

УДК 549.283:543.429.22(575)

ЭПР-ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАРЦА ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МУРУНТАУ (УЗБЕКИСТАН)

Л. Дерский

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н. П. Семеновко НАНУ,
просп. акад. Палладина, 34, 03680 г. Киев, Украина
E-mail: cuba@igmof.gov.ua*

Методом ЭПР изучено кварц золоторудного месторождения Мурунтау в Узбекистане. На примере этого месторождения приведено сравнительную характеристику ЭПР-центров $Al-O^-$ в золотоносном кварце. Количество и набор парамагнитных центров в кварце отражают условия его образования и геологическую историю месторождения. Количество захваченного кварцем золота зависит, в первую очередь, от степени дефектности кристаллов. Концентрация $Al-O^-$ -центров зависит и от гетеровалентного замещения $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$.

Ключевые слова: кварц, кварцевая жила, ЭПР, E_1' -центр, парамагнитный $Al-O^-$ -центр, Мурунтау, Узбекистан.

Жильный кварц распространен и присутствует во многих рудных и безрудных месторождениях. Этот минерал составляет основную массу рудных тел многих золоторудных месторождений. Для полного анализа месторождения очень важно знать особенности состава, структуру и другие физико-химические условия развития как жильного кварца, так и рудного компонента. Работы по поиску рудных и безрудных кварцевых жил и других полезных ископаемых методом ЭПР актуальны по сей день [9, 10].

Месторождение Мурунтау, одно из самых крупных на территории бывшего СССР, расположено на западе Узбекистана, в пределах Навоийской области. Эксплуатация месторождения началась в 1976 г. карьером и продолжается до сих пор. Расположено месторождение в филлитовидных сланцах и песчаниках беспанской свиты PR_3 . Верхние уровни месторождения сложены карбонатными породами девонского возраста и могут быть экраном для золотого оруденения. По данным бурения сверхглубокой скважины оруденение прослеживается на глубину 4–5 км. Золоторудное месторождение Мурунтау хорошо описано в литературе [2]. На рис. 1 представлена схема размещения золотого оруденения месторождения. На нём широко распространены раннерудные флогопит-калишпат-кварцевые метасоматиты, которые составляют 80 %. Всё остальное – это альбит-(хлорит)-кварцевые эйситы, серицит-карбонат-пирит-кварцевые березиты и аргиллизиты. Большая часть промышленного оруденения сосредоточена в зоне флогопит-калишпат-кварцевых метасоматитов. Главной продуктивной ассоциацией месторождения является золото-шеелит-кварцевая. Соответственно, в контуре метасоматитов совмещены геохимические поля золота ($\ll 0,1$ г/т) и вольфрама ($> 0,003$ %), обнаружено также аномальное поле U, Th, K.

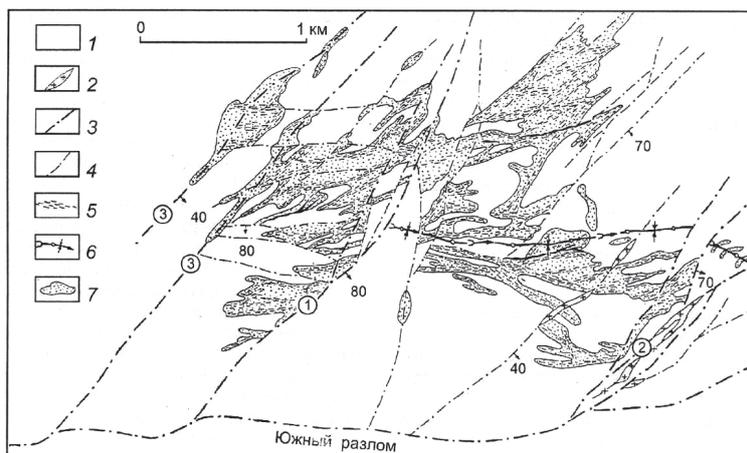


Рис. 1. Схема размещения золотого оруденения месторождения Мурунтау:

1 – песчанико-сланцевые, в отдельных пачках – углеродсодержащие породы палеозоя; 2 – дорудные дайки гранодиорит-порфиров, сиенито-диоритовых и диоритовых порфиров верхнего палеозоя; 3 – рудоконтролирующие разломы и зоны расланцевания (цифры в кружках: 1 – Северо-Восточный, 2 – Восточный, 3 – Западный); 4 – прочие разрывные нарушения; 5 – основные рудовмещающие зоны расланцевания; 6 – килевая зона пологой синклинали и направление ее погружения; 7 – тела прожилково-вкрапленных руд золота.

Наибольшее количество золота (> 10 г/т) приурочено к стержневым кварцевым жилам, которые имеют линзовидное строение и протяженность до 250 м при средней 100–120 м. Мощность жил колеблется в пределах первых метров. Они входят в состав кварцево-жильной зоны. Продуктивный золото-шеелит-кварцевый комплекс наиболее распространён в центральной части месторождения. Время формирования продуктивного этапа рудоотложения — 286:12 млн лет.

Основные продуктивные минеральные ассоциации развиты в крупнообъемных телах со штокверковым и метасоматическим оруденением и в крутопадающих стержневых жилах, отличающихся повышенным содержанием золота. Бедную золоторудную минерализацию выявлено в пологих кварцевых жилах. Их локальную повышенную золотосодержательность связывают с наложением продуктивных ассоциаций [2]. Руды месторождения Мурунтау сформированы стандартным рядом парагенезисов: Au–W, Au–As, Au–Te, Au–Ag, Au–Sb, Au–Hg. Новые микроминералогические исследования золотых руд дали возможность установить, что золото и серебро тесно связаны с Te, Bi, As, Se, Sb, W и Mo. Содержание Te и Se в богатых рудах (Au – более 2 частей на миллион) составляет в среднем 29,6 и 34,2 частей на миллион и сопоставимо с концентрацией этих элементов в эпитермальных золотосеребряных месторождениях [2].

Для исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) использовано коллекцию кварца месторождения Мурунтау, который приурочен к стержневым кварцевым жилам. Коллекция состояла из двух кварцевых жил – золотоносной и безрудной. Навески для исследования готовили выпиливанием визуально выбранных участков кварца с дальнейшим их дроблением и проверкой частоты отбора. Золотоносная кварцевая жила сложена молочно-белым слегка трещиноватым кварцем с видимыми вкраплениями самородного золота. Образцы такого кварца (19 штук) принадлежат к

первой группе. Вторая группа состояла из 12 образцов белого кварца, который содержит включения вмещающих пород и редкие включения пирита и арсенопирита, золота в нём нет.

Коллекцию исследовали на стандартном ЭПР-спектрометре РЭ-1306 в трехсантиметровом диапазоне с рабочей частотой 9,4 ГГц. ЭПР-изучение кварца проводили в стандартном режиме записи E_1' -центров ($P = 0,2$ мВт, $f_m = 100$ кГц, $H_m = 0,2 \cdot 10^{-4}$ Тл). Масса монофракции кварца ($-0,07$ мм) составляла 30 мг. Интенсивность сигналов ЭПР $Al-O^-$ -центров нормировали на интенсивность сигнала ЭПР от эталона. В качестве внутреннего эталона использовано примесь Mn^{2+} в кристалле MgO . Для контроля чистоты кварца использовали рентгеноструктурный анализ.

Вначале спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре (300 К). В образцах кварца зафиксировано парамагнитный E_1' -центр. Он относится к собственным радиационным дефектам и образовывается под действием естественного облучения в процессе роста кварца. Этот центр представляет собой вакансию кислорода в кремнекислородном тетраэдре с ионом-компенсатором, он хорошо изучен и описан в научной литературе [4].

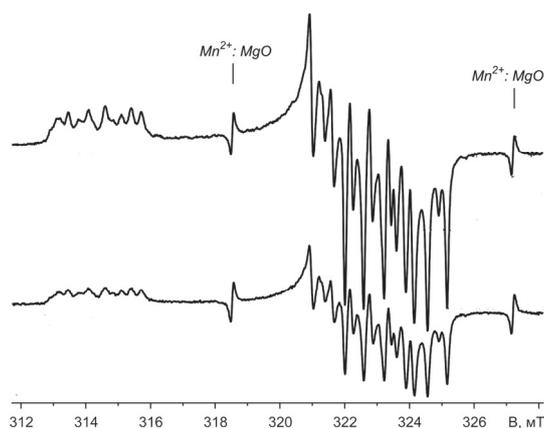
Количество парамагнитных центров в рудном и безрудном кварце различно. В образцах без золота количество E_1' -центра в условных единицах было минимальным – от 0,10 до 0,24 условной единицы. В золотосодержащем кварце оно намного больше – 0,33 до 0,40 условной единицы. То есть, кварц второй группы менее дефектен.

В некоторых образцах первой группы на спектрах ЭПР зарегистрировано ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} , которые являются в кварце минеральными примесями. Отметим, что эти ионы можно легко удалить с помощью кислоты (H_2SO_4). Они могут быть в составе минеральных примесей породы – карбонатов, а также механических – в форме оксидов и гидроксидов железа. Рентгеноструктурный анализ образцов кварца, в которых фиксировали спектры ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} , не выявил структурных примесей или других минералов. Можно сделать вывод, что количество этих примесей очень мало на уровне чувствительности ЭПР.

Далее сигналы ЭПР в кварце регистрировали при температуре жидкого азота (77 К). Исследование количества (интенсивности) парамагнитного центра $Al-O^-$ выполняли по стандартной методике. Содержание центров определяли с помощью внутреннего эталона. В кварце примесь алюминия может быть в междоузлиях и включениях, а также в структурном положении (при изоморфном замещении ионов кремния). В работе [3] описано корреляцию между температурой образования минерала и содержанием примеси алюминия, находящейся в структурной форме. Парамагнитный $Al-O^-$ -центр связан с изоморфным замещением $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ [11]. Многие авторы отмечают, что главные структурные примеси в кварце – это Al, Ti, Ge, Li, Na [6]. Они содержатся в различных природных разновидностях кварца, а атомный радиус Al, Ti, Ge сравним с атомным радиусом Si.

Также наличие структурных примесей в кварце связывают с изменением параметров его элементарной ячейки и с температурой полиморфного превращения [8]. Под действием природного облучения один из ионов кислорода примесного AlO_4 -тетраэдра теряет один электрон, при этом образуется парамагнитный $Al-O^-$ -центр. Параметры этого парамагнитного центра хорошо изучены.

На рис. 2 представлено спектры $Al-O^-$ -центров, наиболее характерные для изученных образцов.

Рис. 2. Вид спектра Al-O^- -центра в кварце.

Верхняя кривая – характерный спектр для образцов первой группы, нижняя – для второй.

Известно, что наличие и количество Al-O^- -центров, которые образуются при кристаллизации кварца, – это индикатор температуры среды, скорости роста, давления и состава окружающей среды [1].

Количество парамагнитного Al-O^- -центра в образцах первой группы заметно отличается в несколько раз. Вид спектра ЭПР отвечает обычному сигналу ЭПР с хорошей кристаллической структурой. На спектрах ЭПР второй группы сигналы Al-O^- -центра слабы, можно констатировать, что их концентрация очень мала. Интенсивность сигналов ЭПР Al-O^- -центра в образцах первой группы находилась в пределах от 0,60 до 0,86 условной единицы, а во второй – от 0,1 до 2,4. В некоторых образцах безрудного кварца сигнал ЭПР Al-O^- -центра отсутствует.

Экспериментальные данные о зависимости содержания Al от скорости роста природных кристаллов кварца неоднозначны [4–7, 9, 10]. Можно предположить, что во время образования Al-O^- -центра кварц захватил посторонние примеси и включения. В этот период он мог захватить как ионы золота Au^+ , так и самородное золото, после чего оно переносилось и откладывалось в виде золотоносной минерализации.

Таким образом, количество (интенсивность) парамагнитных центров в кварце – это генетическая принадлежность изучаемого кварца, его геологическая история. На примере месторождения Мурунтау с помощью ЭПР сделано попытку разбраковки рудных и безрудных жил. Для жильного кварца участков с золотоносной минерализацией характерны парамагнитные центры Al-O^- и E'_1 . Изученную зависимость можно использовать при прогнозно-оценочной разбраковке рудных тел месторождения. Зная модель центров, с помощью метода ЭПР возможно получить сведения о температурных изменениях, радиационной обстановке минерала. Измерение содержания изоморфных примесей можно использовать для экспрессной оценки качества кварца.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балицкий В. С. О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия / В. С. Балицкий, М. Н. Самойлович, А. И. Новожилов // Минерал. сб. – 1966. – № 20, вып. 3. – С. 430–433.

2. Золоторудное месторождение Мурунтау / [Под. ред. Т. Ш. Шаякубова]. – Ташкент, 1998. – 540 с.
3. Комов И. П. Радиационная минералогия / И. П. Комов. – М. : Энергоиздат, 1982. – 174 с.
4. Моисеев Б. М. Природные радиационные процессы в минералах / Б. М. Моисеев. – М. : Недра, 1985. – 174 с.
5. Об образовании самородного золота в кварце по данным ЭПР / И. В. Матяш, А. Б. Брик, В. И. Монахов, Л. С. Дерский // Геохимия. – 1982. – № 7. – С. 1048–1051.
6. Радиоспектроскопия кварца / И. В. Матяш, А. Б. Брик, А. П. Заяц, В. В. Мазыкин. – Киев : Наук. думка, 1987. – 168 с.
7. Солнцев В. П. Центры меди и никеля в α -кварце / В. П. Солнцев, Р. И. Машковцев, М. Я. Щербакова // Физика тв. тела. – 1974. – Т.16, № 6. – С. 1824–1829.
8. Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методика и результаты исследований / С. К. Филатов. – Л. : Недра, 1990. – 211 с.
9. ЭПР радикала CN_2 в кварце ртутных месторождений Закарпатья / И. В. Матяш, А. Б. Брик, С. А. Галий [и др.] // Геохимия. – 1983. – № 6. – С. 916–919.
10. ЭПР-характеристики кварца золоторудной минерализации железисто-кремнистых пород юга Украины / И. В. Матяш, А. Б. Брик, А. Л. Лариков [и др.] // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1989. – № 11. – С. 21–24.
11. EPR of a hydrogen/double-lithium centre in α -quartz / N. S. Lees, C. J. Walsby, J. A. S. Williams [et al.] // Phys. Chem. Minerals. – 2003. – N 30. – P. 131–141.

Стаття: надійшла до редакції 31.07.2015

прийнята до друку 23.10.2015

ЕПР-ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАРЦУ ЗОЛОТОРУДНОГО РОДОВИЩА МУРУНТАУ (УЗБЕКИСТАН)

Л. Дерський

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка
НАН України, просп. акад. Палладіна, 34, 03680 м. Київ-142, Україна
E-mail: cuba@igmof.gov.ua*

Методом ЕПР вивчено кварц золоторудного родовища Мурунтау в Узбекистані. На прикладі цього родовища наведено порівняльну характеристику ЕПР-центрів Al-O^- у золотоносному кварці. Кількість і набір парамагнітних центрів у кварці відображають умови його утворення та геологічну історію родовища. Кількість захопленого кварцом золота залежить, передусім, від ступеня дефектності кристалів. Концентрація Al-O^- -центрів залежить і від гетеровалентного заміщення $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$.

Ключові слова: кварц, кварцова жила, ЕПР, E_1' -центр, парамагнітний Al-O^- -центр, Мурунтау, Узбекистан.

EPR-CHARACTERISTICS OF QUARTZ FROM GOLD DEPOSIT MURUNTAU (UZBEKISTAN)

L. Derskyi

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34a, Acad. Palladin Av., 03180 Kyiv-142, Ukraine
E-mail: cuba@igmof.gov.ua*

We studied quartz from gold deposit Muruntau in Uzbekistan by the method of electron paramagnetic resonance (EPR). The deposit began to exploit in 1976 by a pit and is still ongoing. The deposit is located in phyllite-like shales and sandstones of the Upper Proterozoic. Mineralization has been traced to the depth of 4–5 km.

Most industrial mineralization is in a zone of phlogopite-orthoclase-quartz metasomatites. The main productive association is gold-scheelite-quartz. Geochemical fields of gold ($\ll 0.1$ g/t) and tungsten (> 0.003 %) are combined in the circuit of metasomatites, as well as the abnormal field of U, Th and K. The highest content of gold (> 10 g/t) is confined to the rachidal quartz veins, which have a lenticular structure, the length up to 250 m (medium – 100–120 m), the capacity is a few meters.

We studied two varieties of quartz: 1) milky white fractured quartz with visible inclusions of gold (19 samples) and 2) white quartz with inclusions of host rocks, pyrite and arsenopyrite, without gold (12 samples).

First, the EPR-spectra were recorded at room temperature (300 K). Paramagnetic E_1' -centre has been fixed in the quartz samples; it belongs to its own radiation defects and is formed under the influence of natural radiation during the growth of quartz. The results showed that in the gold-bearing quartz the number of E_1' -centres is from 0.33 to 0.40 conventional unit, while in ore-free quartz it is from 0.10 to 0.24 conventional unit, i.e., the quartz of the second group is less defective.

Further, we recorded the EPR-signals at the temperature of liquid nitrogen (77 K). We studied the presence of $Al-O^-$ -paramagnetic centre in quartz. It is known that the presence and amount of $Al-O^-$ -centre in mineral is an indicator of temperature, growth rate, pressure and composition of the environment. It turned out that the intensity of the EPR-signals of the centre in the samples of the first group is in the range of 0.60–0.86 conventional unit, and the second – 0.1–2.4 conventional unit. In addition, the appearance of the EPR-spectrum in the first group samples corresponds to the usual EPR-signal with good crystal structure. We can assume that during the formation of $Al-O^-$ -centre quartz captured impurities and inclusions, in particular, he could capture as gold ions Au^+ , and native gold.

Thus, the amount (intensity) of paramagnetic centres in quartz is a genetic affiliation of the studied quartz, its geological history. We proved on the example of the Muruntau-deposit using EPR the ability to distinguish ore and non-ore quartz.

Key words: quartz, quartz vein, electron paramagnetic resonance, E_1' -centre, paramagnetic $Al-O^-$ -centre, Muruntau, Uzbekistan.