690	26
4	0.4	34	260	23
5	0.9	22	620	8
9	0.5	18	150	8
11	0.9	21	900	13
12	<0.1	15	250	4
13	0.6	39	470	29
15	0.4	40	250	21
17	0.5	33	340	22
18	0.7	33	630	27
21	0.3	23	300	17

Табл. 2. Значения концентраций изоморфных примесей Ti (N_{Ti}) и Al (N_{Al}) и общих содержаний Al (C_{Al}) и Li (C_{Li}) в образцах кварца месторождения Дарасун

в образцах кварца месторождения Дарасун методом ЭПР помещены в табл. 2.

В той же таблице приводятся данные оценки в изученных образцах валовых содержаний алюминия C_{Al} и лития C_{Li} методом лазерной абляции. Обращают на себя внимание большие различия между значениями C_{Al} и N_{Al} . Они свидетельствуют о том, что подавляющая часть примеси Al находится в зонах искаженной кристаллической структуры кварца и не регистрируется методом ЭПР.

Вид зависимости $N_{Al}(N_{Ti})$ для исследованных образцов кварца. Значения концентраций изоморфных примесей Al и Ti, представленные в табл. 2, были использованы для построения и анализа графика зависимости $N_{Al}(N_{Ti})$. Как известно, число прямых (изоген) на таком графике равно количеству этапов минералообразования, а угол их наклона определяется соотношением содержаний Li и Na в минералообразующем растворе (Раков, 2009; Раков и др., 2020).

Полученный график зависимости $N_{Al}(N_{Ti})$ изображен на рис. 2. Его рассмотрение показывает, что точки, отвечающие раннему и позднему этапам рудообразования, разделены в графическом пространстве и описываются разными изогенами 1 и 2. Неодинаковый угол наклона изоген свидетельствует о различиях в соотношениях концентраций Li и Na в минералообразующем растворе для каждого из этапов.

Образование изоморфной примеси Al при рекристаллизации кварца. Анализ данных, представленных в табл. 2, указывает на наличие корреляционной связи между значениями C_{Li} и N_{Al} . Существование взаимосвязи между этими величинами отмечалось и в более ранних работах по исследованию кварца методом ЭПР (Ставров и др., 1978; Федюченко, 2004). Появление подобной корреляции объясняли тем, что ионы Li⁺ являются основными ионами-компенсаторами изоморфной примеси Al. Однако настоящие исследования позволили обнаружить неизвестное ранее явление. Как было установлено, характер взаимосвязи между значениями C_{Li} и N_{Al} изменяется с повышением температуры образования кварца.

В соответствие с этим график зависимости $N_{Al}(C_{Li})$ строился для двух групп кварца месторождения Дарасун. Первую группу (низкотемпературный кварц) составляли образцы, характеризующиеся содержанием изоморфного

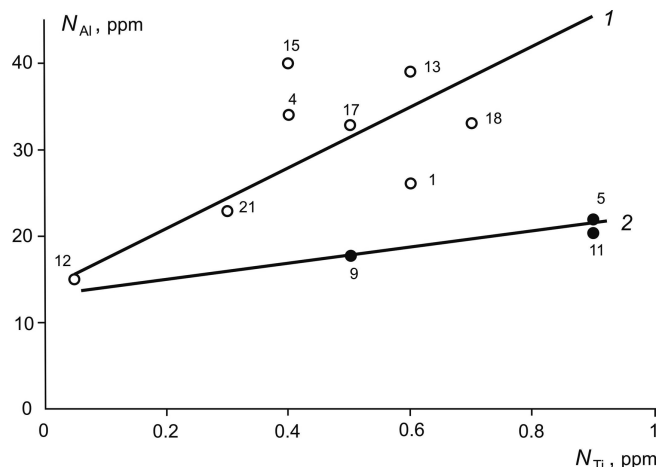


Рис. 2. График зависимости $N_{Al}(N_{Ti})$ для исследованных образцов кварца месторождения Дарасун. Изогена 1 отвечает раннему, а изогена 2 – позднему этапу минералообразования.

титана $N_{Ti} \leq 0.5$ ppm, вторую группу (высокотемпературный кварц) – образцы с $N_{Ti} > 0.5$ ppm. Видно, что каждой из этих групп на графике зависимости $N_{Al}(C_{Li})$ отвечает самостоятельная прямая (рис. 3). Причем угол наклона прямой для образцов высокотемпературного кварца несколько меньше, чем для низкотемпературных образцов. Отсюда следует, что скорость внедрения изоморфного алюминия в них при рекристаллизации уменьшается, хотя и не столь существенно.

Влияние рекристаллизации на общее содержание примеси Al в кварце. Выяснено, что от температуры образования кварца зависит и поведение общих содержания Al в процессе рекристаллизации минерала. Об этом говорит различный вид графика зависимости $C_{Al}(C_{Li})$, построенного для каждой из выделенных групп кварца (рис. 4). Если для низкотемпературного кварца с $N_{Ti} \leq 0.5$ ppm график указывает на рост концентрации примеси Al (прямая 1), то для высокотемпературного кварца с $N_{Ti} > 0.5$ ppm – на спад его содержания (прямая 2).

Роль температуры образования кварца на вид зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ оказывается решающей.

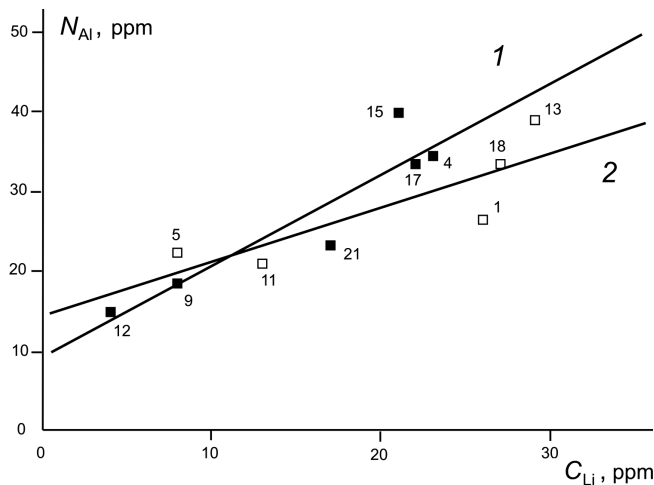


Рис. 3. График зависимости содержания изоморфного алюминия N_{Al} от концентрации лития C_{Li} в образцах низкотемпературного (прямая 1) и высокотемпературного кварца (прямая 2) месторождения Дарасун

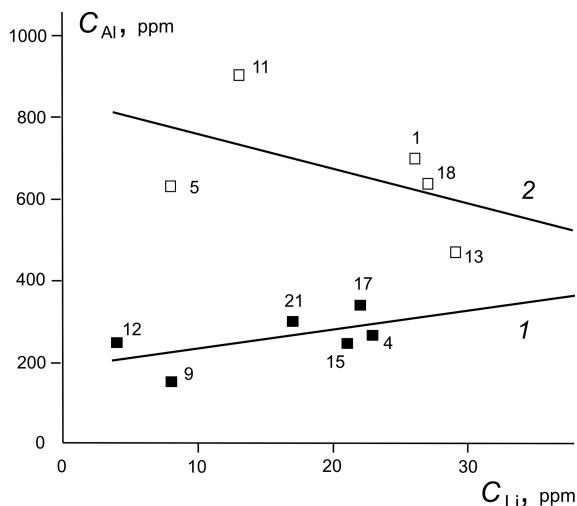


Рис. 4. График зависимости валового содержания алюминия C_{Al} от концентрации лития C_{Li} в образцах низкотемпературного (прямая 1) и высокотемпературного кварца (прямая 2) месторождения Дарасун

Даже принадлежность кварца к какой-либо разновидности (табл. 1) не отражается на распределении точек на ее графике. Видно, что на каждой из ветвей графика (рис. 4) присутствуют точки, отвечающие как раннему, так и позднему кварцу.

В целом полученные результаты свидетельствуют о неодинаковом характере процессов, протекающих в образцах низкотемпературного и высокотемпературного кварца месторождения Дарасун при рекристаллизации.

Обсуждение полученных результатов

Захват примеси Al кварцем на разных стадиях своего образования. Рассмотрение графиков на рис. 3 и 4 дает возможность оценить количества Al, захватываемые кварцем месторождения Дарасун при кристаллизации и его последующей рекристаллизации.

Действительно, каждый из этих графиков описывает изменение концентрации примеси Al в кварце при повышении степени его рекристаллизации. Последняя оценивается содержанием лития, которое накапливается в кварце в ходе реализации этого процесса. Можно предположить, что в начальный момент, когда рекристаллизация не начиналась, и основными ионами-компенсаторами в кварце являлись H^+ , содержание Li в нем было близко к нулю. Отсюда следует, что отрезки, отсекаемые графиками зависимостей $N_{Al}(C_{Ti})$ и $C_{Al}(C_{Ti})$ от оси ординат, соответствуют концентрациям примеси алюминия (N_{Al}^0) и (C_{Al}^0), возникающим при кристаллизации минерала.

Значения (N_{Al}^0), отвечающие концентрациям Al в областях совершенной кристаллической структуры, увеличиваются с ростом температуры образования кварца. Если группа образцов с содержанием изоморфного титана $N_{Ti} \leq 0.5$ ppm характеризуется величиной (N_{Al}^0) ≈ 10 ppm, то более высокотемпературным образцам кварца с $N_{Ti} > 0.5$ ppm соответствует значение (N_{Al}^0) ≈ 15 ppm (рис. 3).

Тот же рост с увеличением температуры образования кварца мы видим и для валовых концентраций алюминия (C_{Al}^0), локализованного в зонах дефектности. При переходе от группы низкотемпературных образцов к группе высокотемпературных их значения возрастают с 200 до 850 ppm (рис. 4). В то же время нельзя не обратить внимания на два обстоятельства, характерные для накопления валовых содержаний алюминия в дефектных зонах.

Первое касается значений (C_{Al}^0), которые более чем на порядок превышают содержания изоморфных примесей алюминия (N_{Al}^0). Это означает, что примесь Al, образуемая в кварце месторождения Дарасун при кристаллизации, локализуется в основном в зонах дефектности минерала. Последующая рекристаллизация кардинально не меняет сложившееся соотношение между концентрациями Al в разных зонах кварца, и, как следствие, выполняется неравенство $C_{Al} \gg N_{Al}$ (табл. 2).

Второе обстоятельство заключается в скачкообразном росте валовых концентраций Al в зонах дефектности с увеличением температуры образования кварца. Если в случае изоморфной примеси Al рост составляет около 50 %, то для валовых содержаний он превышает четырехкратный.

Внедрение примеси Al при кристаллизации кварца. Быстрый рост количества Al, внедряемого в зоны дефектности при повышении температуры образования кварца, имеет свое объяснение.

Возможно, что причиной резкого обогащения кварца с $N_{\text{Ti}} > 0.5$ ppm примесью Al является высокая металлоносность рудообразующего раствора, доминирующего на ранних, наиболее высокотемпературных стадиях минералообразования. Алюминий, являясь одной из самых распространенных в природе примесей, практически всегда присутствует в его составе. С другой стороны, алюминий способен активно внедряться в кристаллическую решетку кварца, образуя в ней разнообразные структурные комплексы (Weil, 1984; Машковцев, 2009). Причем его основная часть концентрируется в зонах дефектности минерала, где такие комплексы приобретают относительную стабильность. Поэтому высокая металлоносность рудообразующего раствора согласно коэффициенту распределения неизбежно должна отражаться на валовом содержании Al в кварце.

Напротив, в областях совершенной кристаллической структуры накопления заметных концентраций примеси Al при кристаллизации не происходит. Они незначительны как в низкотемпературном кварце, так и в группе образцов высокотемпературного кварца (табл. 2). Высокая упорядоченность кристаллической структуры допускает локализацию здесь только небольших количеств изоморфной примеси алюминия.

Следует отметить особое свойство структурных дефектов, образованных внедряемой примесью Al при кристаллизации кварца. Ввиду того, что эти дефекты формируются при низких содержаниях лития в минерале ($C_{\text{Li}} \approx 0$), основными ионами-компенсаторами для них являются ионы H^+ .

Форма нахождения примеси Al, захваченной при рекристаллизации. Анализ угла наклона прямой 1 графика зависимости $C_{\text{Al}}(C_{\text{Li}})$ на рис. 4 показывает, что его тангенс приблизительно равен 4. Так как соотношение атомных весов Al и Li также близко к 4, то можно считать, что кварц при рекристаллизации захватывает примерно одинаковое количество атомов каждой из этих примесей. Подобное совпадение для валовых содержаний C_{Al} и C_{Li} нельзя считать случайным. Оно позволяет полагать, что ионы Al^{3+} , захваченные зонами дефектности при рекристаллизации, замещают ионы Si^{4+} в кристаллической решетке кварца и имеют в качестве ионов-компенсаторов ионы Li^+ .

Полученный вывод имеет принципиальное значение. Оказывается, примесь Al, захваченная при рекристаллизации кварца, находится в изоморфной форме не только в областях совершенной кристаллической структуры, но и в зонах дефектности. Разница лишь в том, что в первом случае мы имеем дело с идеальным изоморфизмом, и примесь регистрируется методом ЭПР в виде Al-O^- -центров, а во втором случае из-за деформации кристаллической решетки сигнал ЭПР от этих центров отсутствует.

В этой связи появляется возможность объяснить природу уширенных линий, которые в спектрах ЭПР часто накладываются на сигналы Al-O^- -центров (Раков, 2007). По всей видимости, они обусловлены структурным алюминием в зонах дефектности кварца, где искажение кристаллической структуры приводит к уширению линий ЭПР, а иногда и к их исчезновению.

Следует сказать, что взаимоотношение между валовыми содержаниями примесей Li и Al ранее обсуждалось в работах (Iwasaki et al., 1991; Iwasaki, Iwasaki, 1993).

Авторами по результатам анализа кварца методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии установлено наличие корреляционной связи между валовыми содержаниями C_{Li} и C_{Al} . Графики, описывающие эту корреляционную связь для группы месторождений кварцевого сырья Бразилии и синтетического кварца, по своему виду идентичны графику прямой линии 1 на рис. 4. Рассмотрение представленных в работах материалов показывает, что в особо чистом кварце ($C_{\text{Li}} \leq 10$ ppm) количество атомов Al обычно превышает количество атомов Li. По всей видимости, из-за нехватки лития роль ионов-компенсаторов в них играют протоны. Однако когда содержание лития в кварце достигает значений в десятки ppm, наблюдается приблизительное равенство атомов примесей лития и алюминия. Приведенный факт подтверждает правильность сделанных выше выводов о форме нахождения в кварце примеси Al, захваченной при рекристаллизации.

В то же время надо подчеркнуть, что строение комплексов, возникающих с участием Al в зонах дефектности кварца при кристаллизации, остается неясным. Его определение требует проведения отдельных исследований.

Причина захвата Al при рекристаллизации кварца. Внедрение примеси Al в кварц при кристаллизации представляется вполне естественным, поскольку растущий кристалл взаимодействует с минералообразующим раствором, где эта примесь присутствует. Внедрение же ее при рекристаллизации кварца кажется странным, так как ход самого процесса сопровождается упорядочением кристаллической структуры и снятием напряжений в минерале. Появление же дополнительного количества примесей, на первый взгляд, должно привести к повышению степени дефектности кварца.

Однако возникшее противоречие может быть устранено, если учесть, в какой форме присутствует в кварце примесь Al, захваченная при рекристаллизации. Нахождение ее в кристаллической решетке в виде одиночных ионов Al^{3+} способствует участию примеси в стабилизации кристаллической структуры кварца. Как показывают теоретические расчеты, оно благоприятствует структурным релаксациям в минерале (Botis, Pan, 2018).

Кроме того, примесь Al в кварце может обладать относительно высокой диффузионной подвижностью (Pankrath, Florke, 1994; Раков и др., 2016; Tailby et al., 2018) и способностью (при потере иона Li^+) создавать локальные зоны отрицательного электрического заряда. Данные свойства важны для достижения электрической нейтральности кварца, которое может быть нарушено во время залегания в горных породах.

Возникновение электрических зарядов в кварце возможно в условиях механического или термического воздействия на минерал, его радиационного облучения и т. д. Образование этих зарядов активизирует процессы, направленные на установление электрической нейтральности, в которых может принимать участие примесь Al. В частности, появление изоморфных ионов Al^{3+} без ионов-компенсаторов обнаружено в образцах кварца, подверженных высокотемпературному отжигу (Раков, 2007). Необходимость в нейтрализации электрических зарядов возрастает с повышением степени совершенства кристаллической структуры кварца и приобретением им пьезоэлектрических свойств.

Условия, необходимые для выноса Al из кварца. Уменьшение валовой концентрации примеси Al в образцах высокотемпературного кварца свидетельствует о ее выносе из минерала при рекристаллизации. Процесс упорядочения кристаллической структуры делает невозможным присутствие в ней того количества Al, которое было ранее захвачено минералом.

Важным условием для выноса примеси Al является высокая температура, способная нарушить термодинамическое равновесие в зонах неупорядоченной кристаллической структуры. Если оно выполняется, то при рекристаллизации происходит разрушение примесных структурных комплексов и вытеснение Al из минерала.

Признаком выноса Al из кварца является наличие нисходящей ветви на графике зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ (прямая 2 на рис. 4).

Между тем необходимо учитывать, что последующая рекристаллизация кварца может изменить концентрацию примеси Al и тем самым стереть заложенную в минерале генетическую информацию. Вероятность подобных изменений в кварце увеличивается с ростом температуры его образования.

Поэтому в качестве типоморфного признака рудного кварца целесообразно использовать исходные валовые концентрации алюминия (C_{Al})⁰, существовавшие в минерале до начала рекристаллизации. Для определения их значений нужно провести оценку длин отрезков, которые отсекаются графиками зависимостей $C_{Al}(C_{Li})$ от оси ординат. Разница между величинами (C_{Al})⁰ и C_{Al} соответствует количеству алюминия, вынесенного из кварца при рекристаллизации.

Заключение

Результаты исследований кварца месторождения золота Дарасун позволяют высказать ряд выводов, имеющих на наш взгляд принципиальное генетическое и практическое значение.

1. Рудный кварц во время своего образования может как захватывать примесь Al, так и освобождаться от нее. Интенсивность и направленность этих процессов в областях совершенной кристаллической структуры и зонах дефектности кварца разные.

2. В областях упорядоченной кристаллической структуры при кристаллизации и рекристаллизации кварца происходит только захват примеси Al. Однако количество алюминия, внедренного в эти зоны, относительно невелико и измеряется десятками ppm. Захваченная примесь Al, наряду с примесью Li, способствует стабилизации кристаллической решетки, степень совершенства которой повышается при рекристаллизации кварца. Основной формой нахождения Al в указанных зонах является состояние идеальной изоморфной примеси.

3. В зонах дефектности при кристаллизации кварца может захватываться количество Al, измеряемое сотнями ppm. Предполагаемой формой нахождения примеси Al в зонах дефектности являются структурные комплексы, стабильные в условиях термодинамического равновесия.

Последующая рекристаллизация кварца может приводить к дальнейшему накоплению примеси Al в дефектных зонах или ее выносу из минерала. Последний случай реализуется при достаточно высоких температурах,

когда происходит разрушение структурных комплексов, локализованных в зонах дефектности. Свидетельством выноса алюминия из кварца может служить появление нисходящих прямых линий на графиках зависимости $C_{Al}(C_{Li})$.

4. Полученные результаты позволяют определить порядок использования повышенных содержаний примеси Al в качестве типоморфного признака рудного кварца. Они показывают, что самой представительной его характеристикой является концентрация Al, образованная при кристаллизации кварца. Она в наибольшей степени отражает свойства рудообразующего раствора и условия кристаллизации минерала. При последующей рекристаллизации различия в содержаниях Al в образцах рудного и безрудного кварца начинают стираться. Поведение примеси Al в различных областях кварца при кристаллизации и рекристаллизации минерала определяет возможности и ограничения применения данного критерия.

5. В областях упорядоченной структуры рудного кварца при кристаллизации образуется повышенная концентрация изоморфной примеси Al по сравнению с безрудным. Впрочем, это превышение невелико и при рекристаллизации кварца быстро исчезает (рис. 3). При степени рекристаллизации, отвечающей концентрации $C_{Li} \geq 10$ ppm, по содержанию изоморфного алюминия кварцы становятся неразличимы друг от друга. Более того, начинает проявляться обратная картина – за счет ускоренного захвата Al при рекристаллизации в безрудном кварце накапливается большее количество этой примеси, чем в рудном. Поэтому повышенные содержания изоморфной примеси Al могут служить типоморфным признаком рудного кварца только для случая низкотемпературного рудообразования, когда степень рекристаллизации минерала невелика. Видимо, этим объясняется возможность использования рассматриваемого критерия в работе (Сокерина и др., 2008), где изучались процессы рудообразования, протекавшие при температурах в пределах от 170 до 205 °C.

6. Зоны дефектности в рудном кварце содержат гораздо большее количество Al, внедренного при кристаллизации, чем в безрудном кварце. Повышенное содержание алюминия в них сохраняется даже при сравнительно высоких степенях рекристаллизации, соответствующих значениям $C_{Li} \approx 30$ ppm (рис. 4). Относительная устойчивость избыточных концентраций Al в зонах дефектности позволяет рекомендовать их для более широкого использования в качестве типоморфного признака рудного кварца. При этом, как указывалось, наиболее достоверными являются концентрации Al, образованные при кристаллизации кварца.

7. В соответствии с вышеизложенным проясняются перспективы применения методов ЭПР и лазерной абляции в выявлении рудного кварца. Первый из них, позволяющий регистрировать изоморфную примесь Al в упорядоченных областях кристаллической структуры кварца, может использоваться в случаях низких температур рудообразования. Второй метод пригоден для определения содержания основной части примеси Al, локализованной в зонах дефектности. Его применение может быть распространено на более широкий круг геологических объектов. Содержания примеси Al в зонах дефектности перестают быть индикатором рудного кварца

только при очень высоких степенях рекристаллизации минерала, когда прямые 1 и 2 на рис. 4 пересекаются друг с другом.

Валовые содержания Al в кварце, определяемые методом лазерной абляции, перспективны для использования при прогнозно-оценочной разведке рудных тел месторождений золота. С их помощью можно выявлять зоны высокой продуктивности месторождений. В качестве индикатора таких зон может выступать характер графиков зависимостей $C_{Al}(C_{Li})$. Для безрудных образцов кварца этот график имеет положительный угол наклона, а для кварца из зон высокой продуктивности он должен иметь отрицательный угол наклона.

Финансирование

Исследования выполнялись в рамках Базовой темы ИГЕМ РАН «Главные особенности рудообразующих систем магматогенных месторождений Au, Ag – Mo, Re, W, Cu, Zn – Cu, Ni, PGE в разных геолого-тектонических обстановках» при частичной поддержке гранта РФФИ №19-05-00476.

Литература

Бершов Л.В., Крылова М.Д., Сперанский А.В. (1975). Электронно-дырочные центры O⁻-Al³⁺ и Ti³⁺ в кварце как показатель температурных условий регионального метаморфизма. *Изв. АН СССР, сер. геол.*, 10, с. 113–117.

Горячев Н.А. (1984). Типоморфные особенности жильного кварца месторождений золото-кварцевой малосульфидной формации (Верхояно-Колымская складчатая область). *Дис. канд. геол.-мин. наук*. Якутск, 210 с.

Григорьев Д.П., Жабин А.Г. (1975). Онтогенез минералов. М.: Наука, 339 с.

Дерский Л. (2015). ЭПР-характеристики кварца золоторудного месторождения Мурунтау (Узбекистан). *Минералогический сборник*, 65(2), с. 93–98.

Костов Р.И. (1984). Спектроскопическое исследование кварца различного генезиса из Родопского срединного массива (НРБ). *Дис. канд. геол.-мин. наук*. Москва, 184 с.

Лютюев В.П., Макеев А.Б. (2013). Структурные элементы-примеси в кварце песчаников Нижнекамской депрессии (Средний Тиман). *Литосфера*, 4, с. 110–120.

Ляхов Ю.В., Дмитриев Л.К. (1975). Физико-химические условия минералообразования на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) по включениям в минералах. *Минералогический сборник*, 29(4), с. 17–22.

Машковцев Р. И. (2009). Структура и электронное состояние собственных дефектов и примесей в кристаллах кварца, берилла и КТА по данным электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии. *Автореф. дис. д. физ.-мат. наук*. Новосибирск: Институт геологии и минералогии СО РАН, 34 с.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф. (2000). Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). *Геология руд. месторождений*, 42(6), с. 526–548.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Винокуров С.Ф., Зорина Л.Д., Чернова А.Д., Кряжев С.Г., Краснов А.Н., Горбачева С.А. (2010). Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил. *Геология руд. месторождений*, 52(2), с. 91–125.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. (1996). Флюидный режим Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье) по данным исследования флюидных включений. *Геология и геофизика*, 37(5), с. 50–61.

Раков Л.Т. (2009). Влияние щелочных ионов на изоморфизм алюминия и титана в кварце. *Геохимия*, 9, с. 1000–1005.

Раков Л.Т., Дубинчук В.Т., Скамницкая Л.С., Щипцов В.В. (2016). Подвижные примеси в кварце Карело-Кольского региона. *Труды*

Карельского научного центра РАН, сер. геология докембрия, 10, с. 100–118.

Раков Л.Т., Киселева Г.Д., Коваленкер В.А. (2020). Генетический анализ кварца золотоносного W-Мо-порфирирового месторождения Бугданское (Восточное Забайкалье, Россия) на основе изучения методом ЭПР. *Разведка и охрана недр*, 2, с. 63–75.

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

Раков Л.Т. (2007). Научные основы применения структурных дефектов в кварце в качестве индикатора минералообразования. *Дис. д. геол.-мин. наук*. Москва, 329 с.

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

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

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

Сокерина Н.В., Котова Е.Н., Шанина С.Н., Голубев Е.А. (2008). Особенности формирования золоторудных и незолоторудных кварцевых жил проявления Синильга, Приполярный Урал. *Вестник Ин-та геологии Коми НЦ центра УрО РАН*, 3, с. 7–10.

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

Тимофеевский Д.А. (1972). Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра.

Федющенко С.В. (2004). Структурные примеси в промышленном жильном кварце и породообразующем кварце гранитоидов. *Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук*. М.: МГУ, 20 с.

Чернышев И.В., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Чугаев А.В., Гольдман Ю.В., Лебедев В.А., Ларионова Ю.О., Зорина Л.Д. (2014). Возраст гранодиорит-порфириров и березитов Дарасунского золоторудного поля (Восточное Забайкалье, Россия). *Геология руд. месторождений*, 56(1), с. 3–18. <https://doi.org/10.7868/S0016777014010031>

Botis S.M., Pan Y. (2018). Theoretical calculations of [AlO₄M]/0 defects in quartz and crystal-chemical controls on the uptake of Al. *Mineralogical Magazine*, 73(4), pp. 537–550. <https://doi.org/10.1180/minmag.2009.073.4.537>

Iwasaki H., Iwasaki F., Oliveira V.A.R., Hummel D.C.A., Pasquali M.A., Guzzo P.L., Watanabe N., Suzuki C.K. (1991). Impurity content characterization of Brazilian quartz lascas. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30(7), pp. 1489–1495. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.1489>

Iwasaki F., Iwasaki H. (1993). Impurity species in synthetic and Brazilian natural quartz. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32(2), pp. 893–901. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.893>

O'Brien M.C.M. (1955). The structure of the colour centres in smoky quartz. *Proc. R. Soc. (Lond.)*, A231, pp. 404–414. <https://doi.org/10.1098/rspa.1955.0183>

Pankrath R., Florke O.W. (1994). Kinetics of Al-Si exchange in low and high quartz: calculation of Al diffusion coefficients. *Eur. J. Mineral.*, 6, pp. 435–457. <https://doi.org/10.1127/ejm/6/4/0435>

Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selektor S.L. (2010). Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia. *Economic Geology*, 105(2), pp. 395–416. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.2.395>

Tailby N.D., Cherniak D.J., Watson E.B. (2018). Al diffusion in quartz. *American Mineralogist*, 103(6), pp. 839–847. <https://doi.org/10.2138/am-2018-5613>

Urai J.L., Means W.D., Lister G.S. (1986). Dynamic recrystallization of minerals. In: Hobbs B.E., Heard H.C. (Eds.). *Mineral and rock deformation: laboratory studies. Geophysical monograph*, 36, pp. 161–199. <https://doi.org/10.1029/GM036p0161>

Weil J.A. (1984). A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys. and Chem. of Minerals*, 10, pp. 149–165. <https://doi.org/10.1007/BF00311472>

Wright P.M., Weil J.A., Anderson J.H. (1963). Titanium colour centres in rose quartz. *Nature*, 197, pp. 246–248. <https://doi.org/10.1038/197246a0>

Сведения об авторах

Леонид Тихонович Раков – доктор геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геологии рудных месторождений, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35
Тел: +7(495)230-84-44, e-mail: rakovlt@mail.ru

Всеволод Юрьевич Прокофьев – доктор геол.-мин. наук, зав. лабораторией геохимии, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

Елена Анатольевна Минервина – младший научный сотрудник лаборатории анализа минерального вещества, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

Лидия Дмитриевна Зорина – канд. геол.-мин. наук, гл. специалист, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а

Статья поступила в редакцию 17.10.2021;

Принята к публикации 11.11.2021; Опубликована 30.03.2022

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Aluminum in quartz of the Darasun gold deposit (Eastern Transbaikalian region, Russia)

L.T. Rakov^{1*}, V.Yu. Prokofiev¹, E.A. Minervina¹, L.D. Zorina²

¹Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

²Vinogradov Institute of Geochemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation

*Corresponding author: Leonid T. Rakov, e-mail: rakovlt@mail.ru

Abstract. Quartz samples taken from the ore veins of the Darasun gold deposit (Eastern Transbaikalia, Russia) were studied using electron paramagnetic resonance (EPR) and laser ablation (LA) methods. The purpose of the research was to clarify the behavior of the Al impurity during quartz crystallization and its subsequent recrystallization. The results of the research were used to determine the genetic informativeness of the Al impurities concentration in ore quartz.

A separate study of the regularities of the distribution of Al impurity in the regions of crystalline structure and in the zones of crystal lattice distortions was carried out. In the regions of crystalline structure, the Al impurity concentration N_{AL} was determined by the concentration of paramagnetic Al–O–centers associated with the presence of substitutional Al^{3+} ions. The content of the Al impurity in the zones of crystal lattice distortions was judged by the difference between the gross concentrations of aluminum C_{Al} and the values of N_{AL} . It was taken into account that the intensity and direction of the studied processes can be influenced by the temperature of quartz formation and the degree of its recrystallization. The temperature of quartz formation was estimated by the values of Ti impurity concentration, and the degree of recrystallization was estimated by the content of Li impurity C_{Li} in the mineral.

It was found that the amount of Al impurity localized in the zones of crystal lattice distortions is an order of magnitude higher than that present in the zones of crystalline structure. It is shown that this phenomenon is explained by the high ability of the zones of crystal lattice distortions to capture of Al impurity during quartz crystallization. The amount of Al impurity trapped by quartz increases sharply with an increase in the temperature of the mineral formation. In areas of regions of crystalline structure, a different picture is observed – impurity capture during crystallization proceeds with low intensity and is not so critically dependent on temperature.

It was found that the Al impurity in the considered zones behaves differently during quartz recrystallization. If Al impurity capture continues in the regions of crystalline structure, then Al impurity removal from quartz can occur in the zones of crystal lattice distortions at high C_{Al} values.

Based on the data obtained, the areas of use of aluminum impurity contents as a typomorphic feature of ore quartz were determined. The Al impurity concentrations proved to be suitable for use in cases of low ore formation temperatures, and its gross C_{Al} contents have the prospect of wider use. It is noted that a characteristic feature for quartz from high productivity zones is a negative angle of slope of the $C_{Al}(C_{Li})$ dependence plot.

Keywords: quartz, Darasun gold deposit, EPR and LA methods, Al impurity, crystallization, recrystallization

Acknowledgements

The research was carried out within the framework of the Basic topic of IGM RAS “Main features of ore-forming systems of magmatogenic deposits Au, Ag–Mo, Re, W, Cu, Zn–Cu, Ni, PGE in different geological and tectonic settings” with partial support of RFBR grant No. 19-05-00476.

Recommended citation: Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Minervina E.A., Zorina L.D. (2022). Aluminum in quartz of the Darasun gold deposit (Eastern Transbaikalian region, Russia). *Georesursy = Georesources*, 24(1), pp. 51–61. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2022.1.5>

References

Bershov L.V., Krylova M.D., Speransky A.V. (1975). Electron-hole centers of O–Al³⁺ and Ti³⁺ in quartz as an indicator of temperature conditions of regional metamorphism. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.*, 10, pp. 113–117. (In Russ.)

Botis S.M., Pan Y. (2018). Theoretical calculations of [AlO₄M⁺]₀ defects in quartz and crystal-chemical controls on the uptake of Al.

Mineralogical Magazine, 73(4), pp. 537–550. <https://doi.org/10.1180/minmag.2009.073.4.537>

Chernyshev I.V., Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Chugaev A.V., Goltsman Yu.V., Lebedev V.A., Larionova Yu.O., Zorina L.D. (2014). Age of granodiorite porphyry and beresite from the Darasun gold field, eastern Transbaikalia region, Russia. *Geo. Ore Deposits*, 56, pp. 1–14. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S1075701514010036>

Dersky L. (2015). EPR-quartz characteristics of the Muruntau gold deposit (Uzbekistan). *Mineralogicheskyy sbornik*, 65(2), pp. 93–98. (In Russ.)

Fedushchenko S.V. (2004). Structural impurities in industrial vein quartz and rock-forming quartz of granitoids. *Abstract cand. geol. and min. sci. diss. Moscow: MSU*, 20 p. (In Russ.)

Goryachev N.A. (1984). Typomorphic features of vein quartz deposits of the gold-quartz low-sulfide formation (Verkhoyano-Kolyma folded region). *Cand. geol. and min. sci. diss. Yakutsk: Institute of Geology of the Yakut branch of the SB of the USSR Academy of Sciences*, 210 p. (In Russ.)

Grigoriev D. P., Zhabin A. G. (1975). Ontogeny of minerals. Moscow: Nauka, 339 p. (In Russ.)

Iwasaki H., Iwasaki F., Oliveira V.A.R., Hummel D.C.A., Pasquali M.A., Guzzo P.L., Watanabe N., Suzuki C.K. (1991). Impurity content characterization of Brazilian quartz lencas. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30(7), pp. 1489–1495. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.1489>

Iwasaki F., Iwasaki H. (1993). Impurity species in synthetic and Brazilian natural quartz. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32(2), pp. 893–901. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.893>

Kostov R.I. (1984). Spectroscopic study of quartz of various genesis from the Rhodope Median massif (NRB). *Cand. geol. and min. sci. diss. Moscow*, 184 p. (In Russ.)

Lyakhov Yu.V., Dmitriev L.K. (1975). Physico-chemical conditions of mineral formation at the Darasun gold deposit (Eastern Transbaikalia) by inclusions in minerals. *Mineralogicheskyy sbornik*, 29(4), pp. 17–22. (In Russ.)

Lyutov V.P., Makeev A.B. (2013). Structural elements are impurities in quartz sandstones of the Pyzhem depression (Middle Timan). *Lithosphere*, 4, pp. 110–120. (In Russ.)

Mashkovtsev R. I. (2009). Structure and electronic state of intrinsic defects and impurities in quartz, beryl and KTA crystals according to electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy. *Abstract Dr. phys. and math. sci. diss. Novosibirsk: Institute of Geology and Mineralogy SB RAS*. (In Russ.)

O'Brien M.C.M. (1955). The structure of the colour centres in smoky quartz. *Proc. R. Soc. (Lond.)*, A231, pp. 404–414. <https://doi.org/10.1098/rspa.1955.0183>

Pankrath R., Florke O.W. (1994). Kinetics of Al-Si exchange in low and high quartz: calculation of Al diffusion coefficients. *Eur. J. Mineral.*, 6, pp. 435–457. <https://doi.org/10.1127/ejm/6/4/0435>

Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selektor S.L. (2010). Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia. *Economic Geology*, 105(2), pp. 395–416. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.2.395>

Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Vinokurov S.F., Zorina L.D., Chernova A.D., Kryazhev S.G., Krasnov A.N., Gorbacheva S.A. (2010). The Darasun gold deposit, Eastern Transbaikalia region: Chemical composition, REE patterns, and stable carbon and oxygen isotopes of carbonates from ore veins. *Geo. Ore Deposits*, 52, pp. 81–113.

Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Zorina L.D., Kulikova Z.I., Matel N.L., Kolpakova N.N., Ilyina G.F. (2000). Genetic features of the Darasun gold-sulfide deposit (Eastern Transbaikalia, Russia). *Geo. Ore Deposits*, 42(6), pp. 526–548. (In Russ.)

Prokofiev V.Yu., Zorina L.D. (1996). Fluid regime of the Darasun ore-magmatic system (Eastern Transbaikalia) according to the study of fluid inclusions. *Geology and Geophysics*, 37(5), pp. 50–61. (In Russ.)

Rakov L.T. (2009). The effect of alkaline ions on the isomorphism of aluminum and titanium in quartz. *Geochemistry International*, 47, pp. 942–947.

Rakov L.T., Dubinchuk V.T., Skamnitskaya L.S., Shchiptov V.V. (2016). Mobile impurities in quartz of the Karelo-Kola region. Proceedings of the *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN, ser. geologiya dokembriya*, 10, pp. 100–118. (In Russ.)

Rakov L.T., Kiseleva G.D., Kovalenker V.A. (2020). Genetic analysis of quartz from the Bugdainskoye gold-bearing W-MO-porphyry deposit (Eastern Transbaikalia, Russia) based on EPR study. *Razvedka i okhrana nedr*, 2, pp. 63–75. (In Russ.)

Rakov L.T. (2006). Mechanisms of isomorphism in quartz. *Geochemistry International*, 44, pp. 1004–1014. <https://doi.org/10.1134/S0016702906100053>

Rakov L.T. (2007). Scientific foundations of the use of structural defects in quartz as an indicator of mineral formation. *Dr. geol.-min. sci. diss. Moscow: VIMS*. (In Russ.)

Rakov, L.T., Prokofiev, V.Y. & Zorina, L.D. (2019a). Impurity Elements in Quartz from Gold Deposits of the Darasun Ore Field (Eastern Transbaikalia, Russia): Electron Paramagnetic Resonance Data. *Geo. Ore Deposits*, 61, pp. 162–184. <https://doi.org/10.1134/S107570151902003X>

Rakov, L.T., Prokofiev, V.Y. & Zorina, L.D. (2019b). H+ and Li+ Charge Compensator Ions in Structural Channels of Quartz from Gold Deposits of the Darasun Gold Ore Field (Eastern Transbaikalia, Russia): Electron Paramagnetic Resonance Data. *Geo. Ore Deposits*, 61, pp. 74–97. <https://doi.org/10.1134/S1075701519010057>

Rakov L.T., Shuriga T.N. (2009). The structural dynamic state of quartz as a criterion of its genesis. *Geochem. Int.*, 47, 1021. <https://doi.org/10.1134/S0016702909100061>

Sokerina N.V., Kotova E.N., Shanina S.N., Golubev E.A. (2008). Features of the formation of gold-ore and non-gold-ore quartz veins in the Sinilga, Circumpolar Urals. *Vestnik In-ta geologii Komi NTs tsentra UrO RAN*, 3, pp. 7–10. (In Russ.)

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

Tailby N.D., Cherniak D.J., Watson E.B. (2018). Al diffusion in quartz. *American Mineralogist*, 103(6), pp. 839–847. <https://doi.org/10.2138/am-2018-5613>

Timofeevsky D.A. (1972). Geology and mineralogy of the Darasun gold ore region. Moscow: Nedra. (In Russ.)

Urai J.L., Means W.D., Lister G.S. (1986). Dynamic recrystallization of minerals. In: Hobbs B.E., Heard H.C. (Eds.). *Mineral and rock deformation: laboratory studies. Geophysical monograph*, 36, pp. 161–199. <https://doi.org/10.1029/GM036p0161>

Weil J.A. (1984). A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys. and Chem. of Minerals*, 10, pp. 149–165. <https://doi.org/10.1007/BF00311472>

Wright P.M., Weil J.A., Anderson J.H. (1963). Titanium colour centres in rose quartz. *Nature*, 197, pp. 246–248. <https://doi.org/10.1038/197246a0>

About the authors

Leonid T. Rakov – DSc (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Laboratory of Geology of Ore Deposits, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences

35, Staromonetny Lane, Moscow, 119017, Russian Federation

e-mail: rakovlt@mail.ru

Vsevolod Y. Prokofiev – DSc (Geology and Mineralogy), Head of the Laboratory of Geochemistry, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences

35, Staromonetny Lane, Moscow, 119017, Russian Federation

Elena A. Minervina – Junior Researcher, Laboratory of Mineral Substance Analysis, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences

35, Staromonetny Lane, Moscow, 119017, Russian Federation

Lidiya D. Zorina – PhD (Geology and Mineralogy), Chief Researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

1a, Favorsky st., Irkutsk, 664033, Russian Federation

Manuscript received 17 October 2021;
Accepted 11 November 2021; Published 30 March 2022