

УДК 549.514.51; 549.08; 553.430

А.Д. Прудникова<sup>1</sup>, Д.Г. Кошуг<sup>2</sup>, С.В. Вяткин<sup>3</sup>, И.А. Бакшеев<sup>4</sup>,  
Е.В. Нагорная<sup>5</sup>, Л.И. Марущенко<sup>6</sup>, Ю.Н. Николаев<sup>7</sup>, А.Ф. Читалин<sup>8</sup>

## ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА ЗОЛОТО-МОЛИБДЕН-МЕДНО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕСЧАНКА (ЗАПАДНАЯ ЧУКОТКА) ПО СОДЕРЖАНИЮ ПАРАМАГНИТНЫХ ТИТАНОВЫХ ЦЕНТРОВ В КВАРЦЕ

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) определена концентрация структурных парамагнитных Al и Ti примесных центров в предрудном и рудоносном кварце золото-молибден-медно-порфирового месторождения Песчанка. Концентрация  $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]^0$  в предрудном и рудоносном кварце варьирует от 29 до 124 и от 13 до 101 at. ppm соответственно. Содержание  $[\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+]^0$ - и  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$ -центров достигает 20 и 6,3 at. ppm соответственно. Анализ содержания структурных примесей показывает, что кварц предрудной стадии, связанной с образованием биотит-калишпат-кварцевых метасоматитов, и кварц рудной стадии, сопряженной с формированием кварц-серицитовых пород и последующим рудоотложением, существенно различаются по содержанию титановых центров, особенно  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$ -центров: концентрация  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$  существенно выше в кварце предрудной стадии ( $>2$  at. ppm), тогда как в кварце, сопряженном с медной минерализацией, концентрация  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0 < 2$  at. ppm. Концентрация  $[\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+]^0$ -центров также снижается от предрудного к рудоносному кварцу. Температура образования предрудного и рудоносного кварца, оцененная по концентрации Ti, составляет 590–470 °C (средневзвешенное значение 520 °C) и 510–310 °C (средневзвешенное значение 430 °C) соответственно. Полученный диапазон температуры (590–310 °C) практически идентичен таковому, определенному по значениям температуры гомогенизации флюидных включений в кварце предрудной и рудной стадий.

*Ключевые слова:* кварц, парамагнитные центры, ЭПР-спектроскопия, медно-порфировое месторождение Песчанка, геотермометр TitaniQ.

The Al and Ti paramagnetic impurity center concentrations in pre-ore and ore-bearing quartz at the Peschanka porphyry copper–molybdenum–gold deposit in the Western Chukchi Peninsula, Russia were determined using electron paramagnetic resonance (EPR). The  $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]^0$  concentration in pre-ore and ore-bearing quartz varies from 29 to 124 and from 13 to 101 at. ppm, respectively. The contents of  $[\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+]^0$ - and  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$ -centers reach 20 and 6,3 at. ppm, respectively. Pre-ore stage quartz associated with the formation of biotite–potassium feldspar–quartz alteration and quartz of the ore stage associated with the formation of quartz–sericite rocks followed by the ore deposition are substantially in content of the titanium centers, especially  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$ -centers: the  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$  concentration is much higher in the pre-ore stage quartz ( $>2$  at. ppm) than that in quartz related to copper mineralization ( $<2$  at. ppm). The  $[\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+]^0$  concentration also decreases from pre-ore to ore-bearing quartz. Taking into account the data obtained, the formation temperature of pre-ore and ore-bearing quartz estimated from a titanium-in-quartz geothermometer is 590–470 °C (average 520 °C) and 510–310 °C (average 430 °C), respectively. The obtained temperature range of 590 to 310 °C is similar to that determined from homogenization of fluid inclusions in pre-ore and ore-bearing.

*Key words:* quartz, paramagnetic centers, EPR spectroscopy, porphyry copper deposit Peschanka, TitaniQ geothermometer.

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, аспирантка; *e-mail:* nasemina@gmail.com

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, профессор, заведующий кафедрой; *e-mail:* koshchug@geol.msu.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, науч. с.; *e-mail:* vut\_box@mail.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, доцент; *e-mail:* bakshееv@geol.msu.ru

<sup>5</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, вед. инж.; *e-mail:* chp312@gmail.com

<sup>6</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, инж.; *e-mail:* luba.gogacheva@gmail.com

<sup>7</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, доцент; *e-mail:* nikolaev@geol.msu.ru

<sup>8</sup> Институт геотехнологий, Москва, зам. ген. директора, гл. геолог, *e-mail:* a.chitalin@igeotech.ru

**Введение.** Порфиновые системы имеют сложную многостадийную историю формирования, поэтому реконструкция физико-химических условий минералообразования на каждой стадии важна для понимания всей картины в целом. На месторождениях порфирикового типа традиционно выделяют несколько типов метасоматических пород (от ранних к поздним): 1) биотит-калишпат-кварцевые, 2) пропилиты, 3) кварц-серицитовые, 4) аргиллизиты. Основной объем оруденения связан с кварц-серицитовыми метасоматитами. Главные рудные минералы — халькопирит, борнит, пирит — на медно-порфириковых месторождениях слагают вкрапленность в гидротермально-измененных породах и входят в состав кварцевых жил и прожилков, сопровождающих метасоматиты. С аргиллизитами сопряжено благороднометалльное оруденение. Незначительный объем руд связан с биотит-калишпат-кварцевыми породами, а пропилиты безрудные.

Кварц на месторождениях порфирикового типа — главный жильный минерал, формирующийся в широком диапазоне температуры от ~500 до ~200 °С, и представляет особый интерес для реконструкции условий рудоотложения. В многочисленных работах приведены результаты изучения флюидных включений в кварце разных стадий образования порфириковых месторождений [Sevari et al., 2014; Jun et al., 2014; Wilkinson, 2001; Maydagán et al., 2015; Müller et al., 2010; Николаев и др., 2014]. В кварце некоторых месторождений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерным пробоотбором (LA-ICP-MS) и масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) определено содержание Li, Ti, и Al, с помощью чего можно установить или уточнить некоторые физико-химические условия образования, а именно температуру и pH среды [Rusk et al., 2012; Maydagán et al., 2015; Müller et al., 2010].

Однако методы, применяемые для количественного анализа примесей (SIMS, LA-ICP-MS), обладают известной неопределенностью, поскольку не ясно находятся ли анализируемые компоненты в структуре кварца, входят в состав минералов, слагающих микровключения, или в раствор мельчайших газовой-жидких включений, которые захватываются при анализе. Поэтому наиболее надежно различить локализацию примесей позволяет лишь спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Безусловный недостаток этого метода заключается в том, что он не локальный.

К главным структурным дефектам в кварце относятся ионы  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ , замещающие  $Si^{4+}$  в кислородных тетраэдрах, а также связанные с ними ионы  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ , находящиеся интерстициально в каналах структуры кварца и играющие роль компенсаторов заряда [Weil, 1984].

Метод ЭПР-спектроскопии широко применяется при изучении кварца из месторождений разного типа — от пегматитовых до гидротермальных [Гамянин и др., 1999; Гурбанов и др., 1999]. Однако публикации по изучению структурных дефектов в кварце порфириковых месторождений методом ЭПР нами не найдены.

Нами впервые с помощью ЭПР-спектроскопии изучены примесные центры в кварце предрудной и рудной стадий одного из крупнейших в России золото-молибден-медно-порфирикового месторождения Песчанка на Чукотке; на основе полученных данных оценена температура формирования кварца этих двух стадий.

**Геологическое строение месторождения Песчанка.** Au–Mo–Cu порфириковое месторождение Песчанка, расположенное на Северо-Востоке России в 250 км на юго-запад от г. Билибино (Чукотский АО), крупное по запасам меди (6,39 млн т), золота (345,7 т) и серебра (3440 т), оно входит в двадцатку крупнейших медно-порфириковых месторождений мира [Читалин и др., 2013]. Оруденение прослежено на глубину до 750 м. Месторождение локализовано в восточной части интрузирующего верхнеюрские вулканогенно-осадочные отложения крупного многофазного Егдыкгычского плутона, сложенного монцодиоритами, и прорванного телами кварцевых монцодиорит-порфириков, с которыми пространственно и парагенетически связано оруденение. Возраст плутона ~140 млн лет, что соответствует раннему мелу [Бакшеев и др., 2016]. Месторождение контролируется крупным меридиональным разломом. Преобладающий тип околорудных метасоматитов — биотит-калишпат-кварцевые породы, тела которых рассеяны зонами кварц-серицитового изменения мощностью от 1 до 10 м. Внешняя часть метасоматического ореола сложена пропилитами. Редко встречаются аргиллизиты.

Рудные тела — зоны и штокверки кварцевых жил и прожилков субмеридионального простирания, секущие кварц-серицитовые и биотит-калишпат-кварцевые метасоматиты. Рудные минералы образуют вкрапленность в серицитизированных биотит-калишпат-кварцевых и кварц-серицитовых метасоматитах и входят в состав жил и прожилков. К главным рудным минералам относятся пирит, борнит и халькопирит; молибденит, содержащий 1000–2000 г/т Re, развит незначительно. Карбонат-полисульфидная минеральная ассоциация на месторождении развита слабо и сложена галенитом, сфалеритом и блеклыми рудами ряда теннантит–тетраэдрит; жильные минералы представлены кварцем, доломитом и турмалином. Благороднометалльная минерализация представлена самородным золотом (пробность 700–900) и гесситом в борните в ассоциации с селенистым галенитом и клаусталитом. Завершают

процесс минералообразования разноориентированные кварц-карбонатные и флюоритовые прожилки и субгоризонтальные гипс-ангидритовые прожилки.

**Материалы и методы исследования.** Исследуемые породы — кварц-серицитовые метасоматиты и кварц-биотит-калишпатовые породы с разной степенью проявления более позднего кварц-серицитового метасоматоза, рассеянные многочисленными кварцевыми прожилками. Образцы, из которых изготавливали пробы кварца, представляют собой штуфы, отобранные из разведочных канав, и фрагменты керна буровых скважин. Основная часть медной минерализации сопряжена именно с кварц-серицитовыми метасоматитами. Нерудные минералы в основном представлены альбитом, кварцем, серицитом, хлоритом и реликтовыми К-На полевым шпатом, биотитом и диопсидом. Главные рудные минералы — халькопирит, пирит и борнит, второстепенные — молибденит, минералы группы блеклых руд (теннантит-тетраэдритового ряда), галенит, клаусталит, также встречаются самородное золото, петцит, гессит.

**Пробоподготовка.** Для изучения структурных дефектов отобрано 58 проб кварца из кварцевых жил и прожилков предрудной и рудной стадий минералообразования в кварц-серицитовых метасоматитах.

Предрудный кварц отобран из мономинеральных кварцевых прожилков с использованием бинокля и измельчен до размера 0,15–0,25 мм. Рудоносный кварц отобран из наиболее обогащенных рудными минералами зон пирит-халькопирит-кварцевых прожилков, также измельчен до размера 0,15–0,25 мм. Для дополнительной очистки от

сульфидов проведена электросепарация на сепараторе ЭС-2.

Измерение Al- и Ti-ЭПР спектров проводилось на навесках от 40 до 50 мг. Для измерения концентрации Ti-центров навески облучали  $\gamma$ -излучением от источника  $^{60}\text{Co}$  дозами 1,5–2 Мрад, и дозой 50 Мрад для измерения Al-центров. При малом количестве кварца сначала регистрировались ЭПР-спектры титана, а после дооблучения — алюминия.

**ЭПР-исследования** проведены на спектрометрах «Varian E-115» и «CMS 8400» в X-диапазоне (~9,4 ГГц) при амплитуде модуляции 0,1 мТл, частоте модуляции 100 кГц и мощности СВЧ излучения 10 мВт при температуре жидкого азота (77 К) с использованием кварцевого криостата.

Концентрация Al и Ti радиационных центров измерена методом сравнения интенсивности характеристических линий в спектрах ЭПР исследуемых и эталонных образцов с известной концентрацией центров [Концентрационные..., 1986]. В качестве характеристических линий использовали высокополевые линии сверхтонкой структуры (рис. 1) с  $g_{\text{эф}}=1,993$  для  $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]^0$ , с  $g_{\text{эф}}=1,913$  для  $[\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+]^0$  и  $g_{\text{эф}}=1,915$  для  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$ . Предел обнаружения составляет 0,2 ат. ppm (число атомов примеси на  $10^6$  атомов кремния) для  $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]^0$ ; 0,1 ат. ppm для  $[\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+]^0$  и 0,05 ат. ppm для  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$ . Погрешность определения концентрации составляет 15–20 отн. %.

**Катодоллюминесцентные исследования** кварца проведены на сканирующем электронном микроскопе «Jeol 6610 LV» с встроенной системой регистрации катодоллюминесценции «Gatan Chroma CL2» на кафедре литологии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. Возбужде-

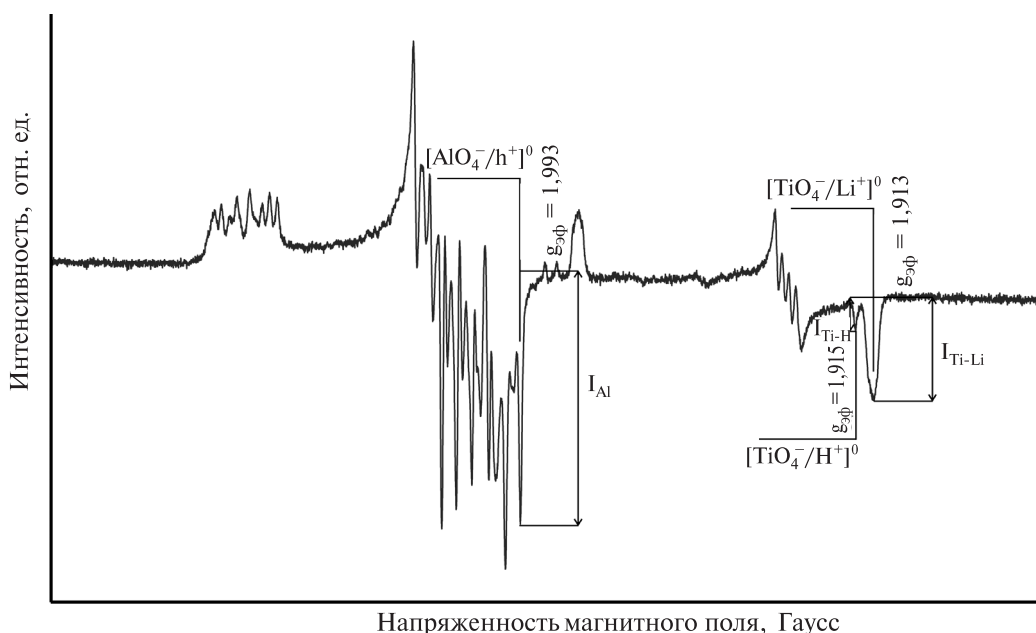


Рис. 1. ЭПР-спектр  $[\text{AlO}_4^-/\text{h}^+]^0$ ,  $[\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+]^0$ ,  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$  парамагнитных центров в кварце,  $g_{\text{эф}}$  — эффективный  $g$ -фактор центра

ние люминесценции в образцах осуществлялось электронным пучком при облучении в вакууме при комнатной температуре. Основные характеристики съемки исследуемых образцов: ускоряющее напряжение 20–30 кВ, диаметр пучка 60–70 мкм, рабочее расстояние 10–12 мм.

**Результаты исследований.** *Катодолюминесценция.* При изучении катодолюминесценции кварца месторождения Песчанка выявлены по крайней мере две генерации кварца, характеризующиеся разной интенсивностью люминесценции. Кварц I, отличающийся большей интенсивностью люминесценции, слагает зерна с тонкой ритмичной зональностью. Кварц II с значительно меньшей интенсивностью свечения выполняет трещины в кристаллах I генерации, обрастает их на контакте с прожилками сульфидов, а также обрастает и замещает обломки зерен кварца I в самих прожилках (рис. 2).

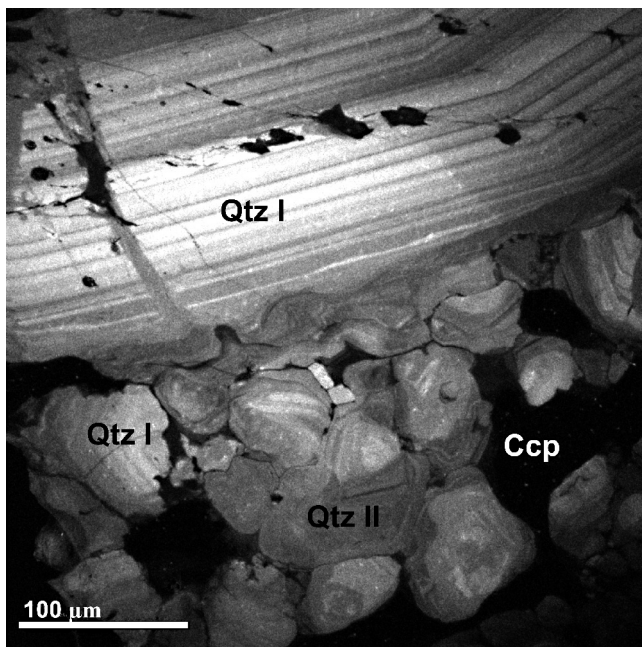


Рис. 2. Катодолюминесценция халькопирит-кварцевого прожилка (образец SP10-282/25,6): Qtz I и Qtz II — кварц I и II генераций соответственно; Ccp — халькопирит

*Спектроскопия ЭПР.* В кварце обеих генераций обнаружены парамагнитные центры  $[AlO_4^-/h^+]^0$ ,  $[TiO_4^-/Li^+]^0$ ,  $[TiO_4^-/H^+]^0$  и определена их концентрация.

Содержание  $[AlO_4^-/h^+]^0$ -центров в кварце месторождения Песчанка колеблется от 29 до 124 ат. ppm (таблица). На гистограмме (рис. 3) видно, что распределение концентрации  $[AlO_4^-/h^+]^0$ -центров в кварце I (предрудный кварц) имеет максимум в области 70–80 ат. ppm (при средневзвешенной концентрации 76 ат. ppm), тогда как в кварце II, сопряженном с сульфидной минерализацией (рудноносный кварц), этот максимум приходится на диапазон 60–70 ат. ppm (при средневзвешенной концентрации 65 ат. ppm).

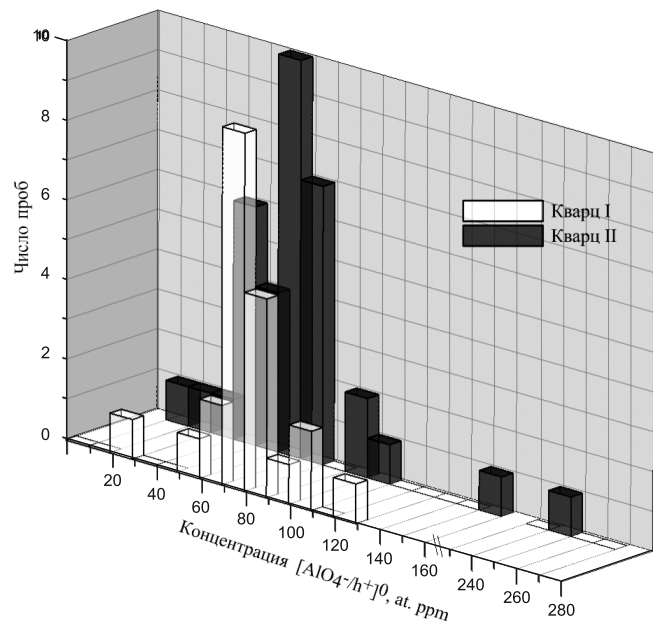


Рис. 3. Гистограмма распределения концентрации парамагнитного центра  $[AlO_4^-/h^+]^0$

Предрудный кварц I характеризуется высоким содержанием  $[TiO_4^-/H^+]^0$ -центров (от 2 до 6,3 ат. ppm), а концентрация  $[TiO_4^-/Li^+]^0$ -центров достигает 20 ат. ppm (таблица). Кварц II, сопряженный с сульфидной минерализацией, характеризуется существенно более низким содержанием  $[TiO_4^-/H^+]^0$  и  $[TiO_4^-/Li^+]^0$  (до 2,2 и 5 ат. ppm соответственно). На гистограмме распределение концентрации  $[TiO_4^-/H^+]^0$ -центров I и II генерации кварца (рис. 4) отчетливо различается — максимум распределения величины концентрации центра приходится на 2–4 и 1–2 ат. ppm соответственно. Распределение концентрации  $[TiO_4^-/Li^+]^0$  парамагнитных центров в кварце I близко к нормальному с

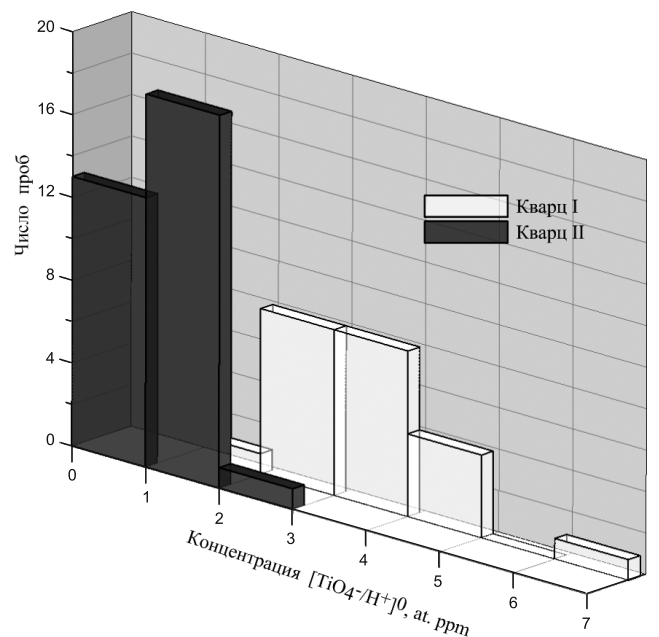


Рис. 4. Гистограмма распределения концентрации парамагнитного центра  $[TiO_4^-/H^+]^0$

Концентрация парамагнитных центров (ат. ppm) в предрудном и рудном кварце

Номер п/п	Номер образца	Концентрация структурных центров, ат. ppm			$\frac{[AlO_4^-/h^+]^0}{[TiO_4^-/H^+]^0}$	$\frac{[TiO_4^-/H^+]^0}{[TiO_4^-/Li^+]^0}$	T, °C
		$[AlO_4^-/h^+]^0$	$[TiO_4^-/H^+]^0$	$[TiO_4^-/Li^+]^0$			
Кварц I							
1	8590-7559	79,2	2,2	5,1	10,8	0,43	486
2	8762-7552-1	66,6	5	14,3	3,5	0,35	564
3	DHP15-028/77,7-2	80,7	3	9,8	6,3	0,31	529
4	DHP15-028/120,3-2	85	2	6,7	9,7	0,3	499
5	DHP15-028/132,3-3	71,4	2,9	8,4	6,3	0,34	519
6	DHP15-029/318,1	71,6	4,1	8,2	5,9	0,5	525
7	SP10-210/24,1	83,9	3,4	7,4	7,8	0,46	515
8	SP10-210/187,2-2	73,9	2,5	7,3	7,5	0,34	508
9	SP10-282/71-3	71,4	3,3	9,6	5,5	0,35	530
10	SP10-285/37,5	92,6	4,4	8,6	7,1	0,51	530
11	SP10-285/89,3	107,7	3,1	11,4	7,4	0,27	539
12	SP10-285/90,1	124,3	3,3	15,9	6,5	0,21	563
13	SP10-285/91,2	83,2	2,6	4,4	11,9	0,59	483
14	SP10-285/304,0	70,4	2,9	6,7	7,3	0,43	506
15	SP10-285/354,8	78,1	3,2	7	7,7	0,46	511
16	SP10-285/358,1	72,1	3,8	7,9	6,2	0,48	522
17	SP10-285/399,4	29	3,7	8	2,5	0,46	522
18	SP10-294/225,0	68,6	2,6	2,9	12,5	0,9	466
19	SP10-294/424,5	109,7	6,3	20	4,2	0,32	592
20	DH3V12-312/49-2	56,4	2,7	4,8	7,5	0,56	488
21	DH3V12-312/72,7	73,6	4,7	9,8	5,1	0,49	539
22	DH3V13-347/99	88	3,3	7,1	8,5	0,46	512
Кварц II							
23	8509-7594-1	29,2	1,7	1,8	8,5	0,94	435
24	8509-7594-2	37,5	0,7	1,0	21,9	0,71	394
25	8618-7563	71,9	1,0	3,1	17,5	0,33	447
26	8681-7556	66,2	0,7	1,1	36,8	0,64	397
27	8741-7555-2	46,9	1,6	2,9	10,4	0,55	452
28	8761-7529	74,9	0,3	0,5	100,5	0,53	350
29	8798-7589	72,1	1,5	8,7	7,1	0,18	511
30	8860-7551	68,3	0,9	2,4	20,7	0,38	433
31	8885-7531-a	91,4	нпо	0,3	304,7	0,00	309
32	8885-7531-б	93,4	нпо	0,4	233,5	0,00	321
33	8904-7539	151,2	2	6,9	17,0	0,29	501
34	8904-7542	246,9	0,1	0,6	331,1	0,23	350
35	DHP15-028/77,7-1	71,1	0,3	0,3	110	0,88	343
36	DHP15-028/120,3-1	101,6	1	3	25	0,34	446
37	DHP15-028/132,3-2	49,2	1,3	2,6	12,6	0,48	443
38	DHP15-034/292,3	66,6	1,7	5	10	0,33	479
39	DHP15-034/328	66,4	нпо	нпо	—	—	—

Окончание табл. 1

Номер п/п	Номер образца	Концентрация структурных центров, at. ppm			$\frac{[AlO_4^-/h^+]^0}{[TiO_4^-/H^+]^0}$	$\frac{[TiO_4^-/H^+]^0}{[TiO_4^-/Li^+]^0}$	T, °C
		$[AlO_4^-/h^+]^0$	$[TiO_4^-/H^+]^0$	$[TiO_4^-/Li^+]^0$			
40	DHP15-035/83,2	64	1,4	5,2	9,7	0,27	479
41	SP10-210/22,6	51,4	1,8	5,4	7,1	0,33	485
42	SP10-210/87,0	79,7	2	3,3	15	0,61	463
43	SP10-210/187,2-1	41,9	0,3	0,6	51,5	0,47	355
44	SP10-210/318,0	56,9	1,6	3,6	10,9	0,44	462
45	SP10-210/318,9	66,3	1,2	2,8	16,7	0,43	444
46	SP10-261/217,5	75,7	1,7	0,5	34,4	3,4	408
47	SP10-282/71-1	54,3	2,2	4	8,7	0,53	474
48	SP10-282/71-2	62,3	0,8	1,9	23,2	0,44	420
49	SP10-283/174,2	13,4	1,1	1,9	4,5	0,6	426
50	SP10-286/305,3	57,7	1,8	3,3	11,3	0,54	461
51	SP10-287/412,3	64,3	1,2	2,3	18,4	0,52	436
52	SP10-287/483,1	76,6	1,3	2	23,2	0,65	433
53	SP10-297/623,0	65,3	0,5	1	43,5	0,5	386
54	SP10-297/742,7	49,4	1	1,2	22,5	0,83	408
55	SP10-297/792,4	65	0,4	0,8	54,2	0,5	374
56	SP10-297/795,3	40,9	1	1,1	19,5	0,91	405
57	DH3V12-312/49-1	49,4	2	5	7,1	0,41	483

максимумом 4–6 at. ppm, рудного — с максимумом 0–2 at. ppm (рис. 5).

Отношение  $[TiO_4^-/H^+]^0/[TiO_4^-/Li^+]^0$  для кварца I варьирует от 0,2 до 0,9 при средневзвешенной величине 0,43; для кварца II — от 0 до 3,4 при

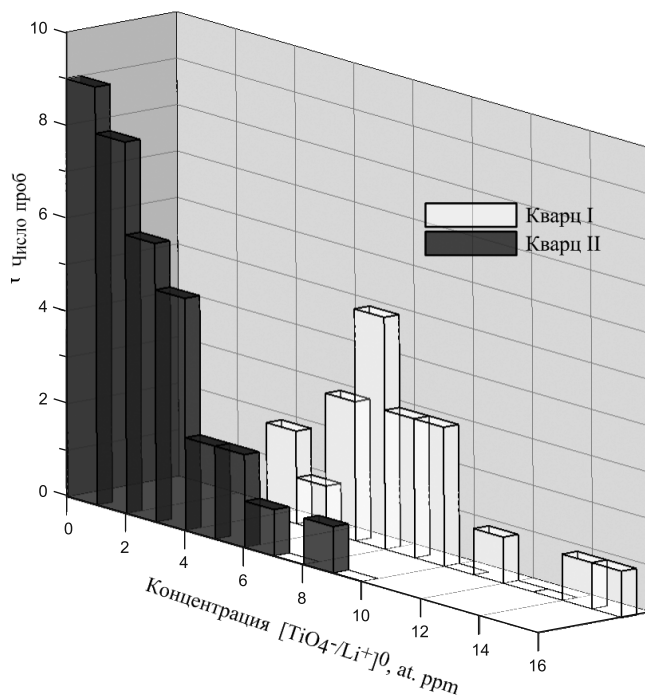


Рис. 5. Гистограмма распределения концентрации парамагнитного центра  $[TiO_4^-/Li^+]^0$

средневзвешенной величине 0,60. Отношение концентрации парамагнитных центров  $[AlO_4^-/h^+]^0/[TiO_4^-/M^+]^0$  для кварца I варьирует от 2,5 до 12,5 (средневзвешенная величина 7,2), а для кварца II в существенно более широком диапазоне — от 4,5 до 333,1 (средневзвешенная величина 60,8). Отношение Al/Ti, рассчитанное по содержанию Al и суммарной концентрации Ti после их перевода из at. ppm в ppm, изменяется от 1,4 до 7 для кварца I и от 2,5 до 188 для кварца II.

**Обсуждение результатов.** Полученные результаты с высокой степенью надежности указывают на существенное отличие кварца предрудной и рудной стадий формирования месторождения Песчанка: разная интенсивность катодолюминесценции, различное содержание  $[TiO_4^-/H^+]^0$ - и  $[TiO_4^-/Li^+]^0$ -центров и соотношение концентрации парамагнитных центров  $[AlO_4^-/h^+]^0$  и  $[TiO_4^-/M^+]^0$ .

Предрудный кварц I месторождения Песчанка характеризуется более интенсивной катодолюминесценцией, чем рудоносный кварц II. Аналогичные результаты получены и на других порфировых месторождениях: Ою-Толгой и Цесен-Уул в Монголии [Müller et al., 2010], Бьютт в США [Rusk et al., 2006], Клаймакс в США и Бату Хиджау в Индонезии [Vasyukova, 2011]. Интенсивность катодолюминесценции связывают с входением Ti в структуру кварца, содержание которого закономерно снижается при переходе от зон с более интенсивной катодолюминесценцией к зонам с

меньшей интенсивностью свечения и при переходе от ранней высокотемпературной генерации (>400 °С, 50–200 ppm Ti) к более низкотемпературной (<400 °С, <10–40 ppm Ti), сопряженной с отложением сульфидов [Müller et al., 2010; Rusk, 2006, 2012]. На фото (рис. 2) видно, что даже минимальная интенсивность катодолюминесценции ритмично-зональных зерен кварца I месторождения Песчанка превышает интенсивность люминесценции рудоносного кварца II.

Отметим, что источником титана для изовалентного замещения кремния в структуре предрудного кварца, скорее всего, служит магматический биотит, нередко содержащий до 5 масс.% TiO<sub>2</sub> [Нагорная, 2013]. При последующем гидротермальном процессе Ti, содержащийся в биотите, образует собственную нерастворимую в данных условиях фазу — рутил. Поэтому концентрация титана во флюиде снижается, что в свою очередь приводит к уменьшению концентрации титановых парамагнитных центров в новообразованном рудном кварце. Однако необходимо учитывать, что в рудном процессе образуется не только новый кварц с низкой концентрацией Ti, но и предрудный кварц «очищается» от Ti в результате перекристаллизации. Этот процесс хорошо иллюстрирует катодолюминесценция халькопирит-кварцевого прожилка (рис. 2). На фото видно, что перекристаллизованный кварц, представленный обломками зерен в непосредственной близости от халькопирита, хотя и сохраняет первичную зональность свечения, однако имеет более низкую интенсивность, что свидетельствует о снижении концентрации примеси титана.

По данным работы [Rusk, 2012], отношение Al/Ti в кварце порфировых месторождений варьирует от ~1 до 10. Для образцов из месторождения Песчанка в этом диапазоне находятся значения Al/Ti кварца I генерации (1,4–7), в то время как кварц II генерации характеризуется гораздо более широким диапазоном этого отношения (2,5–188), который перекрывает интервалы для кварца из орогенных золоторудных и порфировых месторождений [Rusk, 2012]. Резкое изменение отношения концентрации Al к Ti обусловлено в основном изменением концентрации титана. Содержание же примесных парамагнитных центров Al в кварце обеих генераций практически одинаково и невелико (несколько десятков at. ppm), несмотря на изменение условий кристаллизации.

Различное содержание [TiO<sub>4</sub><sup>-</sup>/H<sup>+</sup>]<sup>0</sup>- и [TiO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Li<sup>+</sup>]<sup>0</sup>-центров в кварце разных генераций также обусловлено условиями минералообразования. Отметим, что парамагнитные центры [TiO<sub>4</sub><sup>-</sup>/M<sup>+</sup>]<sup>0</sup> образуются в результате захвата электрона титансодержащим тетраэдром и компенсации избыточного отрицательного заряда ионом M<sup>+</sup>, локализующимся в структурном канале кварца рядом с [TiO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-тетраэдром. При этом за-

хваченный электрон и ион-компенсатор с высокой степенью вероятности получены от непарамагнитного [AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>/M<sup>+</sup>]<sup>0</sup>-центра, который в процессе природного или лабораторного радиационного воздействия захватывает дырку вместо M<sup>+</sup> и переходит в парамагнитное состояние. Таким образом, катионный состав ионов-компенсаторов заряда [TiO<sub>4</sub><sup>-</sup>/M<sup>+</sup>]<sup>0</sup>-центров в значительной степени унаследован от [AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>/M<sup>+</sup>]<sup>0</sup>-центров.

Если вхождение Ti в кварц зависит от температуры, давления и его концентрации в системе, то вхождение алюминия в кварц зависит еще и от наличия ионов-компенсаторов гетеровалентного замещения кремния на алюминий. Наиболее существенно на концентрацию Al в кварце влияет присутствие лития в минералообразующем флюиде, который выступает основным ионом-компенсатором для [AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>/M<sup>+</sup>]<sup>0</sup>-центра [Кошуг, 1998]. Содержание примесного алюминия в кварце обеих генераций практически одинаково и невелико (несколько десятков at. ppm). Таким образом, можно предположить, что в минералообразующем флюиде изменяется соотношение Li и H, в частности снижается доля Li из-за его предпочтительного вхождения в структуру мусковита. В результате исследования природного кварца различного генезиса в работе [Guzzo et al., 1997] выдвинуто предположение, что в гидротермальном кварце основным компенсатором является H<sup>+</sup>. Такое предположение хорошо согласуется с нашими данными об изменении соотношения Li и H в гидротермальном флюиде в результате предпочтительного распределения Li в мусковит.

Диапазон температуры гомогенизации флюидных включений в раннем предрудном и рудоносном кварце месторождения Песчанка оценен в работе [Николаев и др., 2016] и составляет

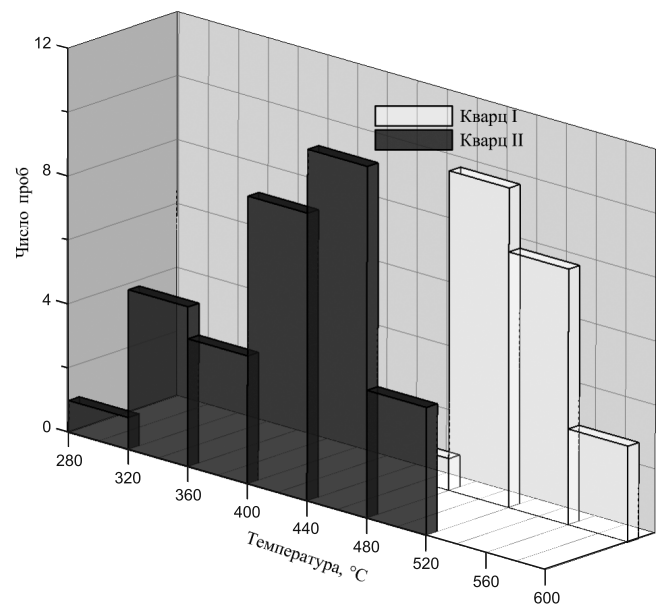


Рис. 6. Гистограмма распределения температуры кристаллизации предрудного и рудоносного кварца

594–301 °С, при изучении флюидных включений в указанной статье разделение кварца по генерациям не проводилось.

В ряде работ [Wark, Watson, 2006; Müller et al., 2010; Huang, Audétat, 2012] предложен геотермометр, основанный на содержании титана в кварце. Показано, что с ростом температуры концентрация титана возрастает как в искусственно выращенном, так и в природном кварце. В более поздней работе [Huang, Audétat, 2012], в которой кварц выращен при температуре более низкой, чем в предыдущих исследованиях, увеличение концентрации титана с ростом температуры связывают с увеличением скорости роста кварца, однако механизм захвата титана не предложен. Отметим, что измеренная методом LA-ICP-MS концентрация титана очень высока и практически совпадает с концентрацией алюминия. В то же время в работах, в которых концентрация структурных примесей титана и алюминия измерена методом ЭПР, например [Котова, 2003], концентрация алюминия приблизительно на 2 порядка выше концентрации титана, но это концентрация примесных ионов, заместивших кремний в структуре кварца. Столь высокую концентрацию титана, сравнимую с концентрацией алюминия, можно объяснить следующим образом. Известно, что с увеличением скорости роста в растущем кристалле резко возрастает концентрация дислокаций, которые в свою очередь служат ловушками для примесных элементов. Поэтому, вероятнее всего, значения концентрации титана и алюминия, приведенные в работе [Huang, Audétat, 2012], сравнимы.

Несмотря на то что нами концентрация структурных примесей измерена методом ЭПР, для оценки температуры кристаллизации кварца месторождения Песчанка был использован геотермометр [Huang, Audétat, 2012]:

$$T = \frac{-0,27943 \cdot 10^4 - 660,53 p^{0,35}}{\log \text{Ti}(\text{ppm}) - 5,6459} - 273, \quad (1)$$

где  $T$  — температура образования кварца, °С;  $p$  — давление, кбар. Расчеты проводились для давления 1 кбар, установленного в результате термобарометрии газовой-жидких включений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бакшеев И.А., Нагорная Е.В., Марущенко Л.И. Минералогия и изотопный возраст магматических пород, руд и метасоматитов пофирово-эпитептермальных систем Баймской рудной зоны // Научно-методические основы прогноза, поисков и оценки месторождений цветных и благородных металлов, алмазов: Состояние и перспективы // Тез. докл. М.: ЦНИГРИ, 2016. С. 10–11.

Гамянин Г.Н., Кошуг Д.Г., Курасова С.П. и др. Кварц как индикатор формационной принадлежности рудных месторождений (на примере Верхояно-Колымской складчатой области) // Зап. ВМО. 1999. № 2. С. 22–31.

В таблице и на рис. 6 приведены расчетные значения температуры кристаллизации кварца обеих генераций. Диапазон температуры кристаллизации, оцененный по концентрации Ti, которая измерена методом ЭПР, составляет 590–310 °С, что практически идентично диапазону значений, определенному по флюидным включениям. В то же время ЭПР-исследования двух генераций кварца позволили оценить температурные диапазоны их кристаллизации. Температура кристаллизации для кварца I составляет 590–470 °С (средневзвешенное значение 520 °С), а для кварца II — 510–310 °С (средневзвешенное значение 430 °С).

Хорошее совпадение диапазонов температуры кристаллизации кварца, полученных методом термобарометрии и рассчитанных по концентрации структурного титана, свидетельствует о правомочности применения титанового геотермометра.

**Заключение.** В результате исследований методом ЭПР установлены различия содержания примесных парамагнитных Ti-центров в жильном предрудном и рудоносном кварце золото-молибден-медно-порфирового месторождения Песчанка. Для предрудного кварца I характерно высокое содержание  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$ -центров (от 2 до 6,3 ат. ppm), а концентрация  $[\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+]^0$ -центров достигает 20 ат. ppm. Кварц II, сопряженный с сульфидной минерализацией, характеризуется существенно более низким содержанием  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$  и  $[\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+]^0$  (до 2,2 и 5 ат. ppm соответственно).

Измеренная концентрация структурной примеси титана позволила оценить температуру кристаллизации обеих генераций кварца. Полученный по данным ЭПР-спектроскопии температурный интервал (590–310 °С) практически идентичен таковому, определенному по флюидным включениям (594–301 °С). Предрудный кварц кристаллизуется в диапазоне 590–470 °С, а рудный кварц — в диапазоне 510–310 °С.

Относительно высокая концентрация  $[\text{TiO}_4^-/\text{H}^+]^0$ -центров по сравнению с  $[\text{TiO}_4^-/\text{Li}^+]^0$ -центрами в кварце предрудной стадии обусловлена предпочтительным вхождением Li в мусковит.

**Благодарности.** Авторы благодарны профессору Г.А. Юргенсону за ценные советы и замечания, высказанные при подготовке рукописи.

Гурбанов А.Г., Чернуха Ф.П., Кошуг Д.Г. и др. ЭПР спектроскопия и геохимия породообразующего кварца из пород разновозрастных магматических формаций Большого Кавказа как индикатор наложенных процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 589–604.

Концентрационные измерения электронно-дырочных центров в кварце методом ЭПР. Инструкция. М.: ВИМС, 1986. 230 с.

Котова Е.Н. Радиоспектроскопия породообразующего кварца в задачах расчленения и корреляции геологических объектов: Автореф. канд. дисс. Сыктывкар, 2003. 18 с.



- Кошуг Д.Г.* Структурные примеси и типоморфизм кварца (по данным ЭПР-спектроскопии): Автореф. докт. дисс. М., 1998. 48 с.
- Нагорная Е.В.* Минералогия и зональность молибден-медно-порфирирового рудного поля Находка, Чукотка: Автореф. канд. дисс. М., 2013. 27 с.
- Николаев Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Бакшеев И.А.* и др. Первые данные о зональном распределении флюидных включений в рудообразующей системе медно-порфирирового месторождения Песчанка (Северо-Восток России) // Докл. АН. 2014. Т. 459, № 6. С. 738–741.
- Читалин А.Ф., Усенко В.В., Фомичев Е.В.* Баймская рудная зона — кластер крупных месторождений цветных и драгоценных металлов на западе Чукотского АО // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2013. № 6. С. 68–73.
- Guzzo P.L., Iwasaki F., Iwasaki H.* Al-related centers in relation to  $\gamma$ -irradiation // Phys. Chem. Miner. 1997. Vol. 24. P. 254–263.
- Huang R., Audétat A.* The titanium-in-quartz (TitaniQ) thermobarometer: A critical examination and re-calibration // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2012. Vol. 84. P. 75–89.
- Jun L., Jing-Wen M., Guang W.* et al. Fluid inclusions and H–O–S–Pb isotope systematics of the Chalukou giant porphyry Mo deposit, Heilongjiang Province, China // Ore Geol. Rev. 2014. Vol. 59. P. 83–96.
- Maydagán L., Franchini M., Rusk B.* et al. Porphyry to epithermal transition in the altar Cu-(Au-Mo) deposit, Argentina, studied by cathodoluminescence, LA-ICP-MS, and fluid inclusion analysis // Econ. Geol. 2015. Vol. 110. P. 889–923.
- Müller A., Herrington R., Armstrong R.* et al. Trace elements and cathodoluminescence of quartz in stockwork veins of Mongolian porphyry-style deposits // Miner. Depos. 2010. Vol. 45. P. 707–727.
- Rusk B.* Cathodoluminescent textures and trace elements in hydrothermal quartz. Quartz: deposits, mineralogy and analytics // Eds: J. Götze, R. Möckel. Berlin: Heidelberg: Springer, 2012. P. 307–329.
- Rusk B.G., Reed M.H., Dilles J.N., Kent A.J.R.* Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana // Amer. Mineral. 2006. Vol. 91. P. 1300–1312.
- Sevari B., Alizadeh, Hezarkhani A.* Fluid evolution of the magmatic hydrothermal porphyry copper deposit based on fluid inclusion and stable isotope studies at Darreh Zar, Iran // Geol. 2014. Vol. 10. P. 1–10.
- Vasyukova O.V.* Types and origin of quartz and quartz-hosted fluid inclusions in mineralised porphyries: PhD thesis. University of Tasmania, 2011. 213 p.
- Wark D.A., Watson E.B.* TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. Vol. 152, N 6. P. 743–754.
- Weil J.A.* A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz // Phys. Chem. Miner. 1984. Vol. 10. P. 149–165.
- Wilkinson J.J.* Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits // Lithos. 2001. Vol. 55. P. 229–272.

Поступила в редакцию  
06.10.2016