

УДК 553.493.45:549.514.51:543.429.22

**В. П. Лютоев, В. И. Силаев**

## **Типоморфизм парамагнитных центров в структуре кварца из уральского редкометалльного месторождения**

Исследованы спектры ЭПР важнейших примесных и вакансионных центров в кварце горных пород и руд эталонного для активных континентальных окраин редкометалльного жильно-грейзенового месторождения. Установлено, что состав и количество ионов, замещающих кремний, характер распределения в кварце структурных примесей служат чувствительным индикатором условий минералообразования.

vlutoev@geo.komisc.ru

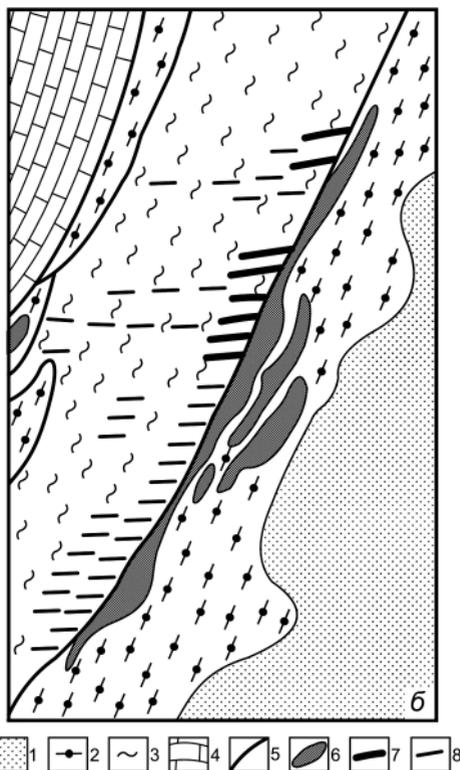
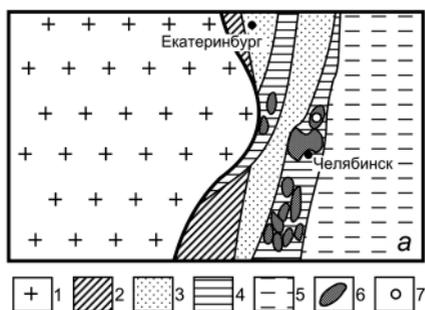
По данным многочисленных исследований, в качестве типоморфных свойств кварца могут рассматриваться парамагнитные центры, появление которых в кристаллической структуре обусловлено изоморфными замещениями ионов кремния ионами  $Al^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  [3, 20]. При этом концентрация Al- и Ge-центров в кварце не только служит генетическим маркером, но и выступает в качестве эффективного поисково-оценочного признака [9, 15, 18, 32]. Известно, например, что максимальное содержание в кварце упомянутых выше центров наблюдается в редкометалльных пегматитах, убывая при переходе от них к относительно малоглубинным постмагматическим месторождениям альбититового, скарнового и грейзенового типов. Хорошо также известно, что германиевые центры имеют большую, в сравнении с алюминиевыми центрами, норму реакции на интенсивность редкометалльного оруденения, что объясняется более высоким сродством германия с летучими компонентами, прежде всего с фтором, способствующими рудообразованию [11].

Ранее нами было выявлено устойчивое обогащение кварца алюминиевыми и особенно германиевыми центрами в пегматоидных и аплитовидных образованиях, широко развитых в глубинных инфракрустальных комплексах архея Балтийского щита. В кварце из амфиболитов германиевые центры присутствуют, напротив, в минимальном количестве. При этом удалось доказать, что перераспределение структурного германия в пользу кварца пегматоидов происходило на фоне в целом изохимического процесса гранитизации докембрийских гнейсов [14, 33].

**Объекты исследований.** В настоящей работе геологические закономерности образования структурных дефектов в кварце трактуются на основе результатов изучения Боёвского вольфрам-бериллиевого жильно-грейзенового месторождения на Среднем Урале, отнесенного по итогам разведки к грейзеновому мусковит-флюорит-берилловому типу [31]. В последнее время было показано, что этот объект можно рассматривать и в более широком геолого-генетическом контексте как закономерное звено генеральной минералого-геохимической эволюции редкометалльных магмато-флюидогенных систем [12, 13].

В рамках традиционной геолого-промышленной классификации Боёвское месторождение соответствует типу геосинклинально-посторогенных гидротермально-метасоматических месторождений, специализированных на Be, REE, W, Cs, Sn [1]. Согласно современным геодинамическим воззрениям [29, 30], этот объект, рас-

Рис. 1. Геотектоническая позиция (а), по Г. Б. Ферштатеру [29], и схема геологического строения (б), по Е. П. Шпанову с соавторами [31], Боёвского вольфрам-бериллиевого месторождения. Условные обозначения на а: 1 – пассивная континентальная окраина, 2 – островодужная окраина, 3 – активная континентальная окраина, 4 – активизированные континентальные блоки, 5 – Зауралье, 6 – гранитоидные массивы, 7 – Боёвское месторождение. Условные обозначения на б: 1–4 – свиты песчано-сланцевая (1), карбонатно-сланцевая (2), амфиболит-гнейс-сланцевая (3), карбонатная (4); 5 – тектонические нарушения; 6 – субпластовые тела бериллиеносных грейзенов; 7, 8 – кварцевые жилы с вольфрамитовым (7) и шеелитовым оруденением (8)



положенный на восточном склоне Урала в пределах гранитизированного континентального блока (рис. 1, а), представляет собой результат редкометалльного рудообразования в условиях активной континентальной окраины андийского типа. Непосредственная геологическая позиция рассматриваемого месторождения определяется его приуроченностью к крупному Шиловско-Коневскому гранитному массиву, прорывающему толщу сложно дислоцированных и метаморфизованных вулканогенно-осадочных пород среднепалеозойского возраста [10].

В районе Боёвского месторождения упомянутая толща смята в опрокинутую к западу антиклинальную складку общепалеозойского простираения, в ядре которой обнажаются амфиболиты и амфибол-биотитовые сланцы, а на крыльях – карбонатно-песчано-сланцевые (висячее крыло) и сланцево-карбонатные (лежащее крыло) породы (рис. 1, б). Складка характеризуется сложным тектоническим срывом крыльев, что, очевидно, и послужило важнейшей предпосылкой для развития здесь процессов метасоматоза и гидротермальной минерализации.

Основное редкометалльное оруденение на Боёвском месторождении представлено субсогласными платообразными залежами бериллсодержащих флюорит-кварц-мусковитовых и кварц-мусковитовых грейзенов, наложенных на породы амфиболитовой и карбонатно-песчано-сланцевой свит [5, 31]. С упомянутыми метасоматитами пространственно и генетически сопряжены кварцевые жилы и прожилки с включениями грейзеновых ксенолитов и кварц-сланцевыми оторочками – так называемыми околожилными грейзенами. Кроме того, на исследуемом объекте получила развитие система поперечных кварц-вольфрамитовых и кварц-шеелитовых жил, приуроченных к оперяющим трещинам отрыва и скола. Простираение рудных жил составляет 300–330°, падение – крутое на северо-восток [22]. По данным гравииоразведки, кровля гранитного интрузива находится непосредственно под месторождением на глубине 1–1,5 км, а ближайшие его выходы на поверхность наблюдаются в 5 км западнее [10, 31].

Химический состав основных типов материнских и метасоматических горных пород исследуемого месторождения приведен в табл. 1. Результаты анализа показывают, что протолитами для большей части амфиболитов и амфибол-биотитовых сланцев, в значительной степени послуживших субстратом для грейзенизации, были высокоглиноземистые и относительно маложелезистые монцогаббро и трахибазальты (шошониты) с калиевым типом щелочности. Реже в качестве протолитов выступали, вероятно, щелочно-ультраосновные породы, близкие к мелилититам или мелилитолитам с натриевым типом щелочности. В процессе формирования субпластовых метасоматических залежей происходила закономерная и довольно контрастная перегруппировка редких элементов, в ходе которой содержание наиболее гранитофильных из них (Be, Rb, W, Pb, F) возрастало, неуклонно приближаясь к промышленным значениям [25], а содержание Sc, Zr, REE, напротив, сокращалось. Очевидно, что эта закономерность вполне коррелируется как с грейзеновым характером рудообразующего метасоматоза, так и с присущими исследуемому объекту геохимическими признаками так называемой гранит-лейкогранитовой редкометалльной формации [7].

Оруденение на Боёвском месторождении подразделяется на два типа — бериллиевый в субпластовых залежах грейзенов и преимущественно вольфрамовый в кварцевых жилах. При этом в жилах, сопряженных с грейзенами, часто присутствуют берилл, топаз и флюорит, а в пространственно обособленных от грейзенов

**Таблица 1. Химический состав (мас. %) и содержание важнейших элементов-примесей (г/т) в горных породах и рудах Боёвского вольфрам-бериллиевого месторождения**

Компо- нент	1	2	3	6	4	5	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	50,72	42,08	48,64	49,68	57,62	48,72	49,66	47,02	65,36
TiO <sub>2</sub>	1,29	1,2	1,43	1,23	1,14	0,95	1,56	0,24	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,77	18,19	18,6	18,46	16,17	17,84	20,77	22,52	12,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,45	20,31	12,81	12,11	9,23	7,57	8,32	5,01	2,82
MgO	2,94	3,65	3,96	3,02	2,95	2,73	3,1	2,07	1,45
MnO	0,16	0,59	0,2	0,3	0,14	0,11	0,16	0,15	0,25
CaO	6,10	10,21	5,32	7,65	4,21	6,88	2	6,99	6,32
Na <sub>2</sub> O	3,57	1,58	2,66	2,54	2,2	0,33	0,73	0,28	0,23
K <sub>2</sub> O	3,74	0,35	2,88	0,29	2,91	6,64	8,05	8,05	4,74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,34	0,25	0,26	0,23	0,19	0,25	0,15	0,08	0,03
П. п. п.	2,39	2	3,28	4,03	2,99	7,41	4,92	6,32	4,95
Сумма	100,47	100,41	100,04	99,54	99,75	99,49	99,42	98,73	98,65
H <sub>2</sub> O	0,43	0,31	0,5	0,75	0,33	0,15	0,28	0,22	0,1
CO <sub>2</sub>	0,1	0,12	0,15	0,13	0,21	0,16	0,16	0,31	0,66
K <sub>2</sub> O + +Na <sub>2</sub> O	7,31	1,93	5,54	2,83	5,11	6,97	8,78	8,33	4,94
Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	0,95	4,51	0,92	8,76	0,76	0,05	0,09	0,03	0,05
*Sc	24	32	30	32	30	17	He опр.	10	3
*Zr	54	23	31	2	26	48	" "	13	2
*Pb	10	22	43	15	90	47	" "	130	> 20000
*Be	3,6	1,2	3,7	39	320	2,7	160	99	11
*W	6	13	27	300	120	He опр.	540	810	2200
*REE	81	96	107	58	71	78	79	32	11
**Li	69	39	96	41	110	280	He опр.	180	51
**Rb	150	15	330	29	300	950	" "	950	520
***F, %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	1,5	" "	1,1	2,8

П р и м е ч а н и е. 1 — гнейс биотит-плагноклазовый; 2 — амфиболит гранатовый; 3 — амфиболит; 4 — амфиболит осветленный; 5 — амфиболит сильно измененный, пиритизированный; 6 — эпидозит апоамфиболитовый; 7 — метасоматит апоамфиболитовый, пористый; 8 — грейзен апоамфиболитовый берилл-флюорит-кварц-мусковитовый; 9 — флюорит-кварц-мусковитовые оторочки у кварцевых жил. *Методы определения:* \*оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (Т. Н. Тарасова), \*\*атомно-абсорбционная спектрофотометрия (О. В. Кокшарова), \*\*\*спектральный колочественный анализ (Т. И. Иванова).

кварцевых жилах — вольфрамит, шеелит и галенит. Как известно, такое разделение продуктивных компонентов вообще характерно для комплексных редкометалльных месторождений [27], объясняясь латеральной и вертикальной дифференциацией гранитогенных летучих компонентов [28].

Вольфрамит в рудных жилах сильно марганцовистый, что показано следующей эмпирической формулой  $(\text{Fe}_{0,17-0,58}\text{Mn}_{0,57-0,73}\text{Mg}_{0,06-0,14})[\text{WO}_4]$ . Содержание гюбнеритового минала в нем колеблется от 47 до 74 мол. %, соответствуя составу вольфрамита из среднетемпературных гидротермальных месторождений [4]. Важнейшая особенность боёвского вольфрамита — его необычное обогащение магнием почти до 2 мас. % MgO, обусловленное, вероятно, повышенной магнезиальностью вмещающих жилы метаморфических пород. Характерными примесями к магнезиально-марганцовистому вольфрамиту в поперечных жилах выступают шеелит состава  $(\text{Ca}_{0,72-0,81}\text{Mg}_{0-0,09}\text{Mn}_{0-0,04}\text{Fe}_{0-0,02})[\text{WO}_4]$  и серебродержащий галенит. В последнем содержание серебра достигает 4,5 мас. %, что, как правило, встречается только в галените, обогащенном висмутом [8, 17, 19]. Следует отметить, что столь значительное обогащение исследуемого галенита эндокриптным серебром, легко теряемым даже при непродолжительном нагревании [23], свидетельствует о том, что вольфрамоносные жилы на Боёвском месторождении после своего образования не претерпевали прогрева.

Проведенные физико-химические исследования показали, что в ряду амфиболиты → амфиболиты гидротермально измененные → грейзены происходит последовательное уменьшение рН и возрастание Eh суспензий, однозначно указывающие на кислотный характер рудообразующего метасоматоза. Аналогичные параметры для кварц-вольфрамитовых жил свидетельствуют о нейтрально-слабощелочных и более восстановительных условиях их образования [24]. Все это в целом хорошо согласуется с моделью формирования жильно-грейзеновых редкометалльных месторождений в два этапа [6] — *ранний* кислотно-окислительный (бериллиеносные флюорит-кварц-мусковитовые грейзены) и *поздний* восстановительно-слабощелочной (кварцевые жилы с шеелит-вольфрамитовым оруденением).

В качестве непосредственных объектов исследования нами использованы пробы кварца из берилл-флюорит-кварц-мусковитовых грейзенов; флюорит-кварц-мусковитовых оторочек у кварцевых жил, сопряженных с грейзенами; кварцевых жил с ксенолитами грейзенов и гнездами крупночешуйчатого мусковита; кварцевых жил с линзо- и прожилковидными выделениями позднего мусковита; поперечных кварцевых жил с галенит-шеелит-вольфрамитовой минерализацией; безрудных кварцевых жил, отобранных за пределами месторождения (табл. 2). Методом ЭПР

Таблица 2. Концентрации ( $10^{15}$  спин/г) парамагнитных центров в кварце из редкометалльных грейзенов и жил на Боёвском вольфрам-бериллиевом месторождении

Номер образца	Характеристика пород	Парамагнитные центры			
		$[\text{AlO}_4]^0$	$[\text{GeO}_4\text{Li}^{+}]^0$	$E_1'$	$E_1' + E_2'$
СХ-06-18	Грейзен	192	2,33	0,74	2,9
СХ-06-23	Флюорит-кварц-мусковитовая оторочка у кварцевой жилы ("околожильный грейзен")	113	1,20	0,50	2,4
СХ-06-13	Жила кварцевая с ксенолитами грейзена	118	0,59	0,39	2,7
СХ-06-38	Жила кварцевая с прожилками параллельно-пластинчатых агрегатов позднего мусковита	49	0,02	0,37	1,6
СХ-06-39	Жила кварцевая с шеелит-вольфрамитовой минерализацией	43	0,37	0,18	2,4
СХ-06-40	Жила кварцевая безрудная	41	0,09	0,24	3,0

П р и м е ч а н и е. Концентрацию центров  $E_1'$  измеряли в термоактивированном кварце, а суммарную концентрацию центров  $E_1' + E_2'$  определяли после  $\gamma$ -облучения кварца дозой 0,5 Мрад.

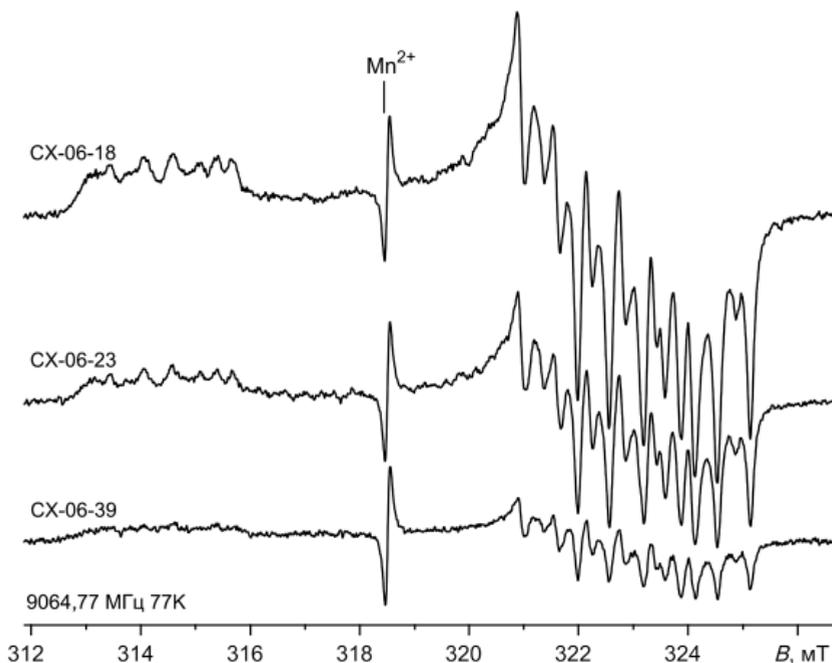


Рис. 2. Спектры ЭПР  $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -центров в образцах исследуемого кварца,  $\gamma$ -облученных дозой 30 Мрад.  $\text{Mn}^{2+}$  — сигнал от референтного образца. Спектры нормированы по интенсивности линии  $\text{Mn}^{2+}$  и массе образца (95 мг)

во всех этих пробах были оценены значения концентрации Al-, Ge-центров, а также центров вакансионного типа —  $E_1'$ , концентрация которых зависит от радиоактивности вмещающих пород и времени существования кварца с момента его кристаллизации или прогрева, т. е. от аккумулярованной дозы облучения.

**Методика исследований.** Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре SE/X-2547 (*RadioPAN*, Польша) от порошковых препаратов, в режимах, оптимальных для выявления минимального количества Ge-центров (комнатная температура, мощность СВЧ — 40 мВт,  $B_m = 0,1$  мТ, масса образца — около 200 мг) и Al-центров (77 К, мощность СВЧ — 7 мВт,  $B_m = 0,1$  мТ, масса образца — около 100 мг). Для нормирования интенсивности спектров использовалась линия ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  от референтного образца MgO, ампула с которым была закреплена на стенке резонатора. Температура корпуса резонатора стабилизировалась на уровне 290 К. В качестве мер абсолютной концентрации использовали набор отраслевых кварцевых эталонов (ВИМС) и стандартный образец ДФПГ. Погрешности оценки абсолютной и относительной концентрации центров достигали, соответственно, 25–30 и 10–15 %.

Парамагнитные состояния Al- и Ge-дефектов возбуждались с помощью  $\gamma$ -излучения на установке МРХ- $\gamma$ -20 (изотоп  $^{60}\text{Co}$ , СПБГТИ(ТУ)) при комнатной температуре. Дозы облучения для обнаружения Ge- и Al-центров составляли, соответственно, 0,5 Мрад (мощность дозы — 20 рад/с) и 30 Мрад (мощность дозы — 70 рад/с), что приближается к условиям насыщения [21]. Для исключения влияния природной радиации на результаты лабораторного облучения кварц был предварительно отожжен при 520 °С. В целях определения концентрации  $E_1'$ -центров использовалась их термоактивация при 300 °С в течение 10 мин в соответствии с известной рекомендацией [16]. Кроме того, концентрация  $E_1'$  была измерена в препаратах, облученных низкой дозой 0,5 Мрад.

**Результаты.** Парамагнитные Al-, Ge-,  $E_1'$ -центры были зарегистрированы нами во всех исследованных образцах, подвергнутых радиационно-термической

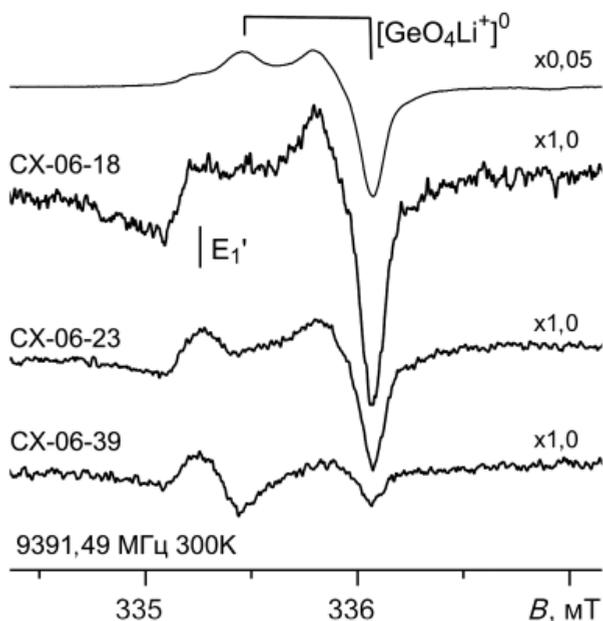


Рис. 3. Спектры ЭПР  $[\text{GeO}_4\text{Li}^+]^0$ -центров в образцах кварца, облученных дозой 0,5 Мрад. Верхний спектр — пегматитовый кварц из Карелии, коэффициент усиления в 20 раз меньше, чем для других спектров

активации. Результаты соответствующих оценок приведены в табл. 2. После нормирования спектров ЭПР парамагнитных  $[\text{AlO}_4]^{0-}$  центров на интенсивность референтной линии  $\text{Mn}^{2+}$  и навеску образцов выявилась четкая тенденция сокращения интенсивности сигнала в направлении от кварца из грейзенов к кварцу из жил, сопряженных с грейзенами, а затем строго последовательно к кварцу из вольфрамоносных и безрудных жил (рис. 2). При этом соответствующие значения концентрации алюминиевых центров изменяются в пять раз — от  $2 \cdot 10^{17}$  до  $0,4 \cdot 10^{17}$  спин/г. Следует, однако, подчеркнуть, что максимальное значение концентрации Al-центров, полученное для кварца из боёвских апоамфиболитовых грейзенов, на порядок уступает таковому для кварца из бериллиеносных грейзенов, образованных за счет кислых алюмосиликатных пород [11].

В кварце из грейзеноподобной оторочки и жилы с грейзеновыми ксенолитами концентрация центров  $[\text{AlO}_4]^{0-}$  составляет около  $1,2 \cdot 10^{17}$  спин/г, что более чем в полтора раза ниже таковой в кварце из собственно грейзенов, но почти втрое выше, чем в кварце из поперечных жил с вольфрамовым оруденением. Также привлекает внимание, что кварц из жилы с параллельно-пластинчатыми выделениями позднего мусковита (СХ-06-38) также сильно обеднен алюминиевыми центрами, приближаясь по этому свойству к кварцу из поперечных рудных жил, обособленных от грейзенов.

Германиевые парамагнитные центры в исследуемом кварце представлены литиевой разновидностью —  $[\text{GeO}_4\text{Li}^+]^0$  (рис. 3). Обычно в природном кварце на эту разновидность приходится до 80 % общей концентрации Ge-центров [20]. В нашем случае вариация концентрации Ge-центров в два раза превышает разброс концентрации Al-центров, достигая относительного максимума в кварце из грейзенов. Это довольно близко совпадает с опубликованными данными изучения бериллиеносных грейзенов, развивающихся по кислым алюмосиликатным породам [11], но на порядок уступает концентрации германиевых центров в кварце из карельских пегматитов (рис. 3).

Минимальное значение концентрации германиевых центров зафиксировано для кварца из жилы с выделениями позднего мусковита (СХ-06-38). Образцы квар-

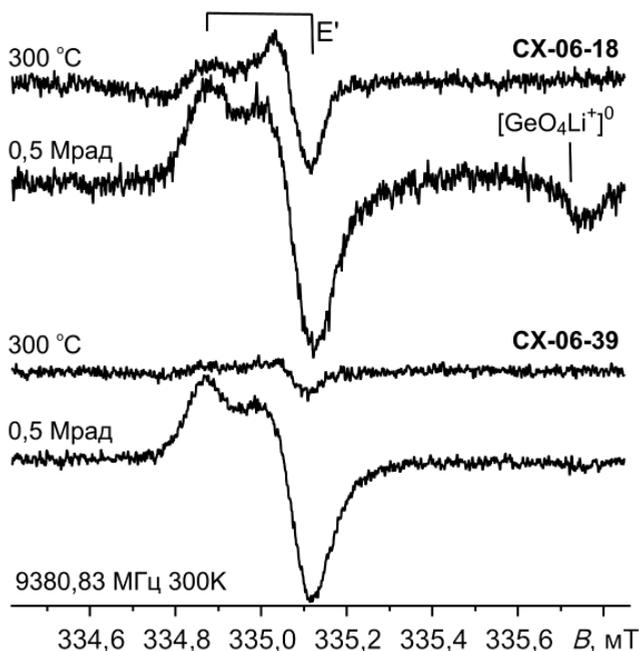


Рис. 4. Спектры ЭПР  $E'$ -центров в термоактивированном ( $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 10 мин) и облученном дозой  $0,5\text{ Мрад}$  кварце грейзена (обр. CX-06-18) и секущей грейзен W-содержащей жилы (обр. CX-06-18). Усиления для всех спектров одинаковы, мощность СВЧ —  $0,2\text{ мВт}$ , амплитуда модуляции —  $0,1\text{ мТ}$ , навеска —  $200\text{ мг}$

ца из грейзеноподобной оторочки и поперечных вольфрамоносных жил характеризуются промежуточными значениями (табл. 2). Исключением из этого ряда служит кварц из безрудных жил, выявленных за пределами Боёвского месторождения. В этом минерале концентрация германиевых центров не превышает фоновой. Таким образом, различия исследованных нами генетических разновидностей кварца по концентрации Ge-центров оказались гораздо более контрастными, чем по концентрации Al-центров, как это следует и из результатов, приведенных [2].

Типичные спектры  $E'$ -центров в кварце представлены на рис. 4. Согласно полученным данным, в термоактивированном кварце исследуемого объекта выявляются только центры  $E'_1$ , которые, как известно, могут служить признаком природного  $\gamma$ -облучения минералов. После лабораторного облучения концентрация  $E'$ -центров в образцах кварца резко повышается. Соответствующий ЭПР сигнал, судя по форме линии, является суперпозицией вкладов  $E'_1$ -центров и их протонных разновидностей —  $E'_2$ -центров. Значения концентрации  $E'_1$ -центров в кварце из грейзена, измеренные после облучения и термоактивации, существенно превышают фоновое значение  $1,7 \cdot 10^{14}$  спин/г [21]. Кварц из рудных и безрудных жил, напротив, характеризуется лишь фоновой концентрацией термоактивированных  $E'_1$ -центров. Таким образом, количество  $E'_1$ -центров, зарегистрированных в термоактивированных образцах, последовательно сокращается в направлении от грейзенов к грейзеноподобным оторочкам, жилам с грейзеновыми ксенолитами и далее к рудным и безрудным жилам.

Значения концентрации  $E'$ -центров, выявляющихся в облученных образцах, в 2–10 раз превышают таковые для термоактивированного кварца, но при этом практически постоянны, составляя около  $3 \cdot 10^{15}$  спин/г. Исключением здесь служит кварц из жилы с выделениями позднего мусковита (CX-06-38), в котором концентрация гамма-стимулированных центров  $E'_1 + E'_2$  минимальна.

**Обсуждение.** Данные, полученные при ЭПР-исследовании синтетического и природного кварца, показывают, что концентрация в нем структурных примесей

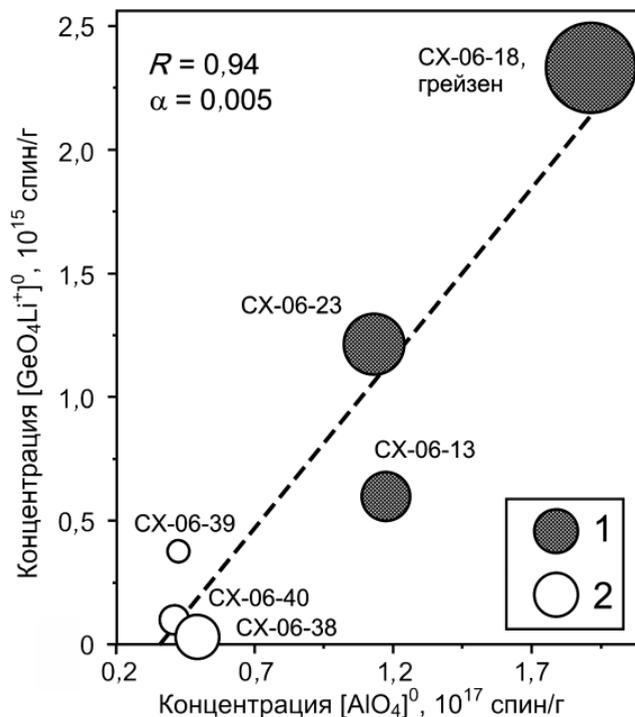


Рис. 5. Диаграмма концентрации парамагнитных центров в кварце из метасоматитов и жил: 1 — грейзены и кварцевые жилы, сопряженные с грейзенами, 2 — рудные и безрудные жилы, обособленные от грейзенов. Диаметр маркера пропорционален концентрации  $E_1'$ -центров

алюминия и германия находится в сложной аддитивной зависимости от химической обстановки в среде минералообразования, термодинамических параметров, характера и интенсивности эпигенетических изменений. Однако при всем этом между соответствующими парамагнитными центрами в кварце практически всегда выявляется прямая корреляция [11, 15]. В случае Боёвского месторождения особенно сильная связь обнаруживается между Ge- и Al-центрами, коэффициент которой составляет 0,94. Мы полагаем, что этот факт можно рассматривать как указание на единое происхождение соответствующих структурных примесей в исследуемом кварце.

В кварце Боёвского месторождения реализуется сильная тенденция последовательного снижения концентрации Al- и Ge-центров в направлении от ранних высокотемпературных и кислотных метасоматитов с бериллиевым оруденением к более поздним среднетемпературным вольфрамоносным жилам и далее к безрудным жилам, получившим развитие за пределами месторождения (рис. 5). Упомянутую тенденцию можно, вероятно, трактовать как непрерывную, на что указывают промежуточные значения концентрации парамагнитных центров в кварце из грейзеноподобных оторочек и жил с грейзеновыми ксенолитами. При этом, однако, следует учитывать, что градиент сокращения в указанном выше направлении концентрации германиевых центров более чем на порядок выше, чем соответствующий градиент изменения концентрации алюминиевых центров. Из этого следует, что кварц грейзенов по сравнению с кварцем жил сильно обогащен именно германиевыми центрами, концентрация которых при переходе к жилам снижается гораздо быстрее, чем концентрация алюминиевых. Причина такой диспропорции состоит, очевидно, в различиях кислотно-основных свойств замещающих кремний химических элементов. В кислотной обстановке грейзенизации преобладает активность более кислотного германия, а в нейтрально-слабощелочной — более

щелочного алюминия. Весьма показательно, что похожая закономерность выявляется и в экспериментах [2, 26].

Полученные нами результаты также свидетельствуют о весьма сильной прямой корреляции между примесными центрами и вакансионными центрами радиационной природы. Например, коэффициент парной корреляции между Al- и  $E_1'$ -центрами достигает в нашем случае 0,94, а коэффициент корреляции между  $E_1'$ - и Ge-центрами — 0,91. При этом концентрации  $E'$ -центров в термоактивированном и облученном кварце не коррелируются. Следует подчеркнуть, что обнаруживающаяся корреляция между примесными и вакансионными центрами косвенная, поскольку происхождение этих дефектов различно. Как известно, концентрация  $E_1'$ -центров в минералах определяется лишь дозой природного облучения и временем экспозиции. За начальный момент их появления принимается время достижения минералом нормальной температуры. Повторный длительный прогрев кварца до 300–400 °С приводит к исчезновению предцентров (вакансий кислорода) и, следовательно, дезактивации образцов.

В настоящее время у нас нет сведений о действительной дозе естественного облучения пород исследуемого месторождения. Однако некоторые выводы из анализа  $E_1'$ -центров в кварце все же можно сделать. В частности, мы приходим к заключению о том, что высокая концентрация  $E_1'$ -центров в кварце из грейзенов свидетельствует о достаточно высоком здесь радиационном фоне, заметно сокращающемся при выходе за пределы Боёвского месторождения. Почти вдвое более низкая, чем в кварце из грейзенов, концентрация  $E_1'$ -центров в кварце из жил, сопряженных с грейзенами, говорит о том, что эти горные породы после своего образования не подвергались отжигу, а температура кристаллизации кварца в упомянутых жилах не превышала 300–400 °С. В целом постоянство суммарной концентрации радиационных  $E'$ -центров ( $E_1' + E_2'$ -центров) в кварце из различных типов боёвских жил дает основание отнести последние к единой гидротермальной системе, формировавшейся в более или менее однородной радиационно-термической обстановке.

Таким образом, проведенные исследования со всей очевидностью подтверждают генетическую информативность ЭПР-спектроскопических свойств кварца. Становится очевидным, что состав и количество ионов, замещающих в нем кремний, характер распределения структурных примесей служат чувствительным индикатором условий минералообразования, в особенности кислотности-щелочности. Последнее обусловлено тем, что замещающие кремний ионы  $Ge^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  существенно различаются по своим кислотно-основным свойствам и, следовательно, не могут не отражать самых тонких физико-химических изменений.

Статья посвящается светлой памяти известных российских минералогов Анатолия Федоровича Кунца и Бориса Андреевича Осташенко.

1. *Архангельская В. В.* Региональные тектонические критерии поисков месторождений редких элементов // Разведка и охрана недр. — 1982. — № 11. — С. 6–11.
2. *Балицкий В. С., Самойлович М. И., Цинобер Л. И.* Некоторые особенности изоморфизма германия в кристаллах кварца // Геохимия. — 1969. — № 4. — С. 421–424.
3. *Бершов Л. В., Гинзбург А. И.* Магнитная спектроскопия при геологоразведочных работах // Разведка и охрана недр. — 1982. — № 11. — С. 11–18.
4. *Булдаков И. В.* О происхождении полосчатых кварц-гюбнеритовых жил месторождения "Западное" в Центральном Казахстане // Минералогия и геохимия. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. — Вып. 1. — С. 95–106.
5. *Григорьев Н. А.* Необычный минеральный баланс бериллия в флюорит-гидромусковитовой коре выветривания. Боёвское месторождение. Урал // Геохимия. — 1997. — № 10. — С. 1066–1069.
6. *Думлер Ф. Л.* Вертикальная геохимическая зональность грейзеновых месторождений // Геология руд месторождений. — 1976. — № 6. — С. 34–43.
7. *Зарайский Г. П., Асюк А. М., Чевычелов В. Ю., Зельтман Р.* Геохимические критерии прогноза редкометалльного оруденения, связанного с гранит-лейкогранитовой магматической формацией по геологическим и экспериментальным данным // Геологическая служба и минерально-сырьевая база на пороге XXI века. — СПб., 2000. — Т. 3. — С. 16–17.

8. Иванов В. В., Белевитин В. В., Борисенко Л. Ф. и др. Средние содержания элементов-примесей в минералах. — М.: Недра, 1973. — С. 23–34.
9. Корчемалин В. А., Куценко В. И., Панов Б. С., Шрён В. К распределению германия в кварцах Донецкого бассейна и Рудных гор (ГДР) // Геохимия. — 1978. — № 7. — С. 1084–1088.
10. Куплетский Б. М. Гранитные интрузии Восточного склона Среднего Урала и их редкометалльное оруденение // Тр. Ин-та геол. наук. — 1971. — Вып. 218. — С. 1–69.
11. Куприянова И. И., Миловидова Н. Д., Рябцев В. В., Шпанов Е. П. Германиевые и алюминиевые центры в кварце редкометалльных месторождений // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1989. — № 6. — С. 94–102.
12. Лунашко Т. Н., Шурица Т. Н., Силаев В. И. и др. Распределение спектроскопически активных центров во флюорите редкометалльных месторождений как отражение эволюции процессов рудообразования // Минерал. журн. — 2007. — 29, № 3. — С. 82–92.
13. Лунашко Т. Н., Шурица Т. Н., Силаев В. И. и др. Спектроскопические свойства флюорита как критерий металлогенической типизации редкометалльных месторождений // Щелочной магматизм Земли и его рудоносность: Материалы Междунар. (стран СНГ) совещ. — Киев, 2007. — С. 153–159.
14. Лютюев В. П., Виноградова Н. П. Структурные дефекты кварца в задачах выделения и корреляции архейских метаморфических комплексов по разрезу Кольской сверхглубокой скважины // Докл. РАН. — 2005. — 400, № 5. — С. 671–674.
15. Миловидова Н. Д., Михайлов А. Г., Степаненко Н. И., Фельдман Л. Г. Концентрация Ge- и Al-центров в блоковом кварце редкометалльных пегматитов как показатель их рудоносности // Минерал. журн. — 1984. — 6, № 4. — С. 26–32.
16. Моисеев Б. М. Природные радиационные процессы в минералах. — М.: Недра, 1985. — 174 с.
17. Онтюев Д. О., Корсакова Н. В. Висмут- и серебросодержащие галениты Джидинского рудного поля (Западное Забайкалье) // Докл. АН СССР. — 1967. — 174, № 1. — С. 201–204.
18. Павлишин В. И., Мазыкин В. В., Матяш И. В., Швец Д. И. Тенденция изменения содержания структурной примеси алюминия в зернистых агрегатах кварца // Геохимия. — 1979. — № 8. — С. 1159–1165.
19. Паталаха Г. Б., Париков Ю. С. Формы вхождения серебра в сульфиды свинцово-цинковых месторождений Центрального Казахстана // Минералогия и геохимия Центрального Казахстана и Алтая. — Алма-Ата: Наука, 1971. — С. 111–118.
20. Раков Л. Т. Генетическое и поисковое значение структурных дефектов в кварце месторождений полезных ископаемых. Минеральное сырье. — М.: ВИМС, 1977. — № 1. — С. 74–84.
21. Раков Л. Т., Миловидова Н. Д., Моисеев Б. М. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. — М.: ВИМС, 1991. — 16 с.
22. Рундквист Д. В. Некоторые особенности морфологии и строения кварц-вольфрамитовых жил Среднего Урала // Геология руд. месторождений. — 1961. — № 1. — С. 69–79.
23. Савва Н. Е., Волков А. В., Сидоров А. А. Термальный метаморфизм Au-Ag руд месторождения Нявленга (Северо-Восток России) // Докл. РАН. — 2007. — 413, № 5. — С. 655–660.
24. Силаев В. И., Хазов А. Ф. Боёвское редкометалльное месторождение: физико-химические свойства горных пород и руд как критерий их происхождения // Геология и полезные ископаемые Западного Урала: Материалы регион. науч.-практ. конф. — Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2007.
25. Солодов Н. А., Балашов Л. С., Кременицкий А. А. Геохимия лития, рубидия и цезия. — М.: Недра, 1980. — 233 с.
26. Ставров О. Д., Моисеев Б. М., Раков Л. Т. Исследование зависимости между концентрацией алюминиевых центров и содержанием в природных кварцах щелочных элементов // Геохимия. — 1978. — № 3. — С. 333–339.
27. Сырицо Л. Ф. Изучение распределения редкометалльного оруденения методом математической статистики // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1963. — 92, № 4. — С. 434–444.
28. Трошин Ю. П. Зональное распределение летучих компонентов в апикальных частях гранитоидных интрузивов и зональность оруденения (на примере центральной части Восточного Забайкалья) // Геология руд. месторождений. — 1976. — № 4. — С. 11–21.
29. Ферштатер Г. Б. Структурно-формационная зональность Урала и магматизм // Геотектоника. — 1992. — № 6. — С. 3–17.
30. Ферштатер Г. Б., Беа Ф., Бородин Н. С. и др. Надсубдукционные анатектические гранитоиды Урала // Геология и геофизика. — 2002. — 43, № 1. — С. 42–56.
31. Шпанов Е. П., Куприянова И. И., Заболотная Н. П., Шацкая В. Т. Мусковит-флюорит-берилловый тип // Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия. — М.: Недра, 1975. — С. 103–112.
32. Щербакowa М. Я., Сотников В. И., Проскуряков А. А. и др. Об использовании спектров ЭПР кварца при оценке рудоносности (на примере золоторудной и медно-молибденовой минерализации) // Геология руд. месторождений. — 1976. — № 5. — С. 63–69.
33. Lutoev V. P. Application of the ESR method in geological correlation problems // Appl. Magn. Reson. — 2005. — 28, No 3–4. — P. 311–330.

*РЕЗЮМЕ.* Досліджені спектри ЕПР найважливіших домішкових і вакансійних центрів у кварці гірських порід і руд еталонного для активних континентальних околиць рідкіснометалевого жильно-грейзенового родовища. Встановлено, що склад і кількість іонів, що заміщають кремній, характер розподілу в кварці структурних домішок є чутливим індикатором умов мінералоутворення.

*SUMMARY.* The paper deals with EPR-spectra of the most important addition and vacancy centres in quartz of mountain rocks and ores of rare-metal vein-greisen deposit being standard for active continental vicinities. It has been established that the composition and number of ions which substitute silicon, the character of distribution of structure additions in quartz is a sensitive indicator of mineral formation conditions.