

Использование структурных дефектов в кварце для определения источников сноса и условий формирования осадочных отложений (на примере кварца осадочных пород Центральных Кызылкум)

Л. Т. Раков

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

Поступила в редакцию 13.08.2021 г., принята к печати 12.11.2021 г.

Объект исследований. Состав и закономерности распределения структурных дефектов в обломочном кварце осадочных пород. **Материал и методы.** Материалом для исследований стал кварц, отобранный из керна двух скважин, вскрывших отложения неогена, палеогена и мела в породах Центральных Кызылкум. Регистрация и определение концентраций структурных дефектов в обломочном кварце проводились методом ЭПР. Их стабильность в кварце в природных условиях оценивалась путем сравнения концентраций дефектов в приповерхностной и глубинной зонах кварцевых зерен. Для изучения пространственного расположения структурных дефектов в минерале использовалась обработка кварцевых зерен в HF. Генетический анализ обломочного кварца осуществлялся с применением методик, апробированных при изучении кварца кристаллических горных пород. **Результаты.** Обнаружено присутствие в кварце изоморфных примесей Al, Ti и Ge, радиационных E_1^- , Al-O⁻ и Ti-центров, а также других парамагнитных центров, обладающих генетической информативностью. Установлено, что распределение изоморфных примесей в обломочном кварце близко к первоначальному, сложившемуся в момент образования минерала. Это создает предпосылки для выявления генетически близких образцов кварца и отнесения их к определенным источникам сноса. Для случая осадочных пород Центральных Кызылкум получено подтверждение, что их формирование происходило за счет двух основных источников сноса терригенного материала. Показана целесообразность применения радиационных центров с разной термической стабильностью для изучения радиационной предыстории кварца и условий формирования месторождений урана. **Выводы.** Полученные данные свидетельствуют, что обломочный кварц осадочных отложений сохраняет основную часть генетически значимых структурных дефектов, образованных при кристаллизации. Наиболее важными из них являются изоморфные примеси Al, Ti и Ge. Закономерности их распределения, наряду с распределением радиационных дефектов в кварце, способны нести информацию об источниках сноса обломочного материала и другие сведения об условиях осадконакопления и связанного с ним формирования месторождений полезных ископаемых.

Ключевые слова: обломочный кварц, структурные дефекты, ЭПР, источники сноса, урановые месторождения

Источник финансирования

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-05-00476)

The use of lattice defects in quartz to determine provenance and conditions for the formation of sedimentary deposits (using the example of quartz from sedimentary rocks of the Central Kyzylkum)

Leonid T. Rakov

Institute of geology of ore deposits, petrography, mineralogy and geochemistry IGEM of RAS 35 Staromonetnyi lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: rakovlt@mail.ru

Received 13.08.2021, accepted 12.11.2021

Для цитирования: Раков Л.Т. (2022) Использование структурных дефектов в кварце для определения источников сноса и условий формирования осадочных отложений (на примере кварца осадочных пород Центральных Кызылкум). *Литосфера*, 22(1), 39–54. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-1-39-54>

For citation: Rakov L.T. (2022) The use of lattice defects in quartz to determine provenance and conditions for the formation of sedimentary deposits (using the example of quartz from sedimentary rocks of the Central Kyzylkum). *Lithosphere (Russia)*, 22(1), 39–54. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-1-39-54>

Research subject. The composition and distribution patterns of lattice defects in the clastic quartz of sedimentary rocks. *Material and methods.* Quartz collected from the core of two wells uncovering the Neogene, Paleogene and Cretaceous deposits in the rocks of the Central Kyzylkum. The registration and determination of the concentrations of lattice defects in detrital quartz were carried out by the EPR spectroscopy. Their stability in quartz under natural conditions was evaluated by comparing the concentrations of lattice defects in the near-surface and deep zones of quartz grains. The etching of quartz grains in HF was used to study the spatial location of lattice defects in the mineral. The genetic analysis of detrital quartz was carried out using the methods tested in the study of quartz from crystalline rocks. *Results.* The presence of substitutional Al, Ti, and Ge impurities, radiation induced E_1^- , Al–O $^-$ and Ti-centers, as well as other paramagnetic centers possessing genetic information was found in quartz. The distribution of substitutional impurities in clastic quartz is close to their original distribution formed at the time of the mineral formation. This creates the prerequisites for identifying genetically similar quartz samples and attributing them to the certain provenance. The formation of sedimentary rocks of the Central Kyzylkum occurred due to two main provenance sources of terrigenous material. The expediency of using radiation induced centers with different thermal stability for studying the radiation prehistory of quartz and the conditions for the formation of uranium deposits is demonstrated. *Conclusion.* The clastic quartz of sedimentary deposits retains the main part of the genetically significant lattice defects formed during crystallisation. The most important of them are Al, Ti, and Ge isomorphous impurities. The regularities of their distribution, along with the distribution of radiation induced lattice defects in quartz, are able to carry information about the provenance of detrital material and the conditions of sedimentation and associated formation of mineral deposits.

Keywords: detrital quartz, lattice defects, EPR, provenance, uranium deposits

Funding information

The research was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 19-05-00476)

ВВЕДЕНИЕ

Выяснение условий формирования осадочных толщ и реконструкция источников сноса важны для изучения генезиса россыпных и экзогенных эпигенетических месторождений полезных ископаемых. Критериями для определения области сноса могут служить гранулометрический состав осадков, морфология аллотигенных минералов, их типоморфные свойства и ряд других признаков. При этом в качестве объектов анализа выбирают наиболее устойчивые к выветриванию и разрушению минералы. Одним из них является обломочный кварц, использование которого в решении указанных задач получило широкое распространение. Роль основных литологических признаков для него играют сферичность и изометричность кварцевых зерен, их поликристалличность, блочность и другие характеристики, определяемые методами оптической микроскопии (Симанович, 1978; Passchier et al., 1997; Ялышева, 2010).

Однако морфологическими и микроскопически показателями не исчерпываются возможности обломочного кварца как минерала-индикатора литогенеза. В качестве литологически значимых признаков могут выступать наноразмерные дефекты его кристаллической структуры: изоморфные примеси, кислородные вакансии, кластеры и др. Состав и количество этих дефектов являются содержательными характеристиками кварца и имеют важное генетическое значение (Щербакова и др., 1976; Юргенсон, 1984; Моисеев, 1985; Вотьяков и др., 1993;

Раков, Шурига, 2009). Их распределение в кварце кристаллических горных пород несет разностороннюю информацию об условиях минералообразования. Большинство из возникающих в кварце структурных нарушений относятся к группам генетических и радиационных дефектов (Раков, 2007). Генетические дефекты образуются в процессе формирования кварца и потенциально могут нести информацию об источниках сноса. Дефекты радиационной группы отражают радиационную предысторию минерала за весь период его существования и способны характеризовать как источники сноса, так и условия осадконакопления.

Одним из важнейших методов изучения наноразмерных структурных дефектов является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (Марфунин, 1975). Он позволяет обнаруживать широкий круг точечных дефектов в кристаллической решетке кварца и проводить количественное измерение их концентраций.

Наибольший интерес для генетического анализа кварца представляют изоморфные примеси Al, Ti и Ge, замещающие в его кристаллической структуре атомы кремния (Weil, 1984). Было показано, что для генетически близких образцов кварца концентрации изоморфных примесей линейно взаимосвязаны между собой, т.е. их графики (изогены) описываются прямыми линиями (Раков, Шурига, 2009). Выделение подобных групп кварца имеет важное практическое значение, поскольку каждая из них связана с определенной стадией или этапом процесса минералообразования.

До сих пор закономерности распределения изоморфных примесей рассматривались только для кварца кристаллических горных пород. В них после своего образования кварц подвергается процессам динамической рекристаллизации, а после остывания вмещающих пород находится в постоянных физико-химических условиях. Данная обстановка благоприятна для формирования изоморфных примесей в кварце и стабильного существования их в течение длительного времени (Раков и др., 2019). Кварц осадочных пород за свою предысторию претерпевает большее влияние окружающей среды, что может отразиться на распределении изоморфных примесей. Выяснение характера их поведения в этих условиях требует отдельного изучения.

В настоящей статье рассматривается возможность использования распределения изоморфных примесей в образцах кварца из осадочных отложений для получения геологической информации. Постановка такого вопроса преследует цель разработать методологию исследования осадконакопления с помощью метода ЭПР и выявить новые признаки источников сноса при формировании осадочных толщ. Их применение повысит надежность и достоверность результатов изучения образования осадочных отложений и связанных с ними россыпных и экзогенных эпигенетических месторождений. Использование метода ЭПР в этих целях отмечалось и ранее (Лютюев, Макеев, 2013).

Кроме изоморфных примесей в данной работе рассматриваются перспективы использования точечных радиационных дефектов. Из них особое внимание уделяется E_1 -центрам, обусловленным кислородными вакансиями в кварце (Weeks, 1956).

Исследования проводились на образцах кварца из керна скважин, пробуренных в осадочных породах Центральных Кызылкум. Изучению геологии и созданию схем стратиграфического расчленения отложений для данного района посвящен ряд публикаций (Миркамалова и др., 1972; Чедия, 1986).

ИССЛЕДУЕМЫЙ МАТЕРИАЛ

Кварц отбирался из образцов песка и песчаника, полученных из керна двух скважин, пробуренных в 1980-х гг. на северо-восточном склоне Кенимехского артезианского бассейна вблизи населенного пункта Кетменчи (Западный Узбекистан). Скважины, расположенные на расстоянии не более 100 м друг от друга, вскрыли отложения неогена, палеогена и мела, залегающие почти горизонтально на глубинах до 600 м. В разрезе можно выделить несколько интервалов, которые фиксируют перерывы в осадконакоплении. Связь между глубиной h залегания кварца и возрастом соответствующих отложений позволяет установить стратиграфическая колонка, представленная на рис. 1.

При этом в кварце не было выявлено морфологических особенностей, позволяющих определить его вероятные источники.

В соответствии с принятой в 1980-х гг. схемой стратиграфического расчленения (Афанасьев, Зыков, 1985) и по прямым наблюдениям в керне в разрезе было выделено пять основных платформенных формаций (Раков и др., 1991).

1) K_2t+sn (турон–нижний сенон) – песчано-глинистая сероцветная континентальная, представлена отложениями аллювиального комплекса приморской равнины. Результаты палеографических и палеотектонических построений свидетельствуют, что поступление обломочного материала осуществлялось крупной транзитной рекой из областей Казахского щита.

2) K_2sn (верхний сенон) – песчано-глинистая сероцветная, морская; песчаные отложения представлены осадками побережья. Формирование отложений обеспечивалось за счет размывания местных пологих поднятий, причем размыванию могли подвергаться ранее накопленные отложения мела.

3) P_1 (палеоцен) – карбонатно-сульфатная лагунная, представлена известняками и доломитами с прослоями гипсов, ангидритов и кварцевых песчаников. Источники материала оставались прежними – местные области сноса.

4) P_2 (эоцен) – глинистая сероцветная морская, представлена отложениями открытого моря. Область сноса становится неопределенной.

5) P_3 (олигоцен-сарбатырская свита) – глинистая красноцветная континентальная, представлена морскими и озерными отложениями с прослоями песчаников. Осадки сарбатырской свиты, вероятно, накопились благодаря размыванию местных поднятий, сложенных отложениями мела и палеогена. Они фиксируют региональную регрессию моря.

Отложения, расположенные выше, связаны с орогенезом, начавшимся в Центральных Кызылкумах, явные признаки которого проявляются в миоцене (Чедия, 1986). Эти осадки представлены двумя формациями: P_3-N_1 (агитминской свитой) и N_2 (калканатинской и базильбекской свитами). Области сноса осадков разные. Если агитминские отложения фиксируют развитие горных поднятий сопредельного Тянь-Шаня, который стал главным источником обломочного материала, то калканатинские и базильбекские осадки указывают на формирование местных поднятий, вскрытых до отложений складчатого фундамента и также ставших областями сноса. С формациями P_3-N_1 и N_2 связаны месторождения ряда полезных ископаемых, в частности урана (Давыдова, Львова, 1969).

В разрезе выделяются несколько интервалов, фиксирующих перерывы в осадконакоплении. Три из них характеризуются достаточно большой протяженностью, в результате чего в разрезе отсутствуют осадки датского яруса и низов палеоце-

Таблица 1. Распределение концентраций парамагнитных дефектов в исследованных образцах кварца

Table 1. Paramagnetic defects concentrations in the studied quartz samples

Лабор. номер	Глубина h, м	Изоморфные примеси						Радиационные дефекты				Парамагнитные центры, присутствующие в кварце в малых количествах	
		$N_{Al}, 10^{17}$ деф/г	$(N_{Al})^{HF}, 10^{17}$ деф/г	$N_{Ti}, 10^{16}$ деф/г	$(N_{Ti})^{HF}, 10^{16}$ деф/г	$N_{Ge}, 10^{15}$ деф/г	$(N_{Ge})^{HF}, 10^{15}$ деф/г	$(C_E)^{\gamma+\beta}, 10^{15}$ деф/г	$(C_E)^\alpha, 10^{15}$ деф/г	$(C_{Al})^{HF} / (N_{Al})^{HF}$	$(C_{Ti})^{HF} / (N_{Ti})^{HF}$	T-центры	Органические радикалы
1	35	7.6	8.2	6.6	9.0	1.4	1.7	0.57	2.4	0.29	0.26	Обн.	Н. о.
2	57	7.8	6.8	7.1	8.3	1.5	1.8	0.39	0.60	0.35	0.31	Обн.	Н. о.
3	80,9	8.9	10.2	5.5	9.1	1.3	1.85	0.54	0.64	0.23	0.25	Обн.	Н. о.
4	175	5.1	4.3	3.4	4.2	0.90	0.75	0.52	1.0	0.39	0.36	Н. о.	Обн.
5	208	5.8	4.9	3.6	3.9	1.0	1.4	0.55	1.5	0.42	0.46	Н. о.	Обн.
6	218,7	3.3	3.7	1.4	2.8	0.50	0.70	0.50	1.5	0.43	0.54	Н. о.	–
7	366	8.5	8.4	7.0	9.7	1.4	2.0	0.49	1.7	0.17	0.15	Обн.	Н. о.
8	393	8.1	8.3	6.3	9.1	1.6	2.1	0.44	1.3	0.16	0.14	Обн.	Н. о.
9	420	9.1	10.0	8.2	11.5	1.2	1.7	0.51	1.6	0.11	0.13	Обн.	Н. о.
10	460	9.0	10.4	8.2	12.4	1.4	1.8	0.57	2.0	0.10	0.10	Обн.	Н. о.
11	496	9.5	10.9	6.5	13.0	1.2	1.7	0.54	1.9	0.07	0.10	Обн.	Н. о.
12	599	8.5	10.0	6.5	10.7	1.5	1.8	0.77	2.7	0.10	0.10	Обн.	Н. о.

Примечание. Прочерк – не определено из-за наложения на аналитическую линию посторонних сигналов ЭПР. Обн. – парамагнитные дефекты обнаружены. Н. о. – парамагнитные дефекты не обнаружены.

Note. Dash – not determined due to the imposition of extraneous EPR signals on the analytical line. Обн. – paramagnetic defects were detected. Н. о. – no paramagnetic defects were detected.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Регистрация дефектов генетического типа методом ЭПР осуществлялась в навесках кварца массой 100–150 мг после специальной терморadiационной обработки. Для каждого вида структурных дефектов она включала в себя определенный набор операций, обеспечивающий захват дефектами электронов или дырок и переход их в парамагнитное состояние.

Регистрация изоморфных примесей Al, Ti и Ge в кварце проводилась после радиационного облучения дозой, стимулирующей образование максимальной концентрации Al–O⁻, Ti- и Ge-центров. Для примеси Al ее значение составляло 10⁶ Гр, а для примесей Ti и Ge – 10⁴ Гр (Раков, 2007). При регистрации T-центров учитывалось, что их присутствие в кварце проявляется после радиационного облучения минерала дозой 10⁶ Гр и последующего прогрева при температуре T = 300°C (Раков и др., 1986).

Отжигу при T = 800°C подвергались образцы кварца перед анализом на наличие органических веществ. Термообработка вызывает искусственные структурно-молекулярные преобразования органического вещества и появление сигнала ЭПР углеродных радикалов (Хасанов, Галеев, 2008).

Отжиг образцов кварца осуществлялся в муфельной печи в атмосфере. Радиационное облуче-

ние проводилось электронами с энергией 7 МэВ на ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70.

Непосредственно перед анализом методом ЭПР образцы кварца дробились в халцедоновой ступе до крупности (–0.1) мм. Измельчение способствовало повышению однородности анализируемого материала и снижало зависимость сигнала ЭПР от ориентации отдельных зерен кварца. Спектры ЭПР записывались при температурах T = 77 и 300K на радиоспектрометре ER-420 (фирма Bruker). Значения концентраций изоморфных примесей Al, Ti и Ge (N_{Al} , N_{Ti} и N_{Ge}) в исследуемом кварце оценивались с использованием контрольных образцов с известным содержанием этих примесей.

Распределение радиационных дефектов изучалось в образцах, не подверженных искусственному облучению электронами. Это давало возможность регистрировать E₁⁻, Al–O⁻ и Ti-центры, образующиеся в кварце под воздействием естественных α-, β- и γ-излучений и сохраняющиеся в нем в течение миллионов лет (Моисеев, Раков, 1977). При изучении распределения радиационных Al–O⁻ и Ti-центров учитывалось, что их концентрации (C_{Al} и C_{Ti}) зависят не только от дозы природного облучения минерала, но и от содержания в кварце изоморфных примесей Al и Ti. Поэтому при оценке степени радиационного воздействия на кварц использовались нормированные концентрации этих центров, т.е. значения C_{Al}/N_{Al} и C_{Ti}/N_{Ti} .

Относительная ошибка измерений концентраций парамагнитных центров в среднем не превышала 10%. Максимальные ее значения наблюдались при измерениях содержаний Al-O^- - и Ti -центров в кварце, проводимых при $T = 77\text{K}$. В этом случае при низких концентрациях центров она могла достигать 15%.

Для изучения пространственного распределения структурных дефектов в зернах кварца сравнивались их концентрации в исходных образцах и частично растворенных в плавиковой кислоте. Режим растворения подбирался таким, чтобы удалить приповерхностный слой зерен, доступный для проникновения короткопробежных α -частиц (Моисеев, Раков, 1977).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Спектры ЭПР изученных образцов кварца

Обнаружено, что спектры ЭПР кварца осадочных отложений содержат сигналы, типичные для природного поликристаллического кварца (Раков, 2007). Основная их часть обусловлена изоморфными примесями Al , Ti и Ge .

При температуре $T = 77\text{K}$ наблюдаются спектры ЭПР Al-O^- - и Ti -центров. На рис. 2 и 3 представлены фрагменты этих спектров и указаны реперные линии, используемые для оценки концентраций центров. В случае Al-O^- -центров это высокопольная линия с фактором спектроскопического расщепления $g = 1.993$ (рис. 2), а для Ti -центров – уширенная линия с $g_x = 1.912$, являющаяся на самом деле слабовыраженным квартетом спектральных линий (рис. 3).

Природа линии с $g_x = 1.912$ обусловлена $\text{Ti}(\text{Li})$ -центрами, связанными с ионами-компенсаторами Li^+ . Кроме них в кварце могут существовать $\text{Ti}(\text{H})$ -центры с ионами-компенсаторами H^+ , однако их количество невелико (см. рис. 3). Отсутствуют в кварце и $\text{Ti}(\text{Na})$ -центры, хотя они могут возникать после прогрева минерала при $T = 800^\circ\text{C}$.

Регистрация Ge -центров осуществлялась при $T = 300\text{K}$ после предварительного прогрева кварца при $T = 800^\circ\text{C}$. Отжиг вызывал распад радиационных дефектов, возникших в минерале в естественных условиях и препятствующих образованию Ge -центров (Раков, 2007). После этого в спектре ЭПР исследуемых образцов появлялся сигнал с $g_y = 1.997$, соответствующий Ge -центрам с ионами-компенсаторами Li^+ (рис. 4, линия 1).

Кроме изоморфных примесей в кварце установлено наличие других структурных дефектов, спектры которых описаны в литературе. В ряде образцов обнаружены T -центры, локализованные в кластерах β -фазы (Раков и др., 1986). Их появление свидетельствует о высоких температурах образования минерала. Идентификация этих цен-

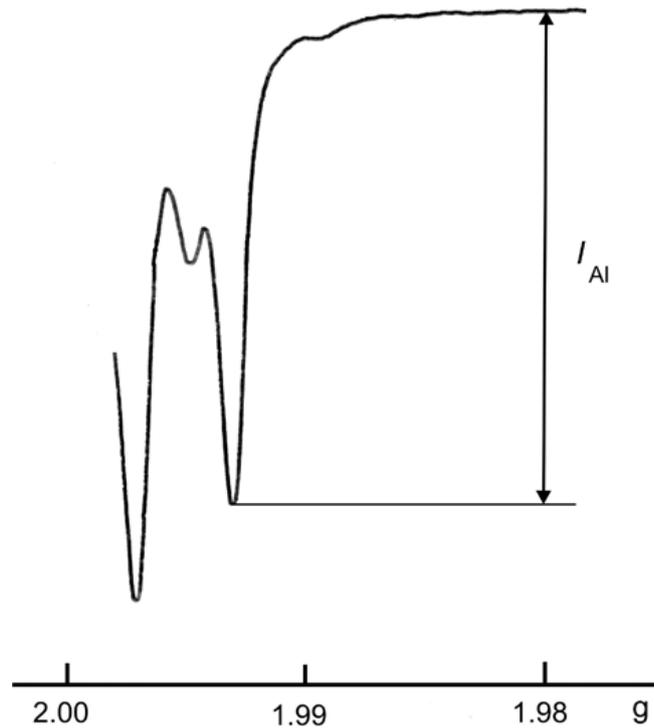


Рис. 2. Фрагмент высокопольной части спектра ЭПР Al-O^- -центров в исследованном кварце осадочных пород при $T = 77\text{K}$.

Указана интенсивность I_{Al} реперной линии, используемой для оценки концентрации Al-O^- -центров.

Fig. 2. Fragment of the high-field part of the EPR spectrum of Al-O^- -centers in the studied quartz of sedimentary rocks at $T = 77\text{K}$.

The intensity of the I_{Al} reference line used to estimate the concentration of Al-O^- -centers is indicated.

тров осуществлялась по линиям ЭПР с $g_2 = 2.0131$ и $g_3 = 2.0218$. Высокопольная линия с $g_1 = 2.002$, отвечающая T -центрам, оказалась недоступной для регистрации из-за наложения на нее интенсивных сигналов других парамагнитных центров (рис. 5).

Отдельные образцы обломочного кварца содержат в спектре ЭПР узкую линию с $g = 2.0027$, обусловленную радикалом в органическом веществе животного происхождения (см. рис. 4, линия 2) (Хасанов, Галеев, 2008). Обработка образцов в плавиковой кислоте вызывает ее исчезновение.

Во всех образцах кварца установлено присутствие радиационных E_1 -центров. Их сигнал при $T = 300\text{K}$ представляет собой линию с $g_y = 2.001$ (Weeks, 1956), которая трудноразличима в общем спектре ЭПР (см. рис. 4, линия 3). Поэтому ее индивидуальную регистрацию проводили при малой мощности поля СВЧ, когда интенсивность сигнала других парамагнитных центров падает, а амплитуда линии E_1 -центров возрастает.

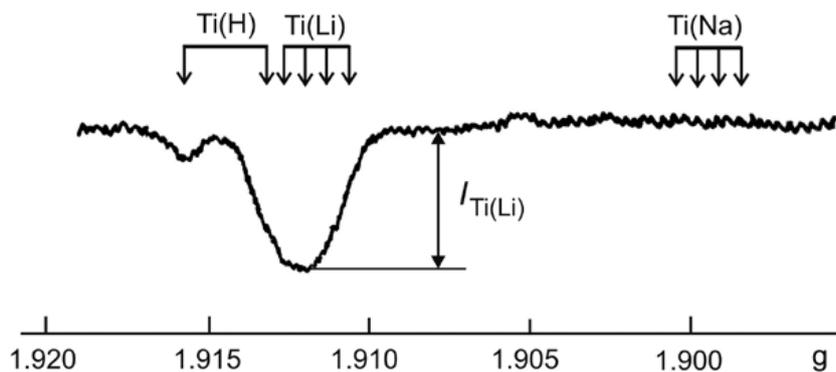


Рис. 3. Фрагмент высокопольной части спектра ЭПР Ti-центров в изученном кварце осадочных пород при $T = 77\text{K}$.

Стрелками обозначены положения линий с $g = g_x$, отвечающих Ti(H)-, Ti(Li)- и Ti(Na)-центрам. Указана интенсивность I_{Ti} линии, используемой в качестве реперной при измерении концентрации Ti(Li)-центров.

Fig. 3. Fragment of the high-field part of the EPR spectrum of Ti-centers in the studied quartz of sedimentary rocks at $T = 77\text{ K}$.

The arrows indicate the positions of the lines with $g = g_x$ corresponding to Ti(H)-, Ti(Li)- and Ti (Na)-centers. The intensity of the I_{Ti} line used as a reference line for measuring the concentration of Ti(Li) centers is indicated.

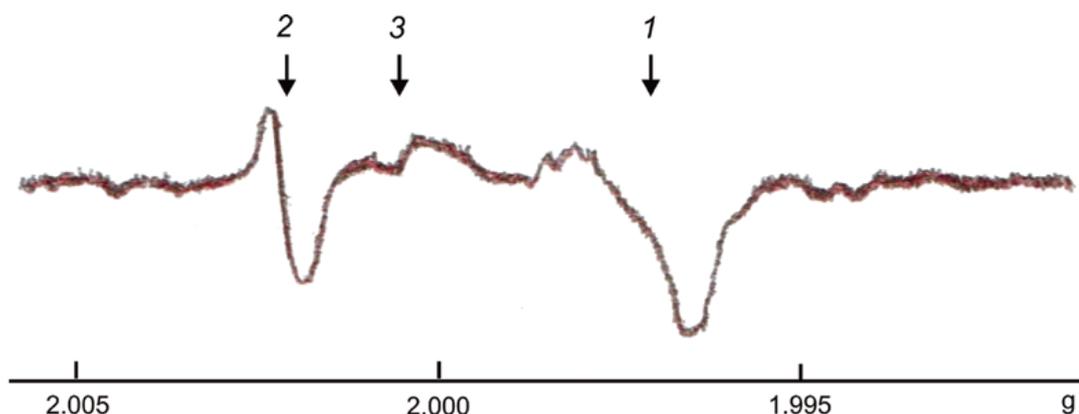


Рис. 4. Спектр ЭПР при $T = 300\text{K}$ образца исследованного кварца, прогретого при 800°C и искусственно облученного электронами дозой 10 kGy .

Линия 1 обусловлена Ge-центрами с ионами-компенсаторами Li^+ , линия 2 связана с органическим радикалом. В спектре присутствует слабопроявленный сигнал E_1 -центров (линия 3).

Fig. 4. The EPR spectrum at $T = 300\text{K}$ of a sample of the studied quartz heated at 800°C and artificially irradiated with electrons at a dose of 10 kGy .

Line 1 is caused by Ge centers with Li^+ compensator ions, line 2 is associated with an organic radical. There is a weakly manifested signal of E_1 centers in the spectrum (line 3).

Концентрации и расположение структурных дефектов в объеме кварца

Установлено, что содержания разных центров в образцах неодинаковы. Концентрации некоторых из них достигают значений, достаточных для проведения количественной оценки. Содержания других центров оказались сопоставимыми с порогом

их обнаружения, что позволяет судить только о наличии или об отсутствии центров в кварце. В соответствии с этим была выбрана различная форма представления результатов измерений в таблице. Для концентраций изоморфных примесей и радиационных E_1 -центров в таблице указаны численные значения. Для T -центров и органических радикалов, содержание которых в кварце мало и не

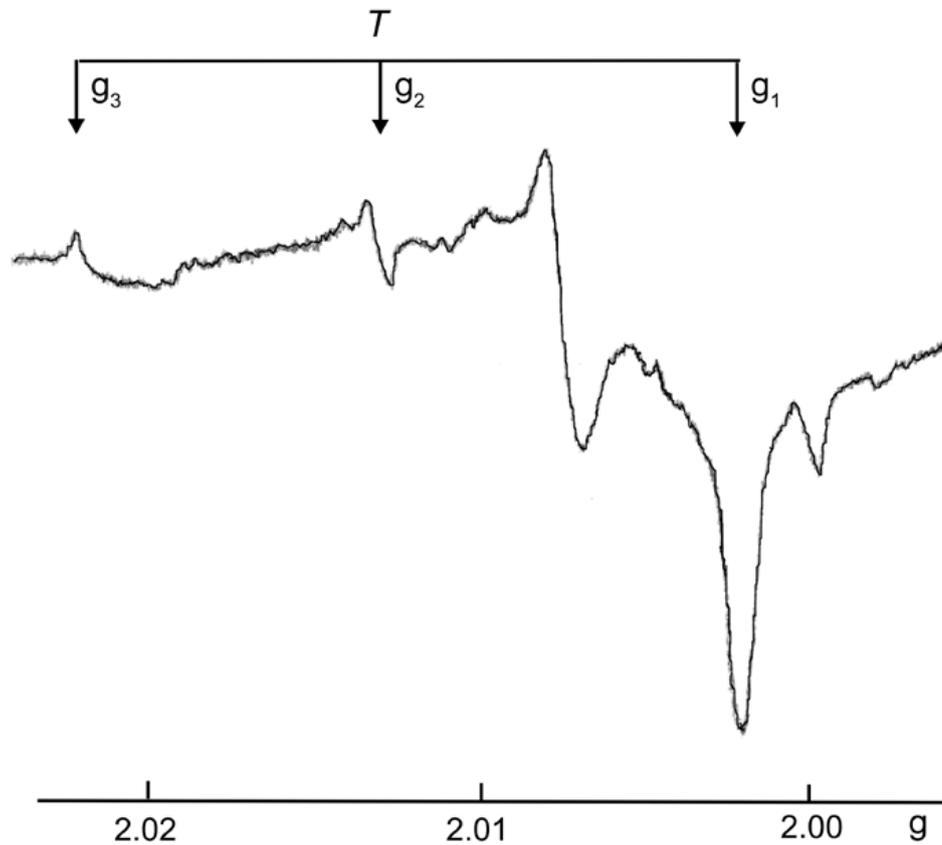


Рис. 5. Положение в спектре ЭПР линий T -центров, обнаруженных в некоторых из исследованных образцов кварца.

Fig. 5. The position in the EPR spectrum of the T -center lines found in some of the quartz samples studied.

требует количественной оценки, отмечается лишь факт их обнаружения.

Исследования также показали, что парамагнитные дефекты локализованы в кварцевых зернах неравномерно. Наиболее высокие концентрации изоморфных примесей Al, Ti и Ge чаще всего отмечаются во внутреннем объеме зерен и могут быть измерены после обработки кварца в HF. В табл. 1 эти концентрации обозначены как $(N_{Al})^{HF}$, $(N_{Ti})^{HF}$ и $(N_{Ge})^{HF}$ соответственно. Частичное растворение кварца приводит также к повышению содержаний T -центров.

Еще большая разница обнаружена между локальными концентрациями E_1 -центров (см. таблицу). Концентрация $(C_E)^{\gamma+\beta}$ в глубинной части зерен, доступной для проникновения γ -квантов и β -частиц, оказалась намного ниже, чем концентрация $(C_E)^\alpha$ в приповерхностном слое, куда проникают и α -частицы.

Из рассмотрения таблицы ясно, что распределение изоморфных примесей и E_1 -центров по объему кварцевых зерен диаметрально противоположное. Если изоморфные примеси локализуются преимущественно в глубинной части кварцевых зерен, то E_1 -центры – в их приповерхностной зоне.

Взаимосвязь концентраций изоморфных примесей

Проведенные исследования показывают, что между концентрациями изоморфных примесей Al, Ti и Ge существует линейная корреляционная связь.

О характере зависимости между N_{Ti} и N_{Al} дает возможность судить график, показанный на рис. 6. Он состоит из двух прямых, одна из которых построена для исходных зерен кварца (прямая 1), а другая – для зерен, обработанных в HF (прямая 2). Видно, что они имеют различный угол наклона к оси абсцисс.

График зависимости концентрации Ge-центров от содержания Ti(Li)-центров в прогретых при $T = 800^\circ\text{C}$, а затем облученных образцах кварца приведен на рис. 7. Он также имеет вид прямой линии, но исходящей из начала координат. Эта особенность, типичная для изоген $N_{Ge}(N_{Ti})$ (Раков и др., 2019), сохраняется при учете Ti(Na)-центров, которые появляются в термообработанном кварце.

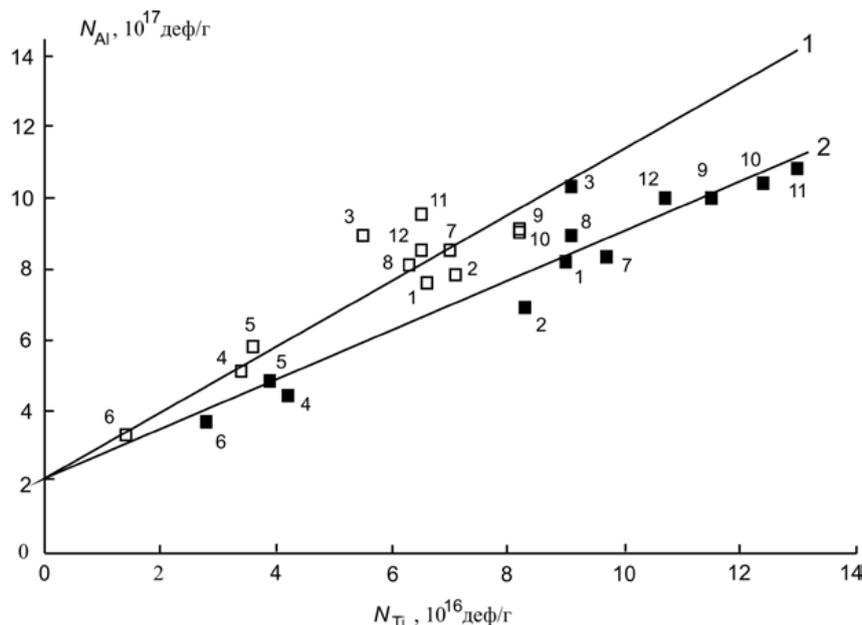


Рис. 6. График зависимости между концентрациями изоморфных примесей Al и Ti в изученных образцах кварца.

Прямая 1 (пустые маркеры) описывает распределение изоморфных примесей в зернах необработанного кварца, прямая 2 (заполненные маркеры) – их распределение после частичного растворения зерен в HF. Здесь и на рис. 7–9 номера точек на графике соответствуют лабораторным номерам образцов в табл. 1.

Fig. 6. Graph of the dependence between the concentrations of substitutional Ti and Al impurities in the studied quartz samples.

Line 1 (empty markers) describes the distribution of substitutional impurities in the grains of untreated quartz, line 2 (filled markers) – their distribution after partial dissolution of the grains in HF. Here and in Fig. 7–9 the numbers of points on the graph correspond to the laboratory numbers of samples in the Table 1.

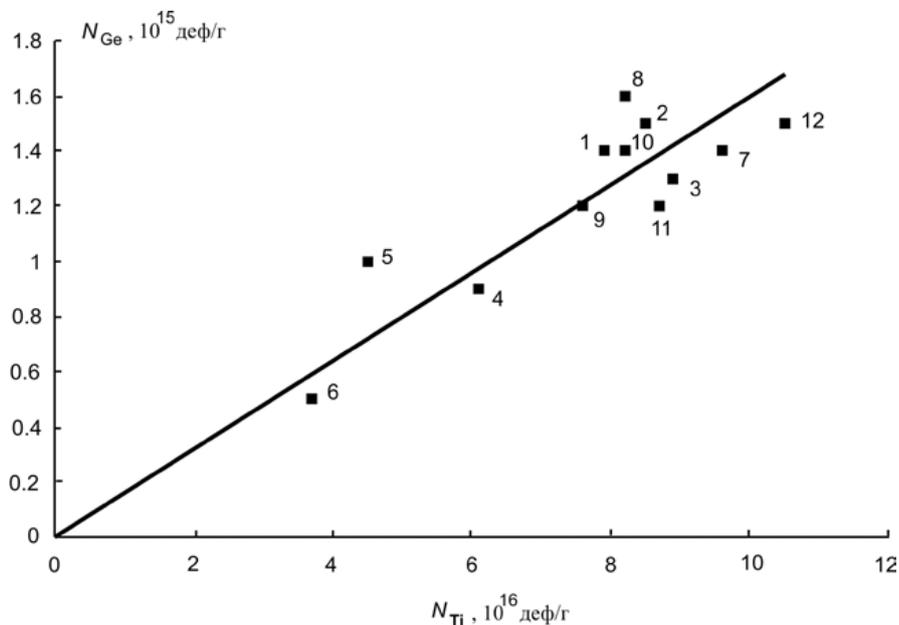


Рис. 7. График зависимости между концентрациями Ge(Li)- и Ti(Li)-центров в кварцевых зернах, прогретых при $T = 800^\circ\text{C}$.

Fig. 7. Graph of the dependence between the concentrations of Ge (Li)-and Ti(Li) - centers in quartz grains heated at $T = 800^\circ\text{C}$.

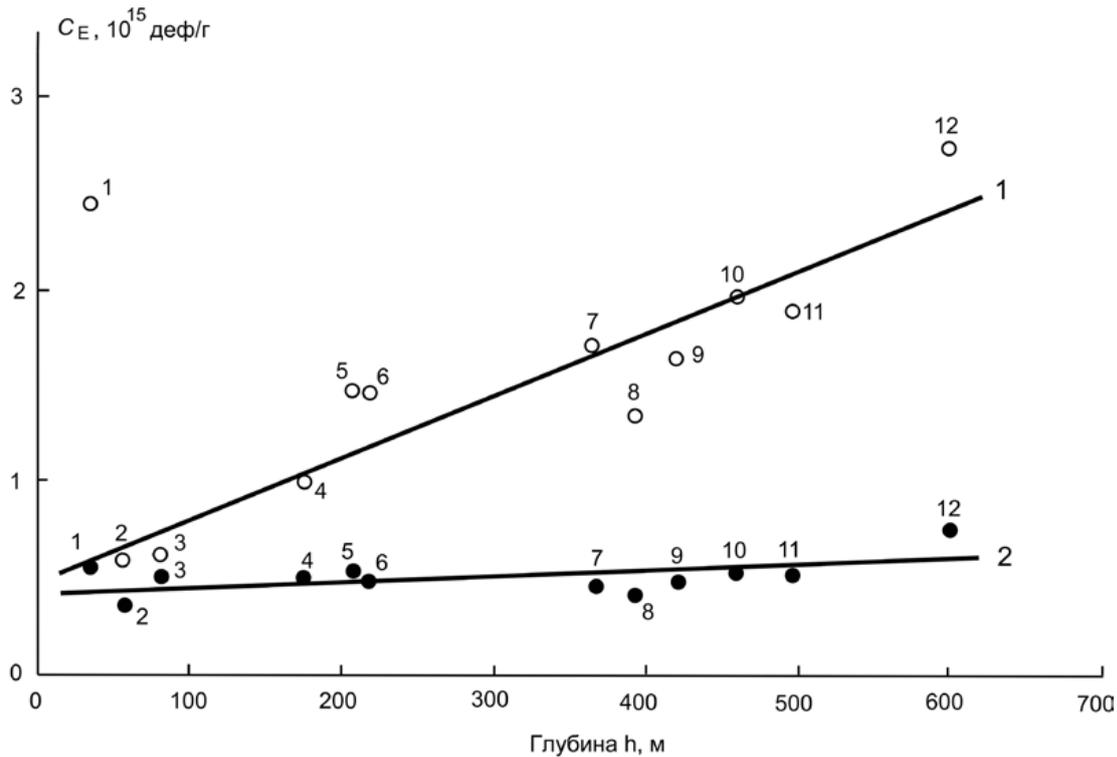


Рис. 8. График зависимости концентрации E_1 -центров (C_E) в приповерхностном слое кварцевых зерен (прямая 1, пустые маркеры) и в их внутренней области (прямая 2, заполненные маркеры) от глубины залегания кварца в осадочных породах h .

Fig. 8. Graph of the dependence of the concentration of E_1 centers (C_E) in the near-surface layer of quartz grains (line 1, empty markers) and in their inner region (line 2, filled markers) on the depth of quartz occurrence in sedimentary rocks h .

Связь концентраций радиационных дефектов с глубиной залегания кварца

Закономерным образом изменяются в кварце и концентрации E_1 -центров (C_E). Их значения в исходных зернах и после обработки в HF линейно возрастают с глубиной залегания кварца h (рис. 8, прямые 1 и 2).

Из общей закономерности выбивается точка, отвечающая обр. 1. Хотя этот кварц залегает на самой малой глубине, концентрация E_1 -центров в его приповерхностном слое намного выше, чем во многих других образцах.

Концентрации Al-O⁻ и Ti-центров, наблюдаемых в необлученных образцах, линейно возрастают с увеличением h только до глубин залегания кварца не более 220 м. Этот рост отмечается как для исходных зерен кварца, так и для обработанных в HF.

Поскольку основной вклад в образование радиационных Al-O⁻ и Ti-центров в природном кварце вносят проникающие γ - и β -излучения (Моисеев, Раков, 1977), то наибольшее внимание уделялось изучению поведения центров в глубинной части

кварцевых зерен. В связи с этим данные в табл. 1 и графики зависимостей нормированных концентраций этих центров от h приведены только для кварцевых зерен, обработанных в HF (рис. 9). При рассмотрении указанных графиков можно отметить хорошее согласие экспериментальных точек с построенными прямыми. Даже точка, отвечающая обр. 1, не отклоняется от них.

Одновременно с этим для глубин более 220 м наблюдается резкое падение значений как $(C_{Al})^{HF}/(N_{Al})^{HF}$, так и $(C_{Ti})^{HF}/(N_{Ti})^{HF}$ (см. табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав и природа образования структурных дефектов в кварце

Как и ожидалось, основная часть структурных дефектов в обломочном кварце принадлежит генетической и радиационной группам.

К генетической группе относятся изоморфные примеси Al, Ti и Ge, а также кластеры высокотемпературной β -фазы. Все они возникают при кристаллизации или последующей динамической ре-

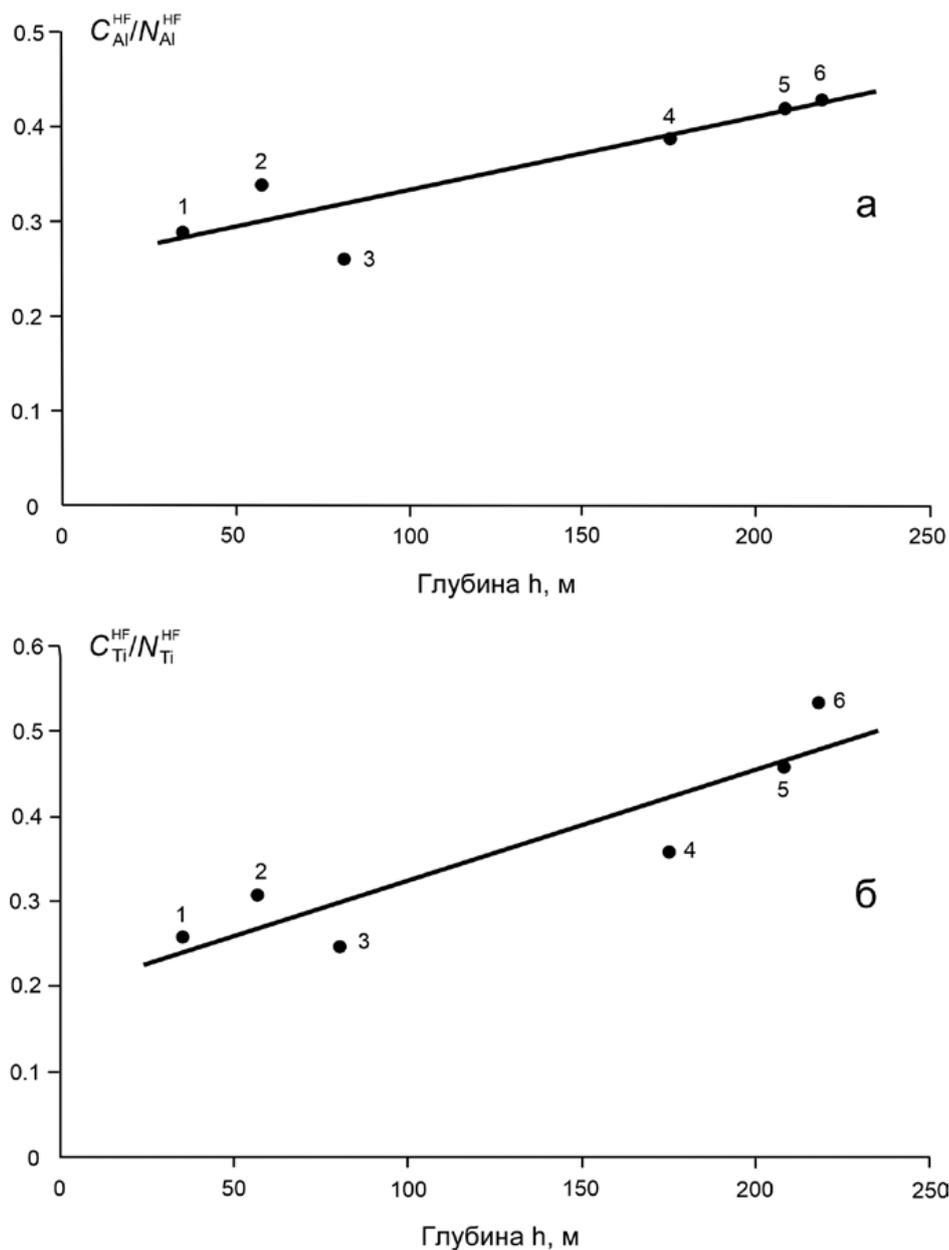


Рис. 9. График зависимости нормированных концентраций радиационных Al-O⁻ (а) и Ti-центров (б) во внутренней области кварцевых зерен от глубины залегания исследованного кварца в осадочных породах h .

Fig. 9. Graph of the dependence of the normalized concentrations of radiation Al-O⁻(a) and Ti-centers (б) in the inner region of quartz grains on the depth of the studied quartz in sedimentary rocks h .

кристаллизации кварца во время залегания в кристаллических породах (Раков и др., 1986, 2019; Раков, 2007). К группе радиационных дефектов принадлежат E_1^- , Al-O⁻ и Ti-центры в минерале, не подвергнутом искусственному облучению. Они образуются под воздействием продуктов распада ^{238}U и других радиоактивных изотопов.

Среди обнаруженных парамагнитных центров особняком стоит центр, обусловленный органиче-

ским радикалом. Он связан не со структурой кварца, а с органическим веществом, проникшим в минерал при литогенезе.

Выявленные типы наноразмерных дефектов способны нести полезную информацию об условиях образования обломочного кварца и воздействия на него природного радиационного поля. В то же время необходимо учитывать, что одним из качеств, определяющих генетическую значимость струк-

турных дефектов, является их стабильность в течение геологических интервалов времени. Она определяет степень сохранности генетической информации и нуждается в более подробном рассмотрении.

Стабильность генетических дефектов в кварце

Условия, в которых пребывает минерал, неблагоприятны для сохранения структурных дефектов, приобретенных им при кристаллизации. Воздействие химической среды в процессе физического и химического выветривания и последующего переноса может приводить к трансформации структурных нарушений в минерале. Наибольшее влияние внешних факторов должен испытывать приповерхностный слой зерен кварца, а наименьшее – внутренние области.

Из сравнения концентраций структурных дефектов в исходных зернах и обработанных в HF следует, что изоморфный Al в кварце сохраняется лучше, чем изоморфный Ti. В самом деле, между значениями N_{Al} и $(N_{Al})^{HF}$ наблюдаются меньшие различия, чем между величинами N_{Ti} и $(N_{Ti})^{HF}$ (см. рис. 6).

На относительную устойчивость структурного Al в кварце указывает и пересечение изогенами $N_{Al}(N_{Ti})$ оси ординат в точке $N_{Al} \approx 2.10^{17}$ деф/г. Она отвечает наименьшему значению $(N_{Al})^{min}$, которое может наблюдаться в кварце исследуемых осадочных пород. Данное значение близко к величине $(N_{Al})^{min}$, характерной для кварца кристаллических пород (Раков, 2007; Раков, Шурига, 2009). Это означает, что концентрация изоморфного Al в обломочном кварце не столь заметно отличается от своего первоначального значения.

В основном изогены $N_{Al}(N_{Ti})$ (см. рис. 6) близки друг к другу, что свидетельствует о слабом влиянии вторичных процессов на характер взаимосвязи между концентрациями изоморфных примесей Al и Ti. Разный угол наклона изоген объясняется тем, что внутри зерен ионы-компенсаторы Na^+ сохраняются лучше, чем вблизи поверхности (Раков, 1992). В результате во внутренних зонах кварца наблюдается уменьшение соотношения концентраций ионов Li^+ и Na^+ , определяющего угол наклона изоген $N_{Al}(N_{Ti})$ (Раков, 2009).

Изоморфный Ge в обломочном кварце также подвержен влиянию внешних факторов. На это указывает превышение значений $(N_{Ge})^{HF}$ над величинами N_{Ge} (см. табл.). Тем не менее для изоморфного Ge наблюдается корреляционная связь с содержанием изоморфного Ti (см. рис. 7), что подтверждает сохранение изогенами $N_{Ge}(N_{Ti})$ своего генетического значения и возможность использования их в генетическом анализе кварца.

Высокой стабильностью обладают и кластеры β -фазы. Они концентрируются преимущественно в глубине зерен и несут информацию о температуре образования кварца.

Заметим, что основной причиной уменьшения концентраций структурных дефектов в приповерхностном слое кварца является вынос ионов-компенсаторов Li^+ и особенно Na^+ во внешнее пространство (Раков, 1992, 2009). В то же время ионы Li^+ , если их концентрация в минерале мала, наоборот, могут приноситься в кварц, и тогда в приповерхностном слое кварцевых зерен наблюдается рост концентрации изоморфного Al (см. таблицу).

Таким образом, результаты анализа графиков зависимостей $N_{Al}(N_{Ti})$ и $N_{Ge}(N_{Ti})$ (см. рис. 6 и 7) свидетельствуют, что генетические дефекты в кварце осадочных пород сохраняются, по крайней мере, в течение 90 млн лет. Их концентрации претерпевают некоторые изменения лишь в приповерхностном слое кварцевых зерен. На графиках указанных зависимостей отклонения точек носят статистический характер и не связаны с возрастом отложенных, что подтверждает высокую стабильность генетических дефектов.

Стабильность радиационных дефектов

Радиационные дефекты в кварце в природных условиях распадаются с разной скоростью. Наиболее устойчивы к геологическому времени дефекты E_1 – при $T = 300K$ их время жизни достигает нескольких сотен млн лет (Моисеев, Раков, 1977). При тех же условиях Al–O- и Ti-центры могут существовать в кварце около 12 млн лет (Раков, 2007).

Процесс накопления E_1 -центров в кварце подчиняется известной закономерности. Если содержание радиоактивных элементов в осадочных породах не меняется, а доза облучения невелика, то их концентрация накапливается во времени с постоянной скоростью (Моисеев, 1985). Зависимость C_E от глубины h залегания кварца в этом случае должна представлять собой прямую линию с положительным углом наклона.

Именно такими графиками описывается процесс накопления E_1 -центров в кварце исследуемых пород (см. рис. 8). Их угол наклона различен для радиационных дефектов, локализованных в приповерхностном слое и в глубине кварцевых зерен (прямые 1 и 2). Данная разница обусловлена тем, что эффективность образования E_1 -центров под действием короткопробежных α -частиц на порядок выше, чем под влиянием проникающих γ - и β -излучений (Моисеев, Раков, 1977).

Линейный рост концентраций менее стабильных Al–O- и Ti-центров с глубиной h наблюдается только на верхних горизонтах (см. рис. 9). На больших глубинах возросшая температура вызывает распад этих центров и их распределение теряет свою генетическую информативность.

Перспективы использования структурных дефектов в обломочном кварце для определения источников сноса и изучения условий формирования осадочных отложений

Итак, все свидетельствует о том, что кварц осадочных отложений в основном сохраняет то распределение изоморфных примесей Al, Ti и Ge, которое образовалось в нем в процессе формирования исходных горных пород, являющихся источником обломочного материала. Причем в определяющей степени сохраняются как общие концентрации этих примесей, так и характер взаимосвязи между ними. Это создает условия для выявления в осадочных породах групп кварца, имеющих близкую природу образования.

Как упоминалось, такие образцы описываются одними и теми же изогенами $N_{Al}(N_{Ti})$ и $N_{Ge}(N_{Ti})$. При этом обнаружена связь положения точек на изогенах с условиями образования кварца. С понижением температуры кристаллизации концентрация изоморфных примесей в кварце уменьшается, и точки на изогенах перемещаются в сторону более низких значений N_{Al} , N_{Ti} и N_{Ge} (Раков и др., 2019). Данные результаты были получены при изучении кварца кристаллических горных пород. Присутствие значительных концентраций изоморфных примесей в обломочном кварце и их высокая стабильность вселяют надежду, что они могут быть столь же информативны при изучении осадочных отложений. Исходя из этого, можно полагать, что местоположения точек на изогенах $N_{Al}(N_{Ti})$ и $N_{Ge}(N_{Ti})$ для образцов осадочного кварца, как и в случае кристаллических пород, определяются температурами их образования.

Генетически значимыми представляются и другие структурные дефекты в образцах обломочного кварца. По наличию T -центров можно выделять наиболее высокотемпературные из них. Появление радиационных дефектов напрямую связано с контактом кварца с радиоактивными металлами во вмещающих породах. Поэтому их распределение в кварце широко используется при изучении процессов образования урановых месторождений (Моисеев, 1985). Стабильность радиационных дефектов, особенно E_1 , вполне достаточна для надежной оценки степени радиационного воздействия на кварц на разных стадиях формирования осадочного чехла.

Анализ данных изучения кварца осадочных пород Центральных Кызылкум методом ЭПР дает возможность выдвинуть некоторые предположения о генетической связи рассматриваемых образцов кварца, вероятных источниках сноса и радиационной предыстории минерала. Приведенную ниже интерпретацию результатов исследований можно расценивать как первую попытку практического использования структурных дефектов в обломочном кварце для изучения процессов осадконакопления.

Генетическое родство исследуемых образцов кварца. Согласно результатам предыдущих исследований, количество выделяемых генетических групп кварца определяется числом изоген, выявляемых на графиках зависимостей $N_{Al}(N_{Ti})$ или $N_{Ge}(N_{Ti})$ (Раков, Шурига, 2009). Рис. 6 демонстрирует, что все образцы кварца, независимо от глубины залегания, описываются одной изогеной $N_{Al}(N_{Ti})$. Такая же картина наблюдается и на графике зависимости $N_{Ge}(N_{Ti})$ (см. рис. 7). Из этого следует, что все исследованные образцы принадлежат одной генетической группе. Полученный вывод не представляется невероятным. Как было установлено, образцы кварца одной генетической группы могут обнаруживаться на удалении нескольких сот километров (Раков и др., 2013).

Различия в условиях формирования кварца. Генетическое родство означает, что изученные образцы кварца формировались из одного и того же материнского раствора. Однако температура их образования была различной.

Действительно, точки, располагающиеся на правом краю изоген $N_{Al}(N_{Ti})$, отвечают наиболее высокотемпературным образцам кварца, а точки, лежащие на левом краю, – самым низкотемпературным образцам. На графиках рис. 6 эти крайние точки многократно различаются друг от друга по значениям N_{Al} и N_{Ti} , что указывает на большую разницу в температурах образования кварца разных слоев осадочных отложений.

Источники сноса терригенного материала. Вместе с тем точки на изогенах $N_{Al}(N_{Ti})$ обладают еще одним свойством. Они распределены не равномерно на графике, а разбиваются на две группы, удаленные друг от друга на значительное расстояние (см. рис. 6). Первую группу *A* составляют точки, расположенные на левом краю изоген и отвечающие образцам кварца 4, 5 и 6. Ко второй группе *B* можно отнести все остальные точки. Дифференциация тех же точек наблюдается и на изогене $N_{Ge}(N_{Ti})$ (см. рис. 7).

Появление обособленных групп точек на изогенах можно объяснить существованием двух областей сноса, с которых поступали кварцы с разными температурами образования. К низкотемпературным относятся обр. 4 и 5, отобранные с глубин 175 и 208 м, и обр. 6, занимающий на глубине 218.7 м ближайшее к ним положение (см. табл. 1). Первые два образца кварца представляют формацию Q_3-N_1 (агитминскую свиту), для которой источником материала являлись горные поднятия Тянь-Шаня. Третий образец, самый низкотемпературный, представляет отложения верхнего эоцена, накопленные в условиях открытого моря, когда область сноса становится неопределенной.

Образцы кварца группы *B* связаны с другими отложениями. Для них источником обломочного материала служили, преимущественно, местные под-

нения. Поступающий при этом кварц имел более высокую температуру образования, что обусловило расположение точек, отвечающих кварцу группы *B*, на правом краю изоген $N_{Al}(N_{Ti})$ (см. рис. 6).

Отсюда можно заключить, что источниками сноса являлись два разных комплекса пород, сформированных из единого материнского раствора, но при разных температурах. Только в этом случае на графике зависимости $N_{Al}(N_{Ti})$ появляется одна изогена, а образующие ее точки разбиваются на группы. Если бы породы источников сноса формировались из разных материнских растворов, то на графике зависимости $N_{Al}(N_{Ti})$ наблюдалось бы несколько изоген, а при одинаковой температуре их образования точки на изогене не разбивались бы на группы.

Данная гипотеза подтверждается другими особенностями спектров ЭПР кварца. Так, присутствие *T*-центров обнаружено только в образцах кварца группы *B*, а в кварце группы *A* они отсутствуют. Это обстоятельство свидетельствует, что кварц группы *B* кристаллизовался при более высоких температурах, чем кварц группы *A*.

Кроме того, наличие сигнала органического радикала с $g = 2.0027$ обнаружено лишь в спектрах ЭПР образцов кварца 4 и 5, принадлежащих группе *A*. Обр. 6 из этой группы не мог рассматриваться, поскольку интенсивные линии других центров мешают регистрации данного сигнала. Присутствие органического радикала только в одной из выделенных групп кварца говорит об особых условиях его транспортировки.

Исчезновение линии с $g = 2.0027$ после обработки кварца в HF указывает на то, что органическое вещество концентрируется в приповерхностном слое кварцевых зерен. Наиболее вероятным местом его локализации являются трещины, в котором органическое вещество могло сохраняться в течение геологических интервалов времени.

В целом совокупность полученных данных согласуется с представлениями о двух основных источниках сноса терригенного материала – местных поднятий и горных поднятий Тянь-Шаня (Миркамалова и др., 1972; Чедия, 1986; Раков и др., 1991).

Радиационная предыстория обломочного кварца. Выделяются два этапа радиационного облучения минерала, характеризующиеся разной скоростью накопления E_1 -центров. Первый из них связан с залеганием кварца в кристаллических породах. Здесь основное влияние на кварц оказывают проникающие γ - и β -излучения, т. к. его контакт с урановыми минералами весьма ограничен (Моисеев, 1985). Концентрации E_1 -центров, накопленной в кварце за этот период, отвечает отрезок, отсекаемый прямыми линиями 1 и 2 от оси ординат на графике $C_E(h)$ (см. рис. 8).

Второй этап протекал после выветривания кристаллических пород, когда урановые минералы приобретают возможность более тесно контакти-

ровать с зернами кварца за счет отложения урановой минерализации на их поверхности. В результате кварц подвергается воздействию не только проникающего, но и короткопробежного α -излучения (Моисеев, Раков, 1977). Рост концентрации E_1 -центров на этом этапе резко увеличивается и описывается графиком $C_E(h)$ (см. рис. 8). Малый разброс точек на нем свидетельствует об относительном постоянстве скорости седиментации и непродолжительности перерывов в осадконакоплении.

Исключение из общей закономерности составляет обр. 1, отобранный с глубины 35 м. В нем отмечается повышенное содержание E_1 -центров в приповерхностном слое кварца. Вместе с тем на графиках зависимостей $(C_{Al})^{HF}/(N_{Al})^{HF}$ и $(C_{Ti})^{HF}/(N_{Ti})^{HF}$ от h этот образец не отклоняется от общего тренда (см. рис. 9).

Обнаруженная аномалия в распределении радиационных дефектов свидетельствует об особой радиационной предыстории обр. 1. Можно полагать, что этот образец подвергался радиационному облучению более 12 млн лет назад. Только в этом случае в нем могли сохраниться стабильные E_1 -центры и отсутствовать сравнительно короткоживущие $Al-O^-$ и Ti -центры.

Так как осадочный слой, располагающийся на глубине 35 м, был сформирован менее 10 млн лет назад (см. рис. 1), то облучение кварца, скорее всего, происходило до процесса седиментации, вблизи источника сноса. При этом основное радиационное воздействие кварц испытал за счет воздействия α -излучения, т. е. после выветривания кристаллических пород.

Следовательно, совместное использование E_1 -, $Al-O^-$ и Ti -центров, имеющих различную стабильность, создает дополнительные возможности при выяснении деталей радиационной предыстории обломочного кварца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере осадочных отложений Центральных Кызылкум показано, что структурные дефекты в кварце после разрушения горных пород сохраняют свое генетическое значение. Распределение их концентраций способно нести важные сведения об источниках сноса, условиях осадконакопления и связанного с ним формирования месторождений полезных ископаемых.

Залогом успешного применения структурных дефектов в этих целях является их высокая стабильность. В частности, в обломочном кварце в течение многих миллионов лет сохраняется распределение изоморфных примесей, сложившееся во время залегания в кристаллических горных породах. Тем самым обеспечивается сохранность генетической информации, заложенной в кварце, в течение геологических интервалов времени.

Результаты анализа изоген $N_{Al}(N_{Ti})$ и $N_{Ge}(N_{Ti})$ могут оказаться полезными при реконструкции палеобстановок древних эпох россыпеобразования. Угол наклона изоген и их положение в графическом пространстве способны служить корреляционными признаками для установления источников сноса. Диапазон их изменений шире, а точность измерения выше, чем для морфологических показателей. Поэтому применение таких признаков обеспечит более надежное определение местоположения коренных источников.

Особую актуальность использование структурных критериев в качестве индикаторов литогенеза приобретает при изучении россыпей дальнего сноса, часто не имеющих видимой связи с коренными источниками. Убедительным доказательством такой связи может явиться совпадение изоген для кварца материнских пород и осадочных отложений.

Высокая информативность свойственна и распределению радиационных дефектов в обломочном кварце. Их концентрации резко возрастают при контакте кварца с урановой минерализацией, что позволяет оценивать время этого контакта и отслеживать пути миграции радиоактивных элементов. Наряду с этим распределение радиационных дефектов дает возможность фиксировать изменения природного радиационного поля на различных этапах седиментации, которые могут быть обусловлены формированием экзогенных месторождений, например, урана. Использование радиационных дефектов, обладающих разной стабильностью, позволяет определять момент их возникновения в кварце, что весьма важно при выяснении первичной картины рудообразования.

Полученные данные свидетельствуют, что распределение структурных дефектов в обломочном кварце достаточно информативно и способно нести разнообразные взаимодополняющие сведения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьев Г.Д., Зыков С.И. (1985) Геохронологическая шкала фанерозоя в свете новых значений постоянных распада. М.: "Наука", 99 с.
- Вотьяков С.Л., Крохалев В.Я., Пуртов В.К., Краснобаев А.А. (1993) Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца. Екатеринбург: Урал. изд. фирма Наука, 70 с.
- Давыдова Т.Н., Львова Г.Н. (1969) Формации и экзогенные эпигенетические месторождения урана. М.: ВИМС, 111 л.
- Лютюев В.П., Макеев А.Б. (2013) Структурные элементы-примеси в кварце песчаников Пижемской депрессии (Средний Тиман). *Литосфера*, (4), 110-120.
- Марфунин А.С. (1975) Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 327 с.
- Миркамалова С.Х., Беленький Г.А., Морозов С.Д., Беленькая И.Г., Расулов У.М. (1972) Палеоген Западного Узбекистана. Ташкент: ФАН, 116 с.
- Моисеев Б.М. (1985) Природные радиационные процессы в минералах. М.: Недра, 174 с.
- Моисеев Б.М., Раков Л.Т. (1977) Палеодозиметрические свойства E_1 -центров в кварце. *Докл. АН СССР*, **233**(4), 679-682.
- Раков Л.Т. (1992). Природная диффузия структурных примесей в кварце осадочных пород. *Докл. АН*, **323**(4), 756-760.
- Раков Л.Т. (2007) Научные основы применения структурных дефектов в кварце в качестве индикатора минералообразования. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. М.: ВИМС, 329 с.
- Раков Л.Т. (2009) Влияние щелочных ионов на изоморфизм алюминия и титана в кварце. *Геохимия*, **47**(9), 1000-1005.
- Раков Л.Т., Мельников П.В., Перевозчиков Г.В., Головин Е.А., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М., Мишенина Т.Н. (1991) Процесс накопления радиационных дефектов в кварце осадочных пород с фоновыми содержаниями урана. *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, (6), 114-119.
- Раков Л.Т., Плескова М.А., Моисеев Б.М. (1986) Парамагнитный центр в термообработанном кварце. *Докл. АН СССР*, **289**(4), 962-965.
- Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. (2019) Элементы-примеси в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия): данные электронного парамагнитного резонанса. *Геология рудн. месторождений*, **61**(2), 72-92.
- Раков Л.Т., Ткачев А.В., Сахнов А.А. (2013) Генетический анализ кварца пегматитов Мамско-Чуйского слюдоносного района на основе использования распределения изоморфных примесей. *Геология рудн. месторождений*, **55**(1), 48-67.
- Раков Л.Т., Шурига Т.Н. (2009) Структурно-динамическое состояние как генетический критерий кварца. *Геохимия*, **47**(10), 1086-1102.
- Симанович И.М. (1978) Кварц песчаных пород. М: Наука, 156 с.
- Хасанов Р.Р., Галеев А.А. (2008) Эволюция сингенетического органического вещества в палеозойских отложениях центральной части Волго-Уральской антеклизы. *Ученые записки Казанского государственного университета. Естественные науки*, **150**(3), 152-161.
- Чедия О.К. (1986) Морфоструктуры и новейший тектогенез Тянь-Шаня. Фрунзе: Илим, 314 с.
- Щербаклова М.Я., Сотников В.И., Проскуряков А.А., Машковцев Р.И., Солнцев В.П. (1976) Об использовании спектров ЭПР кварца при оценке рудоносной (на примере золоторудной и медно-молибденовой) минерализации. *Геология рудн. месторождений*, **18**(5), 63-69.
- Юргенсон Г.А. (1984) Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 149 с.
- Ялышева А.И. (2010) Типоморфизм кластогенного кварца из докембрийских отложений Южного и Среднего Урала. *Литосфера*, (1), 64-83.
- Passchier S., Uscinowicz S., Laban C. (1997) Sediment supply and transport directions in the gulf of Gdansk as observed from SEM analysis of quartz grain surface textures. Warszawa: Polish Geological Institute.
- Weeks R.A. (1956) Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz. *J. Appl. Phys.*, **27** (11), 1376-1381.
- Weil J.A. (1984) A review of electron spin spectroscopy and

its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys. Chem. Minerals*, **10**, 149-165.

REFERENCES

- Afanas'ev G.D., Zykov S.I. (1985) Geochronological scale of the Phanerozoic in the light of new values of decay constants. Moscow, Nauka Publ., 99 p. (In Russ.).
- Chediya K. (1986) Morphostructures and the latest tectogenesis of the Tien Shan. Frunze, Ilim Publ., 314 p. (In Russ.).
- Davydova T. N., Lvova G.N. (1969) Formations and exogenous epigenetic deposits of uranium. Moscow, VIMS Publ., 111 p. (In Russ.).
- Khasanov R.R., Galeev A.A. (2008) Evolution of syngenetic organic matter in Paleozoic sediments of the central part of the Volga-Ural anticline. *Scientific Notes of Kazan State University, Natural Sciences*, **150**(3), 152-161. (In Russ.).
- Lyutoev V.P., Makeev A.B. (2013) Substitutional elements-impurities in the quartz of sandstones of the Pizhem depression (Middle Timan). *Lithosphere (Russia)*, (4), 110-120. (In Russ.).
- Marfunin A.S. (1975) Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. Moscow, Nedra Publ., 327 p. (In Russ.).
- Mirkamalova S.H., Belen'ky G.A., Morozov S.D., Belen'kaya I.G., Rasulov U.M. (1972) Paleogene of Western Uzbekistan. Tashkent, FAN Publ., 116 p. (In Russ.).
- Moiseev B.M. (1985) Natural radiation processes in minerals. Moscow, Nedra Publ., 174 p. (In Russ.).
- Moiseev B.M., Rakov L.T. (1977) Paleodosimetric properties of E_1 -centers in quartz. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **233**(4), 679-682. (In Russ.).
- Passchier S., Uscinowicz S., Laban C. (1997) Sediment supply and transport directions in the gulf of Gdansk as observed from SEM analysis of quartz grain surface textures. Warszawa, Polish Geological Institute.
- Rakov L.T. (1992) Nature diffusion of lattice impurities in quartz of sedimentary rocks. *Dokl. Akad. Nauk*, **323**(4), 756-760.
- Rakov L.T. (2007) Scientific bases of the use of lattice defects in quartz as an indicator of mineral formation. Doct. geol. and min. sci. diss. Moscow, VIMS, 329 p. (In Russ.).
- Rakov L.T. (2009) The Effect of Alkali Ions on Al and Ti Isomorphism in Quartz. *Geochemistry International*, **47**(9), 942-947 (translated from *Geokhimiya*, **47**(9), 1000-1005.
- Rakov L.T., Melnikov P.V., Perevozchikov G.V., Golovin E.A., Milovidova N.D., Moiseev B.M., Mishenina T.N. (1991) The process of accumulation of radiation defects in quartz of sedimentary rocks with background uranium contents. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.*, **6**, 114-119. (In Russ.).
- Rakov L.T., Pleskova M.A., Moiseev B. M. (1986) Paramagnetic center in heat-treated quartz. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **289**(4), 962-965. (In Russ.).
- Rakov L.T., Prokof'ev V.Yu., Zorina L.D. (2019) Impurity elements in quartz from gold deposits of the Darasunsky ore field (Eastern Transbaikalia, Russia): electron paramagnetic resonance data. *Geol. Ore Deposits*, **61**(2), 162-184 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **61**(2), 72-92).
- Rakov L.T., Shuriga T.N. (2009) The structural dynamic state of quartz as a criterion of its genesis. *Geochemistry International*, **47**(10), 1021-1035 (translated from *Geokhimiya*, **47**(10), 1086-1102).
- Rakov L.T., Tkachev A.V., Sakhnov A.A. (2013) Genetic analysis of quartz of pegmatites of the Mamsko-Chui mica-bearing region based on the use of the distribution of isomorphic impurities. *Geo. Ore Deposits*, **55**(1), 41-58 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **55**(1), 48-67).
- Shcherbakova M.Ya., Sotnikov V.I., Proskuryakov A.A., Mashkovtsev R.I., Solntsev V.P. (1976) On the use of quartz EPR spectra in the assessment of ore-bearing (on the example of gold-ore and copper-molybdenum) mineralization. *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **18**(5), 63-69. (In Russ.).
- Simanovich I.M. (1978) Quartz of sand rocks. Moscow, Nauka Publ., 156 p. (In Russ.).
- Votyakov S.L., Krokhaliev V.Ya., Purtov V.K., Krasnobaev A.A. (1993) Luminescent analysis of the structural imperfection of quartz. Ekaterinburg, Ural. publishing house Nauka, 70 p. (In Russ.).
- Weeks R.A. (1956) Paramagnetic resonance of lattice defects in irradiated quartz. *J. Appl. Phys.*, **27** (11), 1376-1381.
- Weil J.A. (1984) A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys. Chem. Minerals*, **10**, 149-165.
- Yalysheva A.I. (2010) Typomorphism of clastogenic quartz from Precambrian deposits of the Southern and Middle Urals. *Lithosphere (Russia)*, (1), 64-83. (In Russ.).
- Yurgenson G.A. (1984) Typomorphism and ore content of vein quartz. Moscow, Nauka Publ., 149 p. (In Russ.).