

УДК 549.51: 553.41: 553.45

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ ЖИЛ С ВОЛЬФРАМОВОЙ, ЗОЛОТОРЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ И СЕРЕБРЯНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ (БЕККЕМСКИЙ И ЭРГЕЛЯХСКИЙ ГРАНИТНЫЕ МАССИВЫ, ВОСТОЧНАЯ ЯКУТИЯ)

О.А. СУСТАВОВ¹, Д.В. КИСЕЛЕВА², Е.С. ШАГАЛОВ²

¹Уральский государственный горный университет
620144, Россия, г.Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30; e-mail: olsustavov@mail.ru

²Институт геологии и геохимии УрО РАН
620016, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15; e-mail: shagalov@igg.uran.ru

С использованием методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и инфракрасной спектроскопии в кварце жил с вольфрамовой, золоторедкометалльной и серебряной минерализацией изучены количества Al, Ti, Li, Ge, В и редкоземельных элементов, а также примесные центры, содержащие группы OH^- . При сходных содержаниях Al и Ge кварц жил с вольфрамовой минерализацией отличается от кварца золоторедкометалльных жил более низкими концентрациями Ti и повышенными содержаниями Li и бора. В раннем приальбандовом белом кварце жил с вольфрамовой минерализацией концентрация $[\text{AlO}_4/\text{LiH}]^0$ центров выше, чем в более позднем дымчатом кварце. Спектры редкоземельных элементов кварца жил с вольфрамовой минерализацией отличаются от таковых кварца золоторедкометалльных жил наличием тетрадного эффекта М-типа, особенно по четко выраженной выпуклой тетраде Gd-Tb-Dy-Ho. Кварцу низкотемпературных жил с серебряной минерализацией свойственно бимодальное распределение содержания Al — очень высокие концентрации в раннем гребенчатом кварце и низкие — в позднем крупнозернистом кварце; аналогично распределены содержания Li и Ge.

К л ю ч е в ы е с л о в а: кварц; вольфрамовые месторождения; золоторедкометалльные месторождения; серебряные месторождения; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС); инфракрасные спектры; редкоземельные элементы.

TRACE ELEMENTS IN QUARTZ OF THE VEINS WITH TUNGSTEN, GOLD-RARE METAL AND SILVER MINERALIZATION (BEKKEM AND ERGELYAKH GRANITE MASSIFS, EASTERN YAKUTIA)

O.A. SUSTAVOV¹, D.V. KISELEVA², E.S. SHAGALOV²

¹Ural State Mining University
620144, Russia, Ekaterinburg, Kuibysheva street, 30; e-mail: olsustavov@mail.ru

²The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS
620016, Ekaterinburg, Akademika Vonsovskogo street, 15; e-mail: shagalov@igg.uran.ru

With the use of the methods of the inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS) and infrared spectroscopy, the concentrations of Al, Ti, Li, Ge, B and rare earth elements, and the impurity centers containing group OH^- have been studied in the quartz of veins with tungsten, gold-rare metal and silver mineralization. With similar contents of Al and Ge, the quartz of veins with tungsten mineralization differs from the quartz of gold-rare metal veins by lower concentrations of Ti and higher contents of Li and B. In the early white quartz near salband of the veins with tungsten mineralization concentration $[\text{AlO}_4/\text{LiH}]^0$ the amount of impurity centers is higher than in a later smoky quartz. Rare earth elements spectra of quartz in veins with tungsten mineralization are different from those of the spectra of the quartz of gold-rare metal veins by the presence of the tetrad effect of the M-type, especially by a clear convex tetrad Gd-Tb-Dy-Ho. The quartz of the low-temperature veins with the silver mineralization has a bimodal distribution of Al concentrations — a very high content in early comb quartz and low — in the late coarse-grained quartz; distribution of Li and Ge concentrations is similar.

K e y w o r d s: quartz; tungsten deposits; gold-rare metal deposits; silver deposits; inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS); infrared spectra; rare earth elements.

Кварц, являясь главным минералом ряда рудных месторождений, может содержать хотя и в очень малых количествах широкий набор элементов-примесей [5, 13, 14, 20, 22]. Для определения их содержания в кварце используется химико-спектральный, пламенно-фотометрический, атомно-абсорбционный, электронно-зондовый и другие виды анализа [3, 4, 7, 24]. В последнее время для этой цели начал применяться метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), который позволяет с большой точностью одновременно измерять содержания десятков элементов, в том числе при очень низких их концентрациях [6, 14, 16, 17, 19–21]. Определяемые отмеченными методами содержания элементов-примесей являются важными геохимическими типоморфными признаками кварца, которые используются для изучения эволюции магматических и гидротермальных систем и для разделения кварца, несущего различные типы минерализации [6, 17, 19–22, 24].

Элементы-примеси в кварце могут быть неструктурными (входящими преимущественно в газово-жидкие и твёрдые минеральные включения) и структурными. Отмеченными выше методами определяется суммарное содержание в кварце тех и других примесей. Наряду с этим большой интерес представляет также оценка содержания в кварце отдельных структурных примесей [1, 5, 7, 9, 10, 13, 15]. В виде структурных примесей в кварце преимущественно содержатся Al^{3+} , B^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , замещающие в кристаллической решетке кварца Si^{4+} , а также H^{+} , Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Fe^{2+} , компенсирующие избыточный заряд в интерстициях [5, 13, 17]. Эти примеси — важные структурные типоморфные признаки кварца [1, 5, 7, 9, 10, 13, 15]. В случае жильного кварца они, в частности, могут контролироваться температурой, давлением, составом исходных кварцобразующих растворов, а также скоростью роста кварца [5, 7, 10, 13, 17].

Информация о структурных примесях может быть получена главным образом методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и инфракрасной спектроскопии [5, 13]. Метод ЭПР позволяет производить точную идентификацию структурных примесей и определение их количества. Инфракрасная спектроскопия является эффективным методом изучения водородсодержащих структурных примесей в кварце.

В настоящей статье рассматривается кварц из жил с вольфрамовой, золоторедкометалльной и серебряной минерализацией Беккемского и Эргеляхского гранитных массивов Восточной Якутии. Изучены определенные методом ИСП-МС часто используемые для генетических интерпретаций [3, 6, 14–17, 19–21] содержания в кварце Al , Ti , Li , Ge , B и редкоземельных элементов. Для получения информации о характере структурных примесей,

содержащих группы OH^{-} , анализируются ИК-спектры ряда образцов кварца из упомянутых жил. Задача идентификации и определения количества структурных примесей в кварце с использованием метода электронного парамагнитного резонанса в данном случае не ставилась.

Определения элементов-примесей в кварце методом ИСП-МС проводились в Институте геологии и геохимии УрО РАН на приборе ELAN-9000. Для анализа использовались навески до 50 мг дроблёного кварца, полученные из свежестолбчатых обломков крупных (преимущественно более 10–20 мм в поперечнике) монокристаллических индивидов кварца, в единичных случаях — из обломков мелкозернистого кварца, не содержащего минеральных примесей по данным микроскопических наблюдений. Флюидные включения в изученном кварце в большинстве случаев содержались в относительно небольших количествах.

Измерения ИК-спектров производились в Институте геологии и геохимии УрО РАН на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One фирмы Perkin Elmer при комнатной температуре; препараты — полированные с двух сторон монокристаллические пластинки кварца толщиной 1,5–3 мм.

Геология

Беккемский и Эргеляхский гранитные массивы расположены в юго-восточной части Верхояно-Колымской орогенной области. Эргеляхский массив находится в пределах Тас-Кыстабытского позднемезозойского магматического пояса, представленного крупным Тарынским субвулканом и прерывистой цепью гранитоидов, а Беккемский массив — в непосредственной близости от северо-западной части Тас-Кыстабытского пояса [11].

Беккемский массив (площадь 30 км²) мелового возраста сложен главным образом адаметеллитами. Он относится к интрузиям «поперечных поясов», которые образовывались путём пассивного подъёма по раздвиговым зонам высокотемпературных маловодных гранитоидных расплавов, возникших в глубоких горизонтах коры [11]. Эргеляхский массив позднеюрско-раннелено-окамового возраста (площадь также 30 км²) сложен гранодиоритами, адаметеллитами, гранитами и дайками аплитовидных гранитов и аплитов. Массивы окружены контактовыми роговиками, образовавшимися по верхнетриасовым песчано-глинистым породам. Глубина формирования массивов не превышала 1–2 км [12].

К апикальной части Беккемского массива приурочено одноимённое вольфрамовое месторождение, принадлежащее к вольфрамит-кварцевой формации грейзеново-жильного типа. Месторождение представляет собой систему залегающих в гранитах

крутопадающих турмалин-кварцевых жил с вольфрамитом, окружённых оторочками мусковит-кварцевых и турмалин-кварцевых грейзенов. Кварц в жилах гигантозернистый (индивиды более 2 см): белый, бесцветный, светло- и тёмно-дымчатый, а также буро-черный, почти непрозрачный морион. В некоторых жилах у стенок присутствуют кристаллы белого кварца, цементируемые дымчатым кварцем (рис 1, *а*). Температуры гомогенизации флюидных включений в кварце изученных проб 350—390°C [9].

За пределами вольфрамового месторождения кварцевые жилы в гранитах Беккемского массива встречаются относительно редко и сложены, как и на месторождении, преимущественно гигантозернистым бесцветным и дымчатым стекловидным кварцем. Оторочки видимых метасоматических изменений возле этих жил, не несущих оруденение («безрудных»), отсутствуют; в ряде случаев в жилах отмечаются приальбандовые каймы крупных кристаллов полевого шпата.

К Эргеляхскому гранитному массиву и к прилегающим к нему контактовым роговикам приурочено золоторедкометальное месторождение Эргелях. Кварцевые жилы, несущие золоторедкометальное оруденение (Au-RM-жилы), содержат стекловидный крупно-гигантозернистый и мелкозернистый (зёрна менее 1—2 мм) кварц. Из микроскопического изучения следует, что образование мелкозернистого кварца во многих случаях происходит за счёт перекристаллизации крупно- и гигантозернистого кварца. Мелкозернистый кварц имеет гранобластовую структуру и нередко образует отдельные зёрна или группы зёрен, располагающиеся внутри деформированных индивидов крупнозернистого кварца (рис. 1, *б*). В жилах выделяются мусковит-турмалин-кварцевая, вольфрамит-турмалин-кварцевая, пирротин-лёллингит-данаитовая и золотовисмут-сульфотеллуридная минеральные ассоциации [12]. Температуры гомогенизации флюидных включений в кварце Au-RM-жил 340—360°C [3].

В гранитах Эргеляхского массива залегают также не несущие оруденения жилы крупно—гигантозернистого стекловидного кварца, без околожил-

ных изменений, с каймами крупных кристаллов полевого шпата в альбандах. Одна из жил мощностью 0,7 м, залегающая в аплитовой дайке среди роговиков на контакте с адамеллитами, содержит гигантозернистый кварц дымчатой и слабой синевато-фиолетовой окраски.

К поздним разрывным нарушениям в гранитоидах и контактовых роговиках Эргеляхского массива приурочены кварцевые жилы с серебряной минерализацией (Ag-жилы), в них присутствуют сфалерит, халькопирит, галенит и фрейбергит [12]. Жилы сложены преимущественно гребенчатым кварцем, образованным вытянутыми вдоль оси с расщепленными индивидами, ориентированными субперпендикулярно стенкам жил и границам присутствующих в жилах обломков пород. Температуры гомогенизации флюидных включений в гребенчатом кварце изученных проб 180—240°C. Кроме того, в данных жилах присутствует поздний нерасщепленный крупно-гигантозернистый кварц, который нарастает на гребенчатый кварц (рис. 1, *в*) или образует прожилки в гребенчатом кварце [10].

В дальнейшем кварц с температурами гомогенизации флюидных включений менее 300°C и сложенные им Ag-жилы будем называть «низкотемпературными», а кварц с более высокими температурами гомогенизации и сложенные им остальные рассматриваемые кварцевые жилы, в том числе W и Au-RM жилы, — «высокотемпературными».

Результаты и их обсуждение

Алюминий, титан, литий, германий и бор в кварце. Предваряя рассмотрение результатов измерений, следует отметить, что содержания Al, Li, Ti, Ge и B, измеренные в кварце рассматриваемых жил методом ИСП-МС (табл. 1), сходны с приводимыми в литературе содержаниями этих элементов в аналогичных разновидностях кварца, определёнными другими методами анализа. Так, аналогичные содержания Li в подобных разновидностях высоко- и низкотемпературного кварца касситерит-кварцевой формации отмечены по данным радиографического анализа [4], в дымчатом кварце и морионе — по результатам пламенно-фотометри-

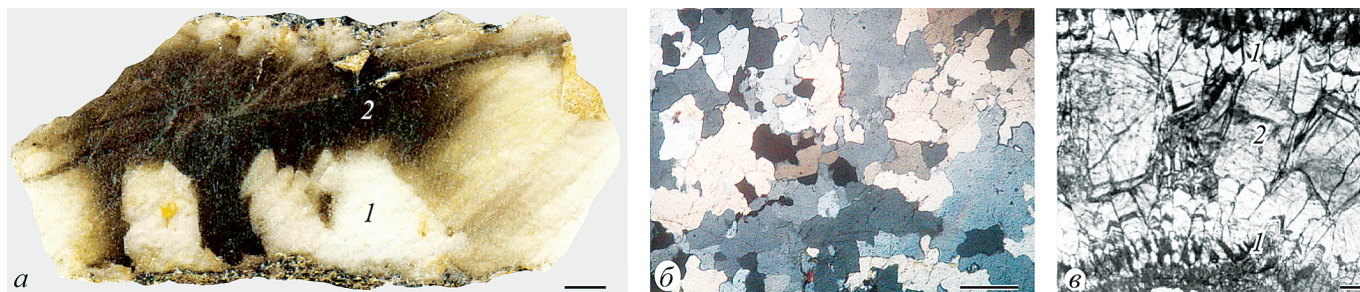


Рис. 1. Структуры кварца в шлифах (*а, в* — без анализатора, *б* — с анализатором): *а* — W-жила (1 — приальбандовые кристаллы белого кварца, 2 — дымчатый кварц), *б* — Au-RM-жила, *в* — Ag-жила (1 — ранний приальбандовый гребенчатый кварц, 2 — поздний крупнозернистый кварц); толщина шлифов — 1 мм (*а, в*) и 0,03 мм (*б*); масштабный отрезок: *а, в* — 5 мм, *б* — 0,5 мм

Таблица 1

Содержание Al, Li, Ti, Ge и B в кварце по данным ИСП-МС

Массив	Жилы	Рудная минерализация	Номер пробы	Кварц	Содержание, ppm				
					Al	Li	Ti	Ge	B
Беккемский	Высокотемпературные	Отсутствует	1	Бесцветный, со слабым синим оттенком	644,7	33,4	31,2	1,1	1,3
			2	Слабодымчатый	673,7	39,7	47,8	1,3	2,3
		Вольфрамовая	3	То же	710,2*	11,6*	27,0*	1,7*	1,4*
			4	Белый, до слабодымчатого	590,1	24,2	18,9	1,8	1,0
			5	Темнодымчатый	652,9*	23,2*	17,2*	1,9*	2,2*
			6	Морион	632,8	13,2	16,2	1,7	1,6
			7	То же	877,7	18,0	30,0	1,9	0,94
Эргеляхский	Высокотемпературные	Отсутствует	8	Со слабой синевато-фиолетовой окраской	567,2	24,2	44,5	0,82	0,15
			9	Серый (замутненный, слабодымчатый)	454,8	15,5	44,7	1,21	0,31
		Золото-редкометаллическая	10	Серый гиганто—мелкозернистый	761,4*	5,8*	32,4*	1,14*	0,66*
			11	Серый мелкозернистый	688,4	15,2	42,6	1,80	0,30
			12	То же	697,8	3,3	32,8	1,18	0,94
	Низкотемпературные	Серебряная	13	Ранний гребенчатый, среднезернистый	1613,5	104,3	28,2	1,9	0,90
			14	То же, индивид длиной 5 см	3475,9	397,8	11,5	4,53	1,47
			15	То же, головка другого индивида	2656,4	220,35	13,7	3,77	1,92
			16	Поздний бесцветный, нарастает на гребенчатый	298,6	0,44	7,8	0,48	0,30
			17	То же	422,7	6,16	9,84	1,40	1,21

Примечание. Пробы 1—9, 16, 17 — крупно—гигантозернистый кварц (индивиды более 10—20 мм в поперечнике); вмещающие породы: 1—7 — граниты, 8 — аплиты, 9, 11—13, 17 — гранодиориты, 9, 10, 14—16 — контактовые роговики; * среднее по двум анализам.

ческого анализа [7]; для кварца Au-TR-жил Эргеляхского месторождения — по данным атомно-абсорбционного метода [3].

Аналогичные содержания Al отмечаются в сходных разновидностях низкотемпературного кварца одного из эпитеpmальных золотосеребряных месторождений по данным электронно-зондового анализа (EPMA) [24], подобные содержания Al и Ti — в высоко- и низкотемпературном гидротермальном кварце медно-порфировых месторождений по результатам масс-спектрометрии с лазерной абляцией проб (LA-ICP-MS) [14, 21].

По данным ИСП-МС в рассматриваемых разновидностях кварца в наиболее высоких количествах, как это обычно свойственно кварцу, содержится примесь Al (табл. 1). Для кварца низкотемпературных Ag-жил характерно бимодальное распределение содержаний Al — очень высокие содержания (до 3475,9 ppm) в раннем гребенчатом кварце и низкие (до 298,6 ppm) — в позднем крупно—гигантозернистом кварце (рис. 2). Подобный характер распределения Al ранее отмечен на ряде низкотемпературных рудных месторождений США [22]. Очень высокие содержания Al (до 2958 ppm) в ранних разновидностях кварца и резко пониженные в поздних наблюдались также в кварц-адуляр-иллитовых жилах на Асачинском эпитеpmальном золотосеребряном месторождении на Камчатке [24].

По данным [14], низкотемпературный кварц с экстремально высокими содержаниями Al образуется при очень высоких скоростях кристаллизации в условиях притока метеорных вод. Подобный кварц мог отлагаться из кислых растворов [8, 22]. В [22] показано, что кислые низкотемпературные (200°C) растворы характеризуются аномально высокой растворимостью Al, что и приводит к образованию высоких концентраций Al в кварце. Выделение в низкотемпературных жилах позднего кварца с низкими содержаниями Al (соответствующего позднему крупно—гигантозернистому кварцу Ag-жил) связывается в [22] с нейтрализацией кислых растворов.

Следует отметить, что в нашем случае поздний крупно—гигантозернистый кварц Ag-жил, которому свойственны низкие содержания Al, резко отличается от раннего гребенчатого кварца с высокими содержаниями Al также по рентгенолюминесценции и ИК-спектрам [10].

Концентрация Li в кварце, во всех случаях более низкая, чем содержание Al, в рассматриваемых пробах кварца в целом увеличивается с ростом содержания Al. Концентрация Li с увеличением содержания Al все более приближается к линии равного количества атомов Al и Li в кварце (рис. 2, А). Атомное отношение Li/Al с увеличением содержания Al растёт от 0,01—0,07 в кварце с наиболее низкими содержаниями Al до 0,29—0,56 в гребен-

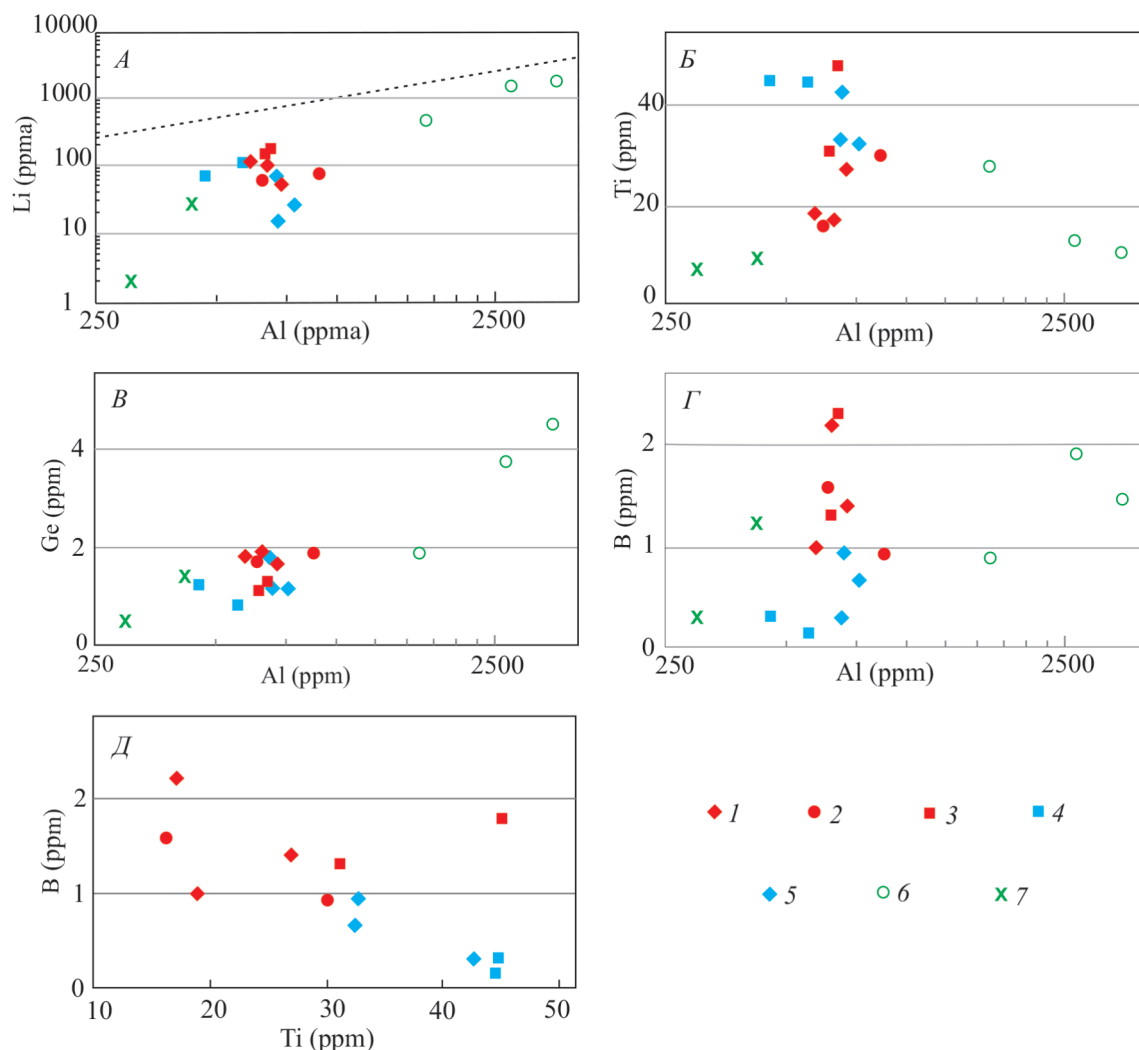


Рис. 2. Соотношения между содержаниями Al, Li (А, пунктир — линия равного количества атомов Al и Li, ppm — число атомов элемента на миллион атомов кремния), Ti, Ge и B в кварце: 1–2 — W-жилы (1 — дымчатый кварц, 2 — морион), 3, 4 — «безрудные» полевошпат-кварцевые жилы Беккемского (3) и Эргеляхского (4) массивов, 5 — Au-RM-жилы, 6, 7 — Ag-жилы (6 — ранний гребенчатый кварц, 7 — поздний крупно-гигантозернистый кварц)

чатом кварце Ag-жил, которому свойственны наиболее высокие содержания Al. Приведённые выше величины атомного отношения Li/Al в гребенчатом кварце близки к таковым (0,35–0,57) в низкотемпературном гидротермальном кварце геотермальных полей [14].

Корреляция между содержаниями Al и Li обычно связывается с присутствием в кварце Li в виде ионов, компенсирующих дефицит положительного заряда при замещении кремния алюминием [14]. Отмеченный выше рост атомного отношения Li/Al с увеличением содержания Al можно считать указанием на то, что с увеличением содержания Al на ионы Li^+ , являющиеся компенсаторами алюминия, приходится всё больший процент от количества присутствующего лития.

В кварце высокотемпературных жил Беккемского массива концентрация Li в целом несколько выше, чем в кварце высокотемпературных жил Эргеляхского массива. При этом в кварце безруд-

ных полевошпат-кварцевых жил содержание Li выше, чем в кварце рудоносных жил.

Наиболее высокие концентрации Ti (до 47,8 ppm) свойственны кварцу высокотемпературных жил, особенно безрудных полевошпат-кварцевых жил. В кварце низкотемпературных жил содержания Ti (рис 2, Б, Д) ниже (7,8–28,2 ppm). Подобная зависимость отмечена для кварцевых жил медно-порфировых месторождений [14, 22]. В кварце высокотемпературных жил Беккемского массива содержания Ti ниже, чем в кварце высокотемпературных жил Эргеляхского массива (рис 2, Б, Д, Г).

Содержание Ge в кварце в целом растёт с увеличением концентрации Al (то же, например, присуще кристаллам горного хрусталя Альп [18]). Самая высокая концентрация Ge свойственна гребенчатому кварцу низкотемпературных Ag-жил. Отношение содержаний Ge/Al в изученных разновидностях кварца 0,001–0,004 (минимальное при высоких содержаниях Al).

Концентрации В в высокотемпературном кварце Беккемского массива выше, чем в высокотемпературном кварце Эргеляхского массива (рис 2, Б, Д, Г); это совпадает с большими количествами в жилах Беккемского массива такого борсодержащего минерала, как турмалин. В кварце высоко- и низкотемпературных жил содержания бора отличаются мало (рис. 2, Г).

Редкоземельные элементы. Как следует из рис. 3 и табл. 2, нормированные спектры РЗЭ изученных разновидностей кварца характеризуются отрицательной европиевой аномалией и несколько повышенным содержанием лёгких лантаноидов.

Спектры РЗЭ кварца W-жил характеризуются тетрадным эффектом М-типа (тетрадный эффект вызывает разделение нормированного по хондриту спектра РЗЭ на четыре округлых сегмента, называемых тетрадами: первая тетрада — La-Ce-Pr-Nd, вторая — (Pm)-Sm-Eu-Gd, третья — Ga-Tb-Dy-Ho, четвертая — Er-Tm-Yb-Lu; тетрадному эффекту М-типа соответствуют выпуклые изгибы тетрад [20]). У кварца W-жил проявлены первая, третья и четвертая выпуклые тетрады. Тетрадный эффект М-типа, свойственный спектрам РЗЭ кварца W-жил (рис. 3), подобен тетрадному эффекту в спектрах

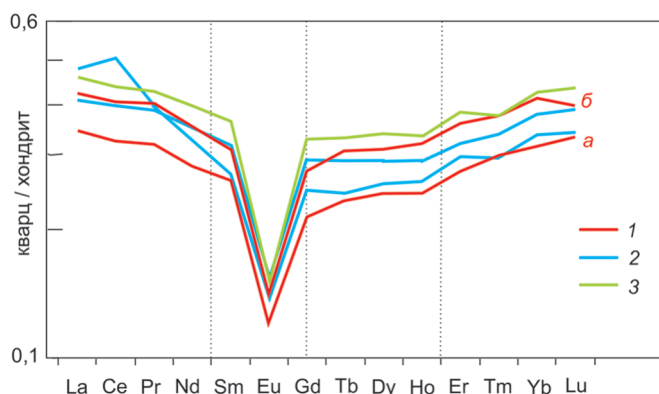


Рис.3. Нормированные по хондриту [23] спектры РЗЭ в кварце (пунктир — границы тетрад): 1 — W-жилы (а — слабодымчатый кварц, проба 3, б — морион, проба 7); 2 — Au-TR-жилы, пробы 10, 12; 3 — Ag-жила, гребенчатый кварц, проба 13

Конфигурация спектра РЗЭ гребенчатого кварца из низкотемпературной Ag-жилы Эргеляхского массива (рис. 3) подобна конфигурации спектров РЗЭ высокотемпературного кварца Au-RM-жил данного массива. Это может указывать на родство источников растворов, влиявших на распределение РЗЭ в кварце Au-RM и Ag жил Эргеляхского массива.

Таблица 2

Содержания РЗЭ в кварце (ppm) по данным ИСП-МС

Номер пробы	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3	0,113	0,279	0,041	0,177	0,053	0,009	0,059	0,012	0,084	0,019	0,062	0,011	0,069	0,011
7	0,138	0,345	0,052	0,220	0,063	0,010	0,077	0,015	0,106	0,025	0,080	0,013	0,090	0,013
10	0,133	0,339	0,050	0,218	0,065	0,011	0,081	0,015	0,100	0,022	0,072	0,012	0,082	0,013
12	0,156	0,439	0,051	0,206	0,055	0,010	0,068	0,012	0,088	0,020	0,067	0,010	0,073	0,012
13	0,150	0,374	0,055	0,247	0,073	0,011	0,090	0,016	0,115	0,026	0,085	0,013	0,093	0,015

Примечание. Описание проб кварца см. в табл. 1 и в подписи к рис. 3.

РЗЭ гранитов, грейзенов и жильных флюоритов олововольфрамового месторождения Циннвальд в Рудных горах [20].

При сходстве общей конфигурации спектров РЗЭ мориона и слабодымчатого кварца, мориону присуща более высокая, чем слабодымчатому кварцу, концентрация РЗЭ (рис. 3).

Форма спектров РЗЭ в кварце Au-RM-жил несколько отлична от таковых кварца W-жил. Тетрадный эффект в спектрах у первых проявлен значительно слабее, чем у кварца W-жил. Особенно кварц Au-RM-жил отличается от кварца W-жил по третьей тетраде Gd-Tb-Dy-Ho, выпуклой у кварца W-жил и плоской или вогнутой у кварца Au-RM-жил (рис. 3). Отношение GdN/TbN в кварце W-жил 0,907; 0,916, а в кварце Au-RM-жил 0,99; 1,01; 1,05. Для одной пробы кварца из Au-RM-жилы отмечена положительная цериевая аномалия, подобная наблюдаемому в «метаморфическом» жильном кварце [20].

Примесные центры, содержащие группы OH⁻.

На ИК-спектрах кварца, снятых в области 3200—3700 см⁻¹, наблюдаются главные полосы поглощения 3380, 3480 и 3595 см⁻¹ и подчинённые максимумы 3430 и 3315 см⁻¹ (рис. 4). Полосы поглощения 3380, 3430 и 3315 см⁻¹ указывают на присутствие [AlO₄/H⁺]⁰ примесных центров — групп OH⁻ в кремнекислородных тетраэдрах, ионы Si⁴⁺ которых замещены ионами Al³⁺; полоса поглощения 3480 см⁻¹ связана с [AlO₄/LiH]⁰ центрами — с колебаниями групп OH⁻, возмущённых межузловыми ионами Li⁺ [5, 13].

Полоса 3595 см⁻¹ на ИК-спектрах кварца W-жил (рис. 4, а, б) может быть обусловлена наличием в кварце бора [15]; это соответствует широкому развиту в W-жилах турмалина. Обозначим, вслед за [15], полосы поглощения 3380 см⁻¹ — AlOH, 3480 см⁻¹ — LiOH, 3595 см⁻¹ — BOH.

Присутствующий в W-жилах ранний призмально-бандовый белый кварц, кристаллы которого це-

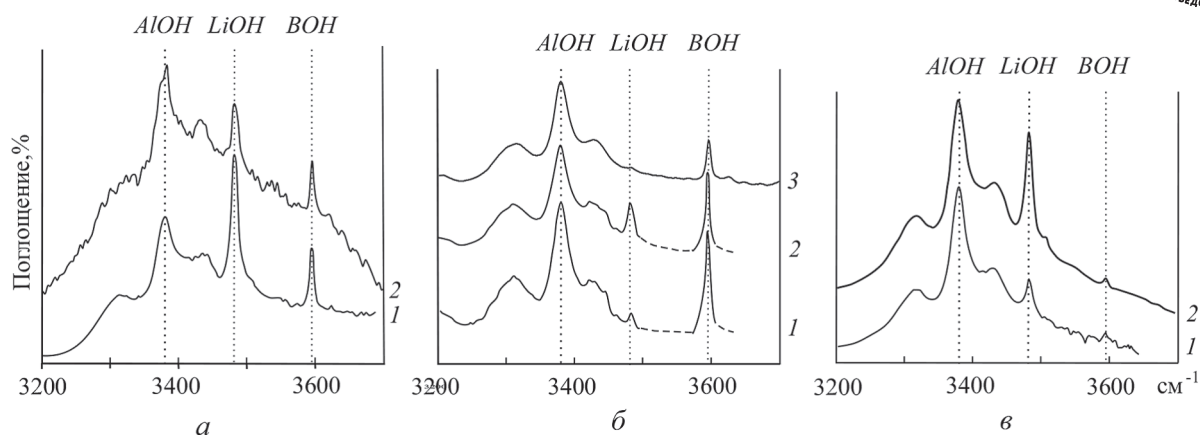


Рис. 4. Инфракрасные спектры высокотемпературного кварца из жил Беккемского (а, б) и Эргеляхского (в) массивов: а — призматический белый кварц (1) и нарастающий на него дымчатый кварц (2) из W-жилы (рис. 1, а), б — морион из W-жил (1, 2 — проба 7, 3 — проба 6), в — дымчатый крупно-мелкозернистый кварц из Au-RM-жилы (1) и гигантозернистый кварц (пр. 8) из «безрудной» полевошпат-кварцевой жилы (2)

ментируются дымчатым кварцем (рис. 1, а), характеризуется ИК-спектром с интенсивной полосой LiOH и более слабым максимумом AlOH, в то время как у цементирующего дымчатого кварца полоса LiOH слабее, чем полоса AlOH (рис. 4, а).

Соотношения между кристаллами раннего белого кварца и более позднего дымчатого кварца в W-жилах внешне сходны с наблюдаемым в камерных пегматитах обрастанием раннего бесцветного сотового кварца дымчатым [5]. Как и в нашем случае, на ИК-спектрах сотового кварца полоса LiOH сильнее, чем полоса AlOH, а в дымчатом кварце — слабее, чем таковая AlOH [5]. Такие соотношения интенсивностей полос AlOH и LiOH показывают, что в том и другом случаях концентрация $[\text{AlO}_4/\text{LiH}]^0$ центров в раннем кварце выше, чем в более позднем дымчатом кварце. По данным термостимулированной люминесценции в раннем белом кварце W-жил выявлены также более высокие, чем у дымчатого кварца, содержания $[\text{AlO}_4/\text{Li}^+]^0$ и $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^0$ центров [9].

На ИК-спектрах мориона W-жил полоса LiOH очень слабая или отсутствует (рис. 4, б) [5]. В кристаллах горного хрусталя Приполярного Урала эта полоса не отмечается на ИК-спектрах при содержаниях лития менее нескольких промиллей [1]. В нашем случае данная полоса отсутствует на ИК-спектре мориона с содержанием 13,2 ppm Li (рис. 4, б, 3). Это может быть связано с наличием в морионе наряду с LiOH-примесными центрами также значительных количеств литийсодержащих примесей, не фиксируемых ИК-спектрами (в частности, по данным рентгенолюминесценции в рассматриваемом морионе возможно присутствие $[\text{AlO}_4/\text{Li}^+]^0$ центров [9]).

Кварц высокотемпературных жил Эргеляхского массива, как и ряд разновидностей высокотемпературного кварца Беккемского массива, характеризуется наличием интенсивного максимума AlOH и более слабой полосы LiOH. При этом полоса BOH, интенсивно проявленная у кварца Беккемского

массива, в высокотемпературном кварце Эргеляхского массива проявлена очень слабо (рис. 4, в). Это отвечает более низким содержаниям в последнем бора по данным ИСП-МС (рис. 2, Г, Д) и меньшим количествам турмалина в высокотемпературных жилах Эргеляхского массива. Корреляция интенсивности полосы BOH и содержания бора в кварце отмечается также в [15], где указано на возможность приближенной оценки по ИК-спектрам количества бора в кварце подобных жил.

ИК-спектры кварца низкотемпературных Ag-жил Эргеляхского массива приведены в [10]: ранний гребенчатый кварц характеризуется наличием интенсивных полос поглощения AlOH и LiOH при отсутствии полосы поглощения BOH, а у позднего кварца Ag-жил намечается лишь слабо выраженная полоса AlOH при отсутствии полос LiOH и BOH. Отсутствие на ИК-спектрах гребенчатого кварца Ag-жил полос BOH (при наличии таких полос в характеризующемся сходными содержаниями бора кварце W-жил) может свидетельствовать о различии форм нахождения бора в кварце W-жил и в гребенчатом кварце Ag-жил.

Выводы

1. Содержание Li в кварце жил с вольфрамовой, золоторедкометалльной и серебряной минерализацией увеличивается с возрастанием концентрации Al; при этом атомное отношение Li/Al растёт от 0,01—0,07 в кварце с низкими содержаниями Al до 0,29—0,56 в кварце с высокими содержаниями Al.
2. При сходных содержаниях Al и Ge кварц жил с вольфрамовой минерализацией отличается от кварца золоторедкометалльных жил более низкими концентрациями Ti и повышенными — Li и бора. Концентрации Ti в кварце высокотемпературных жил с вольфрамовой и золоторедкометалльной минерализацией в целом выше, чем в кварце низкотемпературных сереброносных жил.

3. В кристаллах раннего приальбандового белого кварца жил с вольфрамовой минерализацией, как и в ранних приальбандовых кристаллах сотового кварца камерных пегматитов, концентрация $[AlO_4/LiH]^0$ центров выше, чем в более позднем дымчатом кварце.

4. Полоса 3595 см^{-1} , интенсивно проявленная в ИК-спектрах высокотемпературного кварца жил с вольфрамовой минерализацией, может быть обусловлена наличием в кварце бора; это соответствует широкому развитию в этих жилах борсодержащего минерала — турмалина. На ИК-спектрах высокотемпературного кварца золоторедкометалльных жил указанная полоса проявлена очень слабо, что отвечает более низким содержаниям бора в кварце данных жил и меньшим количествам турмалина в жилах.

5. Спектры РЗЭ кварца жил с вольфрамовой минерализацией характеризуются тетрадным эффектом М-типа. У спектров РЗЭ кварца золоторед-

кометалльных жил тетрадный эффект проявлен значительно слабее. Кварц жил с вольфрамовой минерализацией отличен от кварца золоторедкометалльных жил по тетраде Gd-Tb-Dy-Ho, выпуклой у кварца жил с вольфрамовой минерализацией и плоской или вогнутой у кварца золоторедкометалльных жил.

6. Кварцу низкотемпературных жил с серебряной минерализацией свойственно бимодальное распределение содержаний Al — очень высокие концентрации в раннем гребенчатом кварце и низкие — в позднем крупнозернистом кварце; подобным образом в кварце этих жил распределены содержания Li и Ge.

7. Конфигурация спектра РЗЭ гребенчатого кварца из низкотемпературной жилы с серебряной минерализацией Эргеляхского массива подобна конфигурации спектров РЗЭ кварца высокотемпературных золоторедкометалльных жил того же массива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буканов В.В., Крейскоп В.Н., Маркова Г.А., Цинобер Л.И., Юшкова Г.Е. Особенности инфракрасных спектров пропускания кристаллов природного кварца с различным содержанием лития // Минер. сб. Львов. гос. ун-та. 1969. № 23. Вып. 3. С. 261–269.
2. Гамянин Г.Н. Минералогические аспекты золоторудного оруденения Верхояно-Колымских мезозойд. М.: ГЕОС, 2002. 222 с.
3. Гамянин Г.Н., Прокофьев В.Ю., Горячев Н.А., Бортников Н.С. Флюидные включения в кварце сингранитоидных благороднометалльных месторождений Северо-Востока России // Роль минералогии в познании процессов рудообразования. Матер. годичн. сессии МО РМО. М.: ИГЕМ РАН, 2007. С. 92–97.
4. Доломанова Е.И., Берзина И.Г., Берман И.Б. Распределение лития в некоторых минералах оловорудных месторождений Сибири по данным (n , γ) радиографии // Тр. Минер. музея АН СССР. 1976. Вып. 25. С. 147–152.
5. Павлишин В.И. Типоморфизм кварца, слюды и полевых шпатов в эндогенных образованиях. Киев: Наук. думка, 1983. 232 с.
6. Светова Е.Н., Светов С.А., Данилевская Л.А. Редкие и редкоземельные элементы в кварце как индикаторы условий минералообразования // Тр. Карельск. научн. центра РАН. 2012. № 3. С. 137–144.
7. Ставров О.Д., Моисеев Б.М., Раков Л.Т. Исследование зависимости между концентрациями алюминиевых центров и содержанием в природных кварцах щелочных элементов // Геохимия. 1978. № 3. С. 333–338.
8. Сустанов О.А. Расщепление кварца при формировании золото-серебряного оруденения в терригенных толщах (Восточная Якутия) // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318, № 3. С. 717–720.
9. Сустанов О.А. Кварц грейзенового вольфрамитового месторождения Беккем (Восточная Якутия): ИК-спектры, рентгено- и термолуминесценция // Зап. Росийск. минер. общ-ва. 2007. № 3. С. 104–113.
10. Сустанов О.А. Некоторые разновидности кварца эпitherмальных серебряных проявлений Тас-Кыстабытского магматического пояса (Якутия): строение агрегатов, ИК-спектры, рентгенолуминесценция // Изв. вузов. Геол. и разведка. 2015. № 6. С. 45–49.
11. Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия). М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. 571 с.
12. Условия зарождения и эволюции гранитоидных золоторудно-магматических систем в мезозойдах Северо-Востока Азии / Г.Н. Гамянин, Н.А. Горячев, А.Г. Бахарев и др. Магадан, 2003. 196 с.
13. Юргенсон Г.А. Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 1984. 149 с.
14. Allan M.M., Yardley B.W.D. Tracking meteoric infiltration into a magmatic-hydrothermal system: A cathodoluminescence, oxygen isotope and trace element study of quartz from Mt. Leyshon, Australia // Chem. Geol. 2007. Vol. 240. P. 343–360.
15. Baron M.A., Stalder R., Konzett J., Hauzenberger C.A. OH-point defects in quartz in B- and Li-bearing systems and their application to pegmatites // Phys. Chem. Minerals. 2014. DOI 10.1007/s00269-014-0699-4.
16. Beurlen H., Muller A., Silva D., Da Silva M.R.R. Petrogenetic significance of trace-element concentrations in quartz from pegmatites of the Borborema pegmatite province, Northeastern Brazil // Miner. Mag. 2011. Vol. 75. N 5. P. 2703–2719.
17. Drivenes K., Larsen R.B., Muller A., Sorensen B.E. Crystallization and uplift path of late Variscan granites evidenced by quartz chemistry and fluid inclusions: Example from the Land's End granite, SW England // Lithos. 2016. Vol. 252–253. P. 57–75.
18. Jourdan A.L., Vennemann T.W., Mullis J., Ramseier K., Spiers C.J. Evidence of growth and sector zoning in hydrothermal quartz from Alpine veins // Eur. Jour. Mineral. 2009. Vol. 21. № 1. P. 219–231.
19. Monecke T., Kempe U., Gotze J. Genetic significance of trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study // Earth. Planet. Sci. Letters. 2002. Vol. 202. N 3–4. P. 709–724.
20. Monecke T., Dulski P., Kempe U. Origin of convex tetrads in rare earth element patterns of hydrothermally altered siliceous igneous rocks from the Zinnwald Sn–W deposit, Germany // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. Vol. 71. P. 335–353.
21. Rusk B.G., Reed M.H., Dilles J.H., Kent A.J.R. Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana // Amer. Miner. 2006. V. 91. P. 1300–1312.
22. Rusk B.G., Lowers H.A., Reed M.H. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation // Geology. 2008. Vol. 36. № 7. P. 547–550.
23. Sun S.S. Chemical composition and origin of the earth's primitive mantle // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 179–192.
24. Takahashi R., Muller A., Matsueda H. et al. Cathodoluminescence and trace elements in quartz: Clues to metal precipitation mechanisms at the Asachinskoe gold deposit in Kamchatka // Okada, H., Mawatari, S.F., Suzuki, N. and Gautam, P. (eds.). Origin and Evolution of Natural Diversity, Proc. Intern. Sympos. Sapporo, 2007. P. 175–184.